UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE AIX-MARSEILLE III

N° attribué par la bibliothèque : 2007AIX30013

SPECIATION DU CADMIUM, DU PLOMB ET DU ZINC DANS LES POUSSIERES D'EMISSIONS ATMOSPHERIQUES D'ORIGINE SIDERURGIQUE

Approche de l'impact toxicologique des poussières.

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ Paul CÉZANNE

Faculté des Sciences et Techniques

Discipline : Géosciences de l'Environnement

Présentée et soutenue publiquement par

Magali Sammut

Le 31 mai 2007

Directeur de thèse : Mr. Y. NOACK

JURY

P. FLAMENT	Maître de conférence (Univ. du Littoral et de la Côte d'Opale)	Rapporteur
J. L. HAZEMANN	Chargé de Recherche (CNRS)	Rapporteur
B. GOUGET	Chargée de Recherche (CEA)	Examinateur
C. BREMARD	Directeur de recherche (CNRS)	Examinateur
J. ROSE	Directeur de Recherche (CNRS)	Examinateur
E. FIANI	Ingénieur (ADEME)	Invité
M. DEPOUX	Ingénieur (ARCELOR)	Invité
Y. NOACK	Directeur de recherche (CNRS)	Directeur de thèse

ANNÉE : 2007

A ma famille,

A mon fils et mon mari.

Remerciements

Ce travail de doctorat a été réalisé au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement (CEREGE) à Aix en Provence. Il a par ailleurs bénéficié du soutien financier de l'ADEME et d'ARCELOR.

Aussi, je voudrais exprimer mon immense gratitude à tous ceux qui ont d'une manière ou d'une autre contribué à l'élaboration de ces travaux et qui ont su m'apporter leur soutien.

Tout d'abord, un grand merci à ARCELOR MÉDITERRANÉE qui m'a permis d'effectuer cette thèse tant d'un point de vue financier que matériel et de bénéficier d'une grande liberté de travail. Merci en particulier à Mr Alain Ziebel, Mr Michel Depoux et Mr Joël Leroy pour votre disponibilité, votre gentillesse, votre très large ouverture d'esprit et pour la confiance que vous m'avez accordée lors de ce travail. Je me réjouis de voir tous les efforts qui ont été fournis par ARCELOR afin de favoriser les échanges entre la recherche et l'industrie.

Merci à L'ADEME, qui a vocation à aider la recherche dans le domaine de l'Environnement et de la Maîtrise de l'énergie, en particulier Emmanuel Fiani pour m'avoir suivi pendant ces trois ans.

Merci également à SECHAUD ENVIRONNEMENT de nous avoir fourni les nombreux échantillons nécessaires à notre étude.

Yves, je vous remercie chaleureusement pour votre disponibilité, pour m'avoir fait confiance et m'avoir permis en toute liberté d'orienter mon étude comme je le souhaitais.

Jérôme, un immense merci ne suffirait pas à exprimer toute ma gratitude à ton égard. Merci pour ta disponibilité, ta patience, ta gentillesse. Merci pour tes idées lumineuses, de m'avoir écouté pendant les moments de doutes, et d'avoir permis de mettre mon travail un peu plus en valeur (même si ce n'est pas encore gagné!). Je garde en mémoire (presque) toutes tes explications sur la méthode EXAFS et les nombreux fous rires qui font partie des meilleurs moments de cette thèse.

Enfin, je remercie les membres de mon jury que je n'ai pas cités, Pascal Flament, Claude Brémard, Barbara Gouget, qui ont bien voulu s'intéresser à mon travail de thèse et y porter une attention particulière.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont permis d'effectuer l'étude toxicologique. Je pense à Mr Yves Jammes, Mr Alain Botta et Mr Philippe Gallice, merci pour votre disponibilité, votre gentillesse et vos très bons conseils. Je suis également très reconnaissante envers les personnes sans qui cette étude n'aurait pas été possible, telles que Fabienne Brégeon, Laetitia Decôme, Wei Liu, et Florence Chaspoul, Alain Véron.

Les analyses par la spectroscopie d'absorption des rayons X sont associées à l'immense compétence d'Olivier Proux (of ESRF) et de Jean-Louis Hazemann. Merci de m'avoir transmis quelques-unes de vos connaissances sur l'EXAFS, pour les moments de fous rires, les blagues à deux francs, et les nuits blanches au Synchrotron.

Merci à Jean-Yves Bottero pour vos conseils, votre aide, votre disponibilité, pour m'avoir permis de travailler avec les membres de l'équipe Interface et m'avoir intégrer aux super repas de l'équipe. Cette collaboration a enrichi de manière significative mon travail.

Un grand merci également à Daniel Nahon pour votre très grande gentillesse, vos nombreux conseils et votre attention qui m'a beaucoup touchée.

Les 270 kg de chocolats, les 124 paquets de thés, les très nombreux fous rires et les moments de complicité avec mes deux cop's de thèse préférées ont permis de palier aux instants de doutes et d'hypoglycémie (récurrents au cours d'une thèse): Mélanie, la blonde, merci pour les super moments passés et tes expressions de blonde qui nous ont bien fait rire, (je ne t'en veux pas, j'ai les mêmes !!!). Perrine, merci pour toutes tes attentions (cuisinières en particulier !), merci pour ta présence, ton réconfort, tes conseils et tes supers idées pour bien préparer un mariage et une vie d'enterrement de jeune fille. Ces trois années n'auraient pas été si agréables sans vous, et je reste nostalgique de ces moments passés en votre compagnie.

Spécial dédicace pour mes co-bureaux qui se sont succédés pendant ces trois ans ; Martine, merci pour nos nombreuses discussions qui m'ont souvent beaucoup aidée ; Laurent, merci pour ton humour et ton attention ; Sarah, même si la période de cohabitation a été courte, c'était un moment super sympa. Enfin, une pensée particulière pour mes deux derniers co-bureaux, Benoît et Julien qui ont dû (surtout Julien) me supporter pendant la dure période de rédaction, merci de ne pas avoir craqué pendant que je chantais « don't go » à tout va, de m'avoir toujours rassuré sur la qualité de mes tableaux et illustrations diverses, et d'avoir fourni le chocolat, quand celui du bureau des filles ne suffisait plus !!!! Je suis désolée, mais même sous la torture, il m'est impossible de désigner « mon co-bureau » préféré, chacun d'entre vous étant unique et m'ayant apporté des choses différentes ; je suis heureuse d'avoir partager ce bureau avec vous.

Bernard Simonel, merci de m'avoir toujours soutenue et de m'avoir portée jusque là.

Je remercie du fond du cœur ma famille, en particulier mes parents de m'avoir toujours soutenu et épaulé pendant toute la durée de mes études.

Enfin, Jean-Christophe, je te remercie pour ton soutien, ta patience et ton amour.

INTRODUCTION GENERALE

1 Contexte de l'étude

Les particules en suspension ou les matières particulaires sont des polluants atmosphériques importants dont les principales sources anthropiques sont l'utilisation de gazole (diesel) et d'essence des véhicules et les activités industrielles (construction, secteur minier, sidérurgie, chimique…). Lors de leur émission dans l'atmosphère, les particules peuvent véhiculer de nombreuses substances toxiques tels que des métaux lourds, des métalloïdes ou des composés organiques.

Parmi les métaux lourds, le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le nickel (Ni), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le zinc (Zn) et l'arsenic (As) sont particulièrement considérés dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'air *(1)*. Au niveau européen, des dispositions ont été prises afin d'élargir leur surveillance et de réduire leurs concentrations. (Directive 2004/107/CE ; Directive 1999/30/CE). Néanmoins, actuellement, les normes réglementaires à l'émission concernent des quantités globales de polluants. Or il a été clairement démontré, en particulier pour les métaux, que ce sont les formes chimiques, c'est-à-dire la spéciation d'un élément, qui gouvernent ses propriétés toxicologiques, son devenir ainsi que ses modes de transfert dans l'environnement *(2)*. Il devient donc nécessaire, en vue de l'évaluation de l'impact environnemental et sanitaire des émissions, d'obtenir une caractérisation fine des espèces métalliques émises par les principaux émetteurs, en particulier industriels. Ce besoin de caractérisation est implicitement pris en compte dans le cadre des ambiances professionnelles, puisque par exemple, il existe une VLE (Valeur Limite d'Exposition) pour l'hydrogène arsénié et pas pour les autres composés de l'arsenic, des VME (Valeur Moyenne d'Exposition) différentes pour le tétraéthyle et le tétraméthyle de plomb, et une VLE pour l'oxyde de cadmium *(3)*. Ce travail s'inscrit donc en vue des futures normes réglementaires qui prendront en compte, en plus de la concentration totale d'un élément, sa spéciation.

Sur le plan toxicologique, l'importance des formes chimiques, et donc la spéciation d'un métal a été mise en évidence depuis longtemps. Par exemple, on peut rappeler que les formes organométalliques du mercure sont beaucoup plus toxiques que les formes inorganiques, alors qu'au contraire ce sont les formes inorganiques de l'arsenic qui sont bien plus nocives que les formes organiques qui ne sont pas métabolisées par l'organisme *(4)*. De même, la solubilité peut jouer un rôle dans la toxicité des métaux ; en effet, le sulfate de zinc présente une toxicité

avérée sur les cellules *(5,6)* et certaines formes du cadmium sont plus solubles dans le liquide pulmonaire que dans l'eau *(7)*. En ce qui concerne les écosystèmes et notamment les végétaux, la situation est similaire. La toxicité d'un métal dépend beaucoup de sa spéciation et des caractéristiques du sol (pH, concentration en matière organique).

Chez l'Homme, l'intensité des mécanismes physiopathologiques consécutifs à l'inhalation de poussières est étroitement liée : (i) aux interactions physicochimiques qui existent entre les différents constituants organiques et inorganiques des aérosols, (ii) aux fractions physiquement ou biologiquement disponibles, qui conditionnement la toxicocinétique et la toxicodynamique des différents éléments chimiques et (iii) à la variabilité interindividuelle ainsi qu'à l'état général de l'individu : âge, pathologies respiratoires déclarées…*(8)*.

Dans cette optique, il est donc indispensable que toute étude d'une altération potentielle des fonctions respiratoires causée par l'inhalation d'une charge particulaire atmosphérique soit accompagnée de la détermination des caractéristiques physicochimiques de celles-ci (granulométrie, composition chimique, spéciation des éléments potentiellement toxiques…).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux émetteurs de deux filières du procédé de fabrication de l'acier :

- *la filière intégrée.*
- *la filière électrique.*

Dans la filière intégrée, nous avons étudié les deux ateliers les plus émetteurs du complexe sidérurgique, c'est-à-dire, l'atelier d'agglomération (où le minerai de fer est aggloméré) et le convertisseur à oxygène (où la fonte est convertie en acier). Ces deux ateliers représentent plus de la moitié des émissions atmosphériques du site, et sont les principaux émetteurs de métaux lourds (Cd, Zn, Pb…). La filière électrique ne comporte qu'un seul atelier de fabrication, l'aciérie proprement dite, car ce procédé ne nécessite pas de préparation de la matière première.

Nous avons étudié les principaux métaux dont la concentration à l'émission est réglementée, mais nous nous sommes particulièrement penchés sur le cadmium (Cd), le zinc (Zn) et le plomb (Pb) en raison d'une part de leur forte concentration dans les poussières sidérurgiques émises et d'autre part de leur toxicité avérée *(5,7,9-13)*. Ce sont principalement les travaux sur ces trois métaux que nous présenterons ici.

2 Objectifs de l'étude

Le sujet de cette étude concerne dans une première partie, **la détermination de la spéciation des métaux (Pb, Zn, Cd) dans les rejets atmosphériques des principaux émetteurs de l'industrie sidérurgique (atelier d'agglomération et convertisseur à oxygène pour la filière intégrée et l'aciérie pour la filière électrique).** Ceci, afin de disposer des éléments nécessaires à l'évaluation de l'impact environnemental et sanitaire des émissions atmosphériques et notamment aux études de risque. Cette étude géochimique permettra de déterminer le caractère plus ou moins toxique d'une émission en fonction de la spéciation des métaux qu'elle contient, en vue de l'adaptation des systèmes de filtration spécifique à un type de fumées.

Dans la seconde partie de ce travail, nous nous intéressons à **l'étude préliminaire de l'éventuelle toxicité des poussières sidérurgiques émises par l'atelier d'agglomération.** Cette étude s'articulera en deux axes :

- un travail sur la cytotoxicologie des particules (*in vitro*)
- un travail sur la réponse inflammatoire de rats (*in vivo*) après l'instillation intratrachéale de poussières sidérurgiques.

Cette étude permettra d'autre part de vérifier si la spéciation des métaux joue un rôle dans la (non) toxicité des poussières.

Cette seconde partie est une introduction à une future étude toxicologique plus complète et plus approfondie et représente seulement un premier travail d'approche de la toxicité des particules sans entrer dans les mécanismes complexes de toxicité mis en jeu.

La méthodologie de ce travail s'articule en deux parties (Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-1):

- *Une partie géochimique* mettant en évidence la caractérisation du matériel sidérurgique (matières premières, poussières et produit fini) et la détermination de la spéciation du Cd, Zn et Pb (poussières) par des techniques physico-chimiques telles que la diffraction aux rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la minéralisation chimique, les extractions séquentielles, l'analyse par ICP-AES, la spectroscopie (Micro fluorescence X et EXAFS).

- *Une partie toxicologique* afin de rechercher un éventuel impact toxicologique des poussières émises par l'atelier d'agglomération (cytotoxicité observée par le test WST-1 et observation de la réponse inflammatoire du poumon par comptage des macrophages alvéolaires et par analyse histologique).

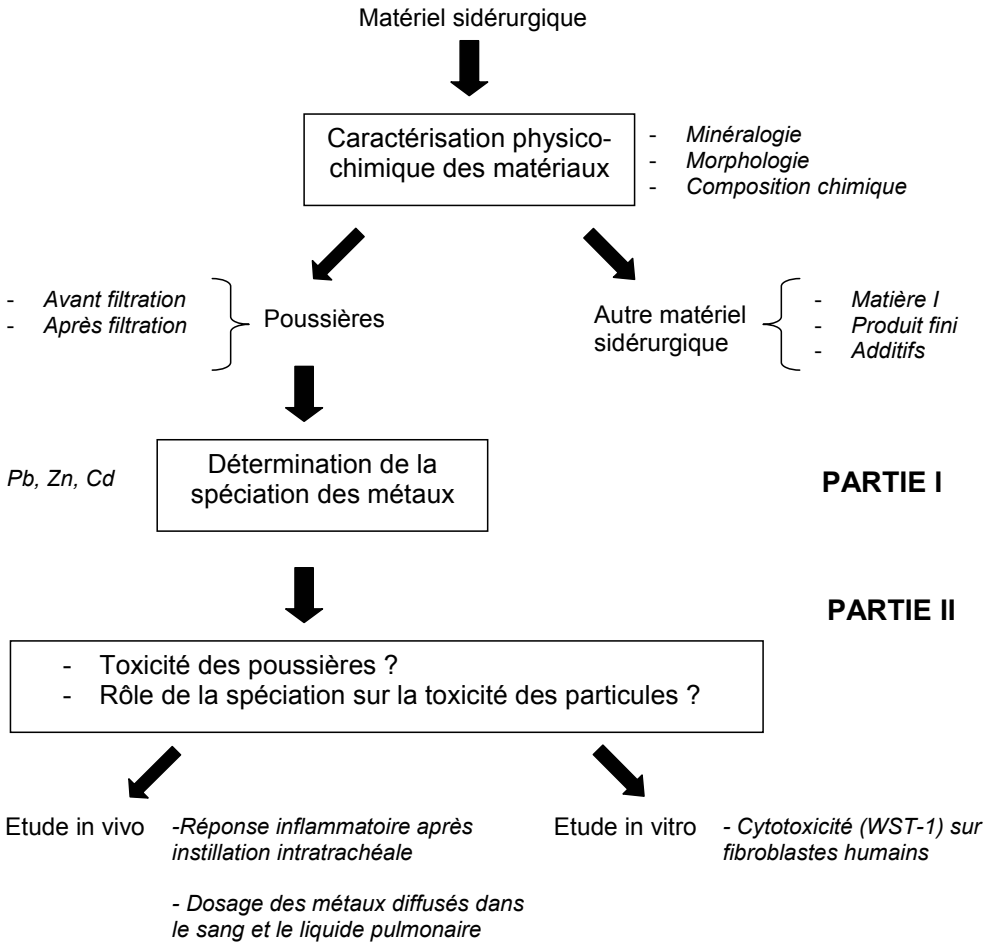


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**-1 :** Démarche méthodologique de la thèse.

Ce chapitre a permis de décrire le contexte de l'étude, les objectifs de la thèse et sa démarche méthodologique. Ainsi, nous venons d'établir les points importants qui permettront de répondre aux problèmes de caractérisation des particules et de détermination de la spéciation des métaux lourds principalement à partir des poussières collectées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) **CITEPA,** La pollution atmosphérique en bref; les sources de pollution. http://www.citepa.org/pollution/sources.htm.

(2) **Baize, D.,** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris, 1997.

(3) **Viala, A.,** Elements de toxicologie. Tec et Doc, 1998.

(4) **Pecheyran, C.** "Détermination des formes chimiques des métaux en phase gazeuse dans différents environnements atmosphériques," Université de Bordeaux I, 1997

(5) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Hedgecock, C.; Vincent, R.,** Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicol Appl Pharmacol.* **2000**, *166:111 –9*.

(6) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Vincent, R.,** Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicol Appl Pharmacol.* **1999**, *157*, 43-50.

(7) **Obersdörster, G.,** Pulmonary deposition, clearance and effects of inhaled and insoluble cadmium compounds. Nordberg et al ed. Lyon, 1992.

(8) **Buschini, A.; Cassoni, F.; Anceschi, E.; Pasini, L.; Poli, P.; Rossi, C.,** Urban airborne particulate: genotoxicity evaluation of different size fractions by mutagenesis tests on microorganisms and comet assay. *Chemosphere* **2001**, *44*, 1723-1736.

(9) **Pohl, H. R.; Roney, N.; Wilbur, S.; Hansen, H.; De Rosa, C. T.,** Six interaction profiles for simple mixtures. *Chemosphere* **2003**, *53*, 183-197.

(10) **Matsuoka, M.; Wispriyono, B.; Igisu, H.,** Increased cytotoxicity of cadmium in fibroblasts lacking c-fos. *Biochemical Pharmacology* **2000**, *59*, 1573-1576.

(11) **Valverde, M.; Fortoul, T. I.; Diazbarriga, F.; Mejia, J.; Rojas del Castillo, E.,** Induction of gentoxicity by cadmium chloride inhalation in several organs of CD-1 mice. *Mutagenesis* **2000**, *15*, 109-114.

(12) **Okeson, C. D.; Riley, M. R.; Riley-Saxton, E.,** In vitro alveolar cytotoxicity of soluble components of airborne particulate matter: effects of serum on toxicity of transition metals. *Toxicology in Vitro* **2004**, *18*, 673-680.

(13) **Buchholz, B. A., Landsberger, S.,** Leaching dynamics studies of municipal solid waste incinerator ash. *Journal of Air & Waste Management Association* **1995**, *45*, 579-590.

PARTIE I : ETUDE GEOCHIMIQUE

I. GENERALITES

I GENERALITES

1 LES PARTICULES 8

1.1 Généralités 8

1.2 Diamètre aérodynamique des particules 9

1.3 Impact de la pollution par les particules atmosphériques 9

1.3.1 A l'échelle globale 10

1.3.2 A l'échelle locale 11

1.4 Composition des particules 11

1.4.1 Composés majeurs 12

1.4.2 Eléments traces 13

1.5 Toxicité des particules 14

2 LES MÉTAUX LOURDS 16

2.1 Définition 16

2.1.1 Le plomb 17

2.1.2 Le cadmium 17

2.1.3 Le zinc 17

2.2 Différentes sources des métaux 18

2.3 Définition de la Spéciation d'un élément 20

2.4 Relation entre Spéciation et Toxicité pour les métaux Pb, Zn et Cd 20

3 LE COMPLEXE SIDÉRURGIQUE INTÉGRÉ 22

3.1 Fonctionnement général 22

3.1.1 Principales sources de pollution de l'usine sidérurgique intégrée 24

3.1.2 L'atelier d'agglomération 25

3.1.2.a Principe de fonctionnement 25

3.1.2.b Réglementation des émissions atmosphériques 26

3.1.2.c Poussières générées par le procédé 27

3.1.2.d Dépoussiérage des fumées de cuisson 28

3.1.3 Le convertisseur à Oxygène 29

3.1.3.a Principe de fonctionnement 29

3.1.3.b Emissions de gaz et de poussières et dépoussiérage 30

4 L'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE 32

4.1 Origine des ferrailles 33

4.2 Synthèse des émissions 34

4.2.1 Dépoussiérage des fumées 34

5 CONCLUSIONS 35

Cette étude porte principalement sur la caractérisation des émissions particulaires de métaux lourds (ML) émises par un complexe sidérurgique, site de fabrication de l'acier.

Avant d'exposer les détails de cette étude, il est nécessaire d'en définir le support que sont les particules et les métaux lourds et de comprendre ce qu'est la spéciation des métaux et pourquoi elle joue un rôle environnemental et sanitaire important.

1 Les particules

1.1 Généralités

Les particules en suspension dans l'atmosphère constituent un ensemble vaste et hétérogène sur le plan chimique et physique. Cet ensemble complexe comporte des substances dont le diamètre s'étale de 0.005 micromètres (µm) à 100 µm. Leur origine peut être naturelle (volcans, érosion, embruns…) ou liée à l'activité humaine (anthropique). Les particules naturelles comprennent les poussières du sol et les particules minérales soulevées par le vent, les cendres volcaniques, les sels marins, les matières biologiques comme le pollen, les spores, les bactéries et les débris provenant des feux de forêts. En général, les sources naturelles produisent des particules grossières mais, sous l'effet de températures très élevées (dans le cas de feux de forêts par exemple), certaines d'entre elles peuvent produire des particules fines. Les sources anthropiques produisent à la fois des particules fines et des particules grossières. Les sources les plus significatives sont les transports routiers, les industries métallurgiques, les usines de combustion, la combustion commerciale et résidentielle et la production d'électricité.

Dans la littérature, on emploie bien souvent indistinctement les termes « particules » et « aérosols » ; cependant ces deux termes sont sensiblement différents. Un *aérosol* est le mélange d'un gaz, en général l'air, et de particules en suspension. La notion d'aérosol inclut à la fois les particules et le gaz dans lequel elles se trouvent en suspension *(1)*. D'autres termes sont utilisés pour décrire des types particuliers d'aérosols tels que « Poussières » (*dust* en anglais) correspondant à des particules solides, le plus souvent de taille supérieure à 1 µm, mises en suspension par des procédés mécaniques tels que l'érosion éolienne ou produites par des procédés industriels *(2)*.

1.2 Diamètre aérodynamique des particules

L'origine et le devenir des particules sont conditionnés par leur taille. Outre le classement effectué en fonction de leur origine naturelle ou anthropique, un autre classement est réalisé en fonction de leur granulométrie.

Le problème de la définition de la taille des particules à partir de leur diamètre suppose qu'elles soient toute sphériques, ce qui n'est pas toujours le cas. Par conséquent, on parle de diamètre équivalent, applicable à toutes les particules quelle que soit leur forme. Le diamètre le plus souvent utilisé est le diamètre aérodynamique moyen (d_a) correspondant à celui d'une sphère ayant la même vitesse de chute que la particule et une masse volumique égale à 1g.cm^3 *(3)*. Dans le cas d'une particule quelconque, le diamètre aérodynamique moyen est donné par la formule suivante : $d_a = \sqrt{(\rho/\chi)} * d_{50}$

Avec ρ, masse spécifique de l'aérosol (en g.cm^{-3})

χ, facteur de forme dynamique. Il représente le rapport des forces aérodynamiques s'exerçant sur la particule assimilée à une sphère de même volume et de même vitesse limite de sédimentation (sans dimension) ;

d_{50}, diamètre médian en masse de la distribution granulométrique des aérosols (en m).

D'un point de vue réglementaire, les particules d'un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 10µm seront appelées **PM_{10}** (PM pour *Particulate Matter* en anglais), celles ayant un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 2.5 µm, les **$PM_{2.5}$** et celles ayant un diamètre aérodynamique moyen inférieur à 1µm, **PM_1**.

Les particules entre 2.5 et 10 µm sont appelées « particules grossières » ou « grosses particules » (*Coarse particles* en anglais), celles inférieures à 2.5 sont appelées particules fines (*Fine particles* en anglais). Enfin, celles inférieures à 0.1µm sont appelées particules ultrafines (*Ultrafine particles* en anglais)

1.3 Impact de la pollution par les particules atmosphériques

D'après la loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE), le terme « Pollution » peut se définir par « *L'introduction par l'Homme, directe ou indirecte, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de*

nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels et à provoquer des nuisances olfactives excessives » (Loi n°96-1236, 30 décembre 1996). Les émissions de certains types de particules dans l'atmosphère entraînent une pollution de l'air. Cette pollution a des effets aussi bien à l'échelle locale (impact sur les écosystèmes, sur la santé) qu'à l'échelle régionale (transport de particules sur de longues distances, modification du régime des précipitations), et qu'à l'échelle mondiale (modification du climat).

1.3.1 A l'échelle globale

L'étude de Colbeck (1995) *(4)* a montré que les particules pouvaient avoir une influence sur le bilan radiatif (différence entre rayonnement solaire incident et réfléchi) de l'atmosphère et donc jouer un rôle dans le changement climatique global. Les particules agissent de deux manières sur le bilan radiatif de l'atmosphère *(5)*:

- par un effet direct des aérosols qui dépend de leur qualité et de leurs propriétés optiques. Les particules d'aérosols diffusent la lumière solaire et renvoient vers l'espace une partie du rayonnement solaire avant qu'il ne participe au chauffage de la Terre.
- par un effet indirect par le biais des nuages. Les aérosols servent de « noyaux de condensation » pour la formation des nuages. Dans une atmosphère fortement chargée en aérosols, une même quantité d'eau peut se répartir sur un plus grand nombre de gouttes, qui sont alors plus petites. Or, un nuage formé de petites gouttes plus nombreuses réfléchit plus le rayonnement solaire vers l'espace. Par ailleurs, on peut penser que les petites gouttes vont moins facilement conduire à des précipitations, conduisant ainsi à augmenter la durée de vie du nuage. L'augmentation du nombre de particules dans l'atmosphère liée aux émissions anthropiques accroît le nombre de gouttes, réduisant leur taille moyenne et donc leur capacité à précipiter. Ceci entraîne une réduction de la quantité de radiation arrivant sur terre, une suppression des précipitations et donc une élimination de polluants de l'atmosphère moins efficace *(6,7)*.

Le Groupe international d'Etude sur le Climat (IPCC, 2001) souligne l'importance de prendre en compte l'effet des aérosols sur le calcul du forçage radiatif. Les particules atmosphériques exercent un « forçage négatif » sur le bilan radiatif en diminuant l'apport global d'énergie solaire *(8)*. Une fois émis dans l'atmosphère, les aérosols s'intègrent à la circulation générale et peuvent être transportés sur de longues distances et venir s'intégrer à la colonne d'eau océanique et sédimenter au fond des océans *(9)* modifiant ainsi les cycles bio-géochimiques de l'océan en limitant la productivité biologique *(10)*. Des poussières atmosphériques sont également retrouvées au niveau des pôles *(11)*, ce qui permet d'étudier l'impact global de l'Homme *(12)*.

Outre le rôle sur le forçage négatif du bilan radiatif de l'atmosphère, l'insertion des particules au sein des processus bio-géochimiques océaniques, de contamination ou de fertilisation des sols, les aérosols sont aussi impliqués dans de nombreux processus de transformation à cause de l'interface qu'ils possèdent avec les gaz. Les grosses particules agissent sur l'atmosphère par une action catalytique et par l'adsorption et l'absorption des polluants gazeux *(3)*. Les particules servent de véhicules aux éléments toxiques comme les métaux lourds ou les gaz s'adsorbant sur leur surface. Elles peuvent également contenir des métaux lourds à l'intérieur même de leur structure cristalline.

1.3.2 A l'échelle locale

Les aérosols sont la cause de la réduction de visibilité dans les zones urbaines et industrielles à cause de la discontinuité de l'indice de réfraction à l'interface particule - gaz *(13)*. Les sulfates, les nitrates, tous les acides rejetés par les industries contribuent à l'acidification des pluies détruisant les forêts comme celles des Vosges ou des Monts Sudètes en Pologne *(14)*. Ces pluies acides et les particules détériorent le patrimoine bâti en provoquant l'apparition de zones blanches puis grises et enfin noires sur les pierres alors fragilisées face aux attaques chimiques et au ruissellement de l'eau *(15)*.

1.4 Composition des particules

Les particules en suspension dans l'air ambiant constituent un ensemble très hétérogène contenant des substances organiques et inorganiques. La composition des

particules atmosphériques est influencée par la nature des sources et les transformations chimiques dans l'atmosphère *(16)*. On y retrouve principalement des minéraux liés à l'érosion de matériaux (sols, bâtiments) ou à la remise en suspension de particules déposées sur le sol, des noyaux carbonés ou issus des processus de combustion, des sulfates, des nitrates et des métaux (Figure I-1).

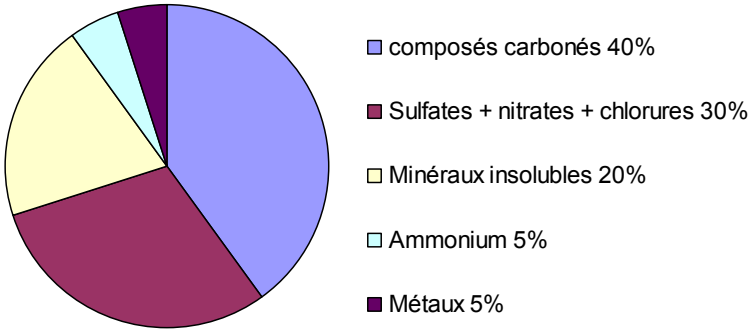


Figure I-1: Composition moyenne en pourcentage massique des poussières en suspension en zone urbaine *(17)*.

La composition chimique des particules dans l'air est la somme de composés majeurs et d'éléments traces.

1.4.1 Composés majeurs

Ils sont les mêmes dans la grande majorité des aérosols des zones urbaines et ne varient que par leurs proportions. Ils sont considérés comme majeurs si ils représentent plusieurs pourcents de la masse totale de particules.

- Les **sulfates** proviennent majoritairement de la formation d'aérosols secondaires par oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) et sont principalement associés au cation ammonium (NH_4^+). Ils peuvent être présents sous forme neutre $(NH_4)_2SO_4$ ou acide (NH_4HSO_4 ou H_2SO_4). Ils représentent de 30 à 35% en masse de la fraction ionique soluble et 25% en masse de la fraction fine où ils sont présents majoritairement.
- Les **ammoniums** proviennent majoritairement des réactions dans l'atmosphère entre l'ammoniac et les gaz acides (acides sulfurique et nitrique) provenant de sources de pollution. Présents essentiellement dans la fraction fine sous forme de

chlorures (Cl^-), nitrates (NO_3^-) et sulfates (SO_4^{2-}), ils représentent de 18 à 25% de la fraction ionique soluble.

- Les **nitrates** proviennent de l'oxydation du dioxyde d'azote (NO_2). Principalement présents dans la fraction fine sous forme de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et/ou de nitrate de sodium ($NaNO_3$), ils représentent 25% de la fraction ionique soluble.
- Les **chlorures** sont principalement d'origine marine et résultent aussi de la neutralisation par l'ammoniac des vapeurs d'acide chlorhydrique émises par les incinérateurs et les centrales thermiques. Ils sont présents majoritairement sous forme de chlorure de sodium (NaCl) et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) d'origine marine. Dans la fraction fine, ils sont sous forme de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) formé par la présence d'acide chlorhydrique (HCl) polluant.
- Les **composés carbonés** représentent de 25 à 50% de la fraction fine. Ils se classent en trois catégories :
    - Les *carbonates* : moins de 5% de la masse totale;
    - Le *carbone organique* (HAP, PCB, dioxines) : de 60 % à 80 % du carbone total et de l'ordre de 15 % de la masse des PM_{10} ;
    - Le *carbone élémentaire* : de l'ordre de 10 % de masse des PM_{10}.
- Les **minéraux**, d'origine terrigène (argiles, silice, quartz) : leur composition est très variable et est fonction de la géologie locale et des conditions de surface. Leur concentration dépend des conditions climatiques et est notamment favorisée par de forts vents et des surfaces sèches. Ils sont majoritairement présents dans la fraction grossière. Cette fraction insoluble représente de 20 à 25% de la masse totale.
- Le **matériel biologique** est composé de petits organismes de type bactéries ou de spores, pollens, fragments de plantes…Ils sont souvent classés dans le carbone organique.

1.4.2 Eléments traces

Ils représentent au total moins de 5 % de la masse des particules. Ce sont des métaux et des métalloïdes qui proviennent essentiellement de sources anthropiques, dont parmi eux :

- **Le cadmium** (Cd): Il est principalement émis par des sources que sont l'industrie métallurgique (productions de plomb, zinc, cuivre, fer et acier), les procédés de combustion et d'incinération
- **Le plomb** (Pb): Il était essentiellement émis par le trafic automobile jusqu'à l'interdiction de l'essence plombée en France (01/01/2000). Depuis, les sources principales sont la première et la seconde fusion du plomb, l'industrie sidérurgique, la fabrication des batteries électriques, les procédés de combustion et l'incinération des déchets.
- **Le zinc** (Zn): Il provient de la combustion du charbon et du fioul lourd mais aussi de certains procédés industriels appartenant à la métallurgie des ferreux et non ferreux ainsi qu'à l'incinération des déchets.

1.5 Toxicité des particules

En 1555, le pasteur danois Olaus Magnus recommandait aux fermiers de battre les blés dos aux vents « *parce que la poussière créée est si fine qu'on ne la sent pas et qu'elle s'accumule dans le fond de la gorge* ». Les effets des particules sur la santé étaient donc déjà pressentis. En 1952, le fameux épisode de smog londonien, le plus important du siècle dernier en terme de pollution particulaire d'origine industrielle, fut responsable de plus de 4000 morts dans les quelques jours ayant suivi le pic de pollution *(18)*. De nombreuses études épidémiologiques ont été effectuées depuis *(19,20)* : elles ont mis en évidence un lien très fort entre des épisodes de pollution particulaire et des effets sur l'Homme, aussi bien à long terme qu'à court terme. Etant donné le nombre croissant de publications à ce sujet, nous ne donnons ici que quelques conclusions d'études majeures *(2)*. Une exposition à des niveaux élevés de pollution par des particules sur une courte période a été associée à une augmentation de la mortalité cardio-pulmonaire, à une hospitalisation pour des maladies respiratoires, à une exacerbation de l'asthme, à une augmentation des symptômes respiratoires, à un déclin de la fonction pulmonaire et à une activité restreinte *(21)*. Des études américaines *(19)* suggèrent que chaque augmentation de $10 \mu g.m^{-3}$ des PM_{10} est associée à une augmentation d'environ 0.8% de la mortalité journalière, de 3% de la mortalité due à des troubles respiratoires et de 1.5% de la mortalité due à des troubles cardiovasculaires. En Europe, l'étude du projet APHEA-2[1] montre une augmentation de 0.6% de la mortalité journalière pour une

augmentation de 10µg.m^{-3} des PM_{10}. Les résultats du programme APHEIS[2] montrent qu'au moins 15% des décès pourraient être évités si l'exposition à court terme aux PM_{10} était réduite de 5µg.m^{-3}. En France, le programme PSAS-9[3] démontre qu'une augmentation de 10µg.m^{-3} de la concentration des fumées noires est responsable d'un excès de mortalité de 1.2% pour la mortalité cardiovasculaire et de 2.1% pour la mortalité respiratoire et que l'excès de risque d'admission hospitalière pour pathologies respiratoires est de 4.7% chez les enfants de moins de 14 ans *(2)*.

Ainsi, les particules possèdent un pouvoir nocif sur les organismes. A cela s'ajoute le caractère toxique des composés chimiques qu'elles transportent *(22)*. Il est donc nécessaire de considérer les fractions de particules les plus fines (PM_{10} et inférieures) et aussi d'estimer la nature et la quantité des éléments chimiques contenus dans une structure cristalline ou adsorbés à leur surface.

[1]ARPHEA-2 (Air pollution and Health : a European Approach) est une étude réalisée dans 29 villes européennes.

[2]APHEIS (Air pollution and Health : a european Information System) : ce programme visait à mettre en œuvre une démarche de quantification de l'impact sanitaire de la pollution atmosphériques urbaine pour 26 villes européennes (39 millions d'habitants). L'évaluation de l'imapct sanitaire a porté sur les effets à court terme de la pollution particulaire sur la mortalité et les admissions hospitalières pour pathologies respiratoires chez les personnes de plus de 65 ans et les effets à long terme sur la mortalité.

[3]PSAS-9 : Programme national de surveillance des effets sur la santé de la pollution atmosphérique dans 9 grandes villes françaises.

2

Les métaux lourds

2.1 Définition

Le protocole relatif aux métaux lourds de la Convention de Genève (Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, 1979) désigne par le terme « Métaux Lourds », les métaux ou, dans certains cas les métalloïdes, et leurs composés qui sont stables et ont une masse volumique supérieure à 4.5 $g.cm^{-3}$. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes (Figure I-2). Cependant, l'appellation « métaux lourds » est une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique. Aussi, ce terme est le plus souvent utilisé dans le langage courant pour caractériser les éléments ayant une toxicité avérée pour l'Homme. Certains de ces métaux lourds sont des oligo-éléments qui, à faibles doses sont bénéfiques mais qui ont des caractères toxiques à doses trop élevées ; c'est le cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du manganèse *(23)* et du sélénium (Se), *(24)* etc. En revanche, le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le titane (Ti) et l'étain (Sn) sont toxiques au-delà d'une certaine dose dans l'organisme et n'ont pas de caractère indispensable pour le bon fonctionnement de l'organisme *(24,25)*.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	Fe	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	Ga	Ge	**As**	**Se**	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	**Mo**	Tc	Ru	Rh	Pd	**Ag**	**Cd**	In	**Sn**	**Sb**	**Te**	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	**Hg**	**Tl**	**Pb**	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Uun	Uun	Uub						

Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure I-2 : Table périodique des éléments. le fond grisé correspond aux 41 métaux de masse volumique supérieure à 5 $g.cm^{-3}$ et les éléments en gras indiquent les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents *(2)*.

2.1.1 Le plomb

Le Pb appartient au groupe IV A de la classification périodique des éléments. Les deux états d'oxydation Pb (II) et Pb (IV) sont stables mais la chimie environnementale de cet élément est dominée par l'ion Pb^{2+}. Le Pb est largement véhiculé par les particules atmosphériques sub-microniques *(26)* et s'accumule facilement dans les horizons de surfaces des sols et du fait de sa faible mobilité et n'est pas entraîné vers les horizons profonds *(24,27)*. (La toxicité du Pb est reconnue depuis 2200 ans, depuis l'Empire Romain). Le saturnisme est la maladie liée à une intoxication au Pb à la suite d'une exposition intense ou prolongée. Les enfants y sont les premiers exposés car plus de 50% du Pb ingéré passe dans le sang contre 5 à 10 % pour un adulte. On attribue souvent cette maladie à la cause du déclin de l'Empire Romain.

2.1.2 Le cadmium

Le Cd appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments. Il s'agit d'un élément relativement rare dans la croûte terrestre (0.2 mg/kg). L'état d'oxydation le plus fréquent est l'ion Cd^{2+} dans l'environnement. Facilement volatile, il peut réagir avec les gaz tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, le dioxyde et trioxyde de soufre et l'acide chlorhydrique pour former des oxydes de cadmium (CdO), des carbonates ($CdCO_3$), des hydroxydes ($Cd(OH)_2$), des sulfures (CdS) et des chlorures ($CdCl_2$). Le Cd est très facilement assimilé par les plantes.

Il est considéré comme le métal du XXe siècle car 65 % de la production mondiale ont été réalisés lors de ces quelques dernières dizaines d'années.

2.1.3 Le zinc

Le Zn appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments. C'est un oligo-élément présent naturellement dans la croûte terrestre. Son état d'oxydation est Zn^{2+}. Il est le moins nocif de ces trois éléments. Cependant, certains composés du Zn (chlorures ($ZnCl_2$), sulfates ($ZnSO_4$), acétate ($(CH_3COO)_2$ $Zn.2H_2O$), nitrate ($ZnNO_3$)) sont plus

toxiques que d'autres. En raison de leur solubilité, le taux d'absorption du Zn dépend de la taille des particules et de la solubilité des espèces porteuses et donc de sa spéciation *(28)*.

2.2 Différentes sources des métaux

La croûte terrestre, les roches et le sol sont essentiellement constitués d'oxygène, de silicium (environ 30%), d'aluminium *(29)*, de fer *(29)* de calcium *(29)*, de sodium *(29)* et de potassium *(29)*.

Les sels marins, principalement constitués de chlore (55%) et de sodium (30%), contiennent également d'autres éléments en concentration moindre comme le magnésium (4%), le calcium *(29)* ou le potassium *(29)*.

Nriagu, dans les années 70 a quantifié les émissions mondiales de métaux traces provenant des sources naturelles *(30)* (Tableau I-1). De manière générale, la resuspension de poussières contribue pour une part importante à l'émission de métaux dans l'air, en particulier pour les éléments Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V et Zn.

Tableau I-1 : Emissions atmosphériques mondiales de métaux traces par les sources naturelles (en 10^3tonnes/an) *(30)* et par des sources anthropiques au milieu des années 1990 (tonnes/an) *(31)*.

Source	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	V	Zn
Resuspension par le vent	300-5000	0-400	3600-50000	900-15000	42000-400000	100-2500	1800-20000	300-7500	0-400	1200-30000	3000-35000
Aérosols marins	200-3100	0-100	0-1400	200-6900	0-1700	0-400	0-2600	0-2800	0-1100	100-7200	0-900
Processus biogénétiques	400-7500	0-1700	100-2200	100-6400	4100-55500	0-1000	100-1700	0-3400	600-14300	100-2400	400-16000
TOTAL NATUREL	1100-23500	100-3900	4500-85800	2200-53800	51500-582200	100-5800	2900-56800	900-23500	700-18100	1600-54200	4000-85900
Combustion produits fossiles	809	691	10145	7081	9417	2642	86110	11690	4101	24084	9417
Trafic automobile	-	-	-	-	-	-	-	88739	-	-	-
Production de métaux ferreux et non ferreux	3802	2205	2825	18212	1119	-	8914	17741	473	148	42990
Production de ciment	268	17	1335	-	-	-	134	268	3	-	2670
Traitement des déchets	124	40	425	621	511	-	129	821	24	23	1933
TOTAL ANTHROPIQUE	5011	2983	14730	25915	11047	2642	95287	119259	4601	24255	57010

Les chiffres sont assez peu précis du fait qu'il s'agit d'une estimation des émissions à partir de facteurs d'émission et de recensement des activités émettrices. Il est donc plus difficile de recenser les activités naturelles que les activités anthropiques *(2)*. Les deux types d'émissions sont du même ordre de grandeur. Cependant, les émissions naturelles sont réparties sur l'ensemble du globe alors que les émissions anthropiques sont plus concentrées géographiquement. On peut remarquer que le trafic automobile est peu documenté car seules les émissions en Pb sont relatées (fortes valeurs liées à l'utilisation de l'essence plombée). La plupart des autres métaux (As, Cd, Cu et Zn) sont principalement émis par la production de métaux ferreux et non ferreux alors que pour Cr, Mn, Ni, Sb, Se et V, c'est la combustion de produits fossiles (charbon, pétrole).

En Europe, les métaux As, Ni, Cd et Pb sous forme particulaire sont réglementés dans l'air ambiant en raison de leur toxicité avérée pour l'Homme (Tableau I-2).

Tableau I-2: Réglementation européenne pour As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques PM_{10}.

Directives européennes	Eléments concernés	Valeurs limites* (ng/m^3)
Directive n°1999/30/CE du 22 avril 1999	Pb	500
Directive n° 2004/107/CE du 15 décembre 2004	As	6
	Ni	20
	Cd	5

*Moyenne calculée sur l'année civile du contenu total de la fraction PM_{10}.

2.3 Définition de la Spéciation d'un élément

Voici deux définitions couramment rencontrées dans la littérature qui permettent de mieux cerner l'ensemble des notions qui se rattachent à ce terme :

(i) Forme spécifique d'un élément définie selon sa composition isotopique, sa structure électronique ou son état d'oxydation, sa présence sous forme de complexe et/ou sa structure moléculaire.

(ii) Activité analytique qui identifie et/ou quantifie les espèces chimiques individuelles d'un élément dans un échantillon.

La connaissance de la Spéciation a donc pour but d'aller plus loin que la simple détermination de la concentration totale d'un élément dans un échantillon.

Dans notre étude, le terme « spéciation » sera considéré comme la détermination de l'environnement atomique, de l'état d'oxydation et des phases porteuses d'un élément dans une matrice.

2.4 Relation entre Spéciation et Toxicité pour les métaux Pb, Zn et Cd

La détermination de la concentration totale d'un élément potentiellement toxique ne donne que peu d'informations sur sa toxicité réelle. En effet, la toxicité d'un élément est directement liée à la forme chimique sous laquelle est présent l'élément (et donc à sa spéciation). En effet, le taux d'absorption par le corps humain est souvent directement lié à la

forme chimique et notamment à la solubilité de l'espèce chimique considérée *(32)*. De ce fait, il est important de connaître la spéciation des éléments potentiellement toxiques dans les poussières en suspension afin de mieux évaluer leur toxicité.

Par ailleurs, un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (par physisorption ou chimisorption) (Figure I-3) sera plus rapidement mis en solution et donc pourra présenter davantage de risque de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallographique du matériau.

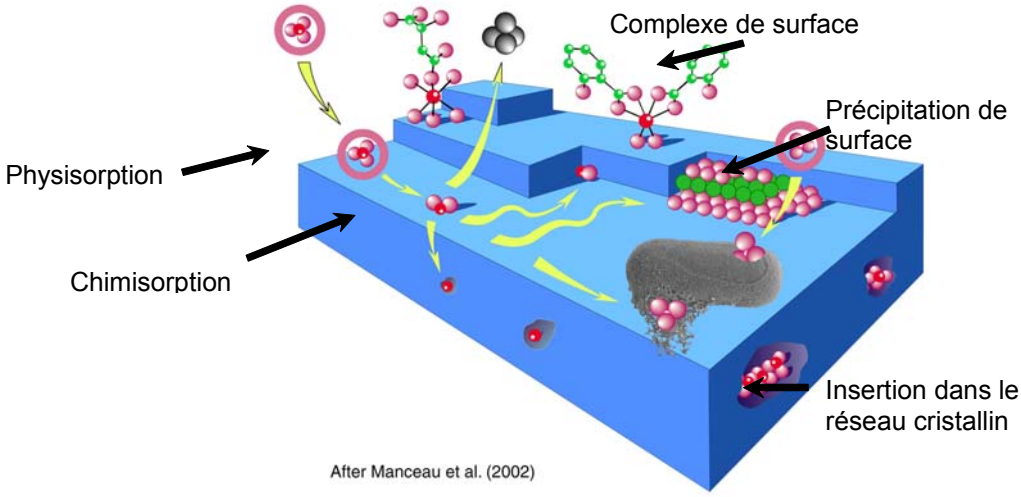


Figure I-3 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide *(33)*.

Ainsi, on peut rappeler que les formes organométalliques du Hg sont beaucoup plus toxiques que les formes inorganiques, alors qu'au contraire ce sont les formes inorganiques de l'As qui sont bien plus nocives que les formes organiques qui ne sont pas métabolisées par l'organisme *(34)*. Les formes inorganiques du Cr présentent des effets radicalement différents selon son état d'oxydation (Cr^{3+} n'est pas toxique alors que Cr^{6+} est un cancérigène de classe A). De même, la solubilité peut jouer un rôle dans la toxicité des métaux ; en effet, le sulfate de Zn, très soluble, présente une toxicité avérée sur les cellules *(28,35)*. Le Ni présente également des biodisponibilités très variables suivant les composés *(36)*.

Chacun de ces éléments existe dans l'environnement sous de nombreuses formes chimiques et seules certaines d'entre elles sont toxiques. Ainsi, la présence de l'élément dans

un échantillon n'est pas forcément dangereuse. Ceci met en évidence la nécessité d'aller au-delà de la simple détermination de la concentration totale d'un élément dans un échantillon pour pouvoir appréhender dans son ensemble sa toxicité.

Notre étude de la spéciation du Cd, Zn et Pb est ciblée sur des émetteurs importants de métaux. Il s'agit du complexe sidérurgique intégré (filière à oxygène) et de l'aciérie électrique dont les procédés sont décrits ci après.

3 Le complexe sidérurgique intégré

3.1 Fonctionnement général

L'usine sidérurgique ciblée élabore des aciers plats au carbone laminés à chaud. La fabrication de l'acier nécessite de la matière première (minerai, charbon, additifs…) et un procédé spécial (Figure I-4).

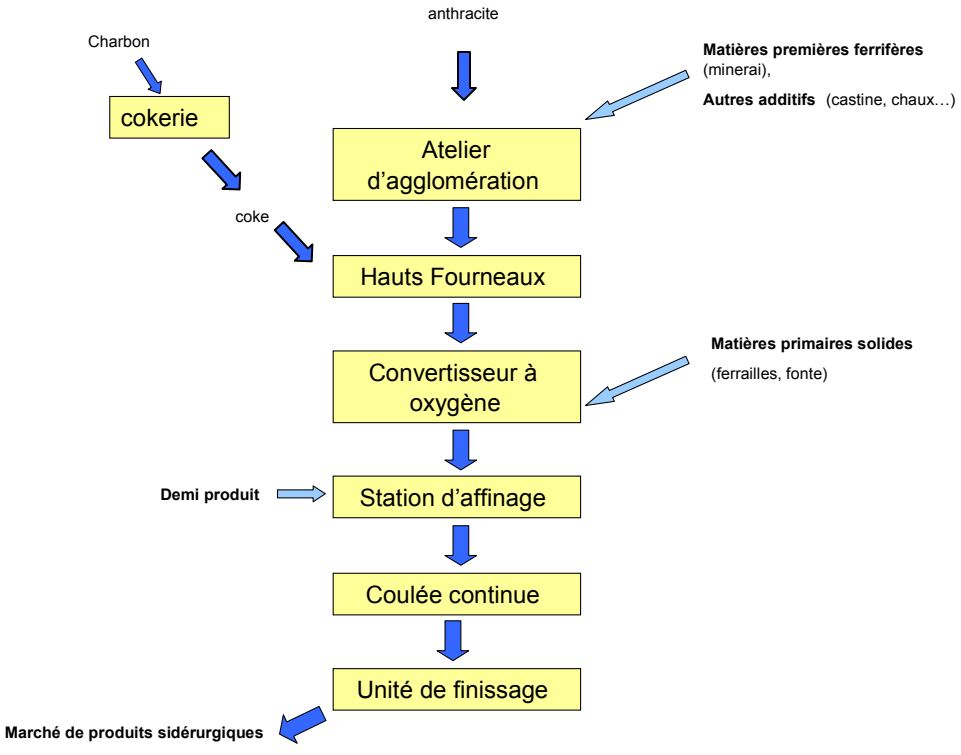


Figure I-4 : Schéma des ateliers successifs du procédé de fabrication de l'acier.

L'industrie comporte différentes étapes nécessaires à la fabrication de l'acier :

1. ***La cokerie***, où le coke est fabriqué puis utilisé comme réducteur du minerai de fer.
2. ***L'atelier d'agglomération*** dans lequel le minerai de fer, matière principale de l'acier, est broyé et aggloméré après l'ajout de plusieurs matériaux tels que la chaux, le combustible (coke) ou la castine (carbonate de calcium).
3. ***Les hauts- fourneaux*** dans lesquels l'aggloméré est réduit avec du coke à 1500°C. En brûlant, le coke apporte la chaleur nécessaire à la fusion du minerai et les gaz nécessaires à sa réduction, ce qui va isoler le fer selon les réactions suivantes :

$$3Fe_2O_3 + CO \leftrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 \ (T° > 320°C)$$

$$Fe_3O_4 + CO \leftrightarrow 3FeO + CO_2 \ (620°C < T° < 950°C)$$

$$FeO + CO \leftrightarrow 3Fe + CO_2 \ (T° > 950°C)$$

Les résidus formés par la gangue fondue (laitiers) sont exploités par d'autres industries (constructions de route…).

4. ***Le convertisseur à oxygène*** (ou aciérie) où l'on y convertit la fonte en acier. Les éléments indésirables (carbones et résidus) contenus dans la fonte sont brûlés ou oxydés en insufflant de l'oxygène pur.
5. ***La station d'affinage,*** où l'on y opère les additions chimiques afin d'obtenir un ajustement précis de la composition de l'acier. Ainsi, des additifs tels que le manganèse, l'aluminium, le titane, le silicium, le chrome, le vanadium, sont incorporés dans sa composition.
6. ***La coulée continue*** dans laquelle l'acier en fusion s'écoule et se solidifie au contact des parois du moule. On y obtient des brames d'acier. Ces brames sont ensuite laminées pour avoir des bobines d'acier ou coils.
7. ***L'unité de finissage*** pour l'élaboration des produits finis.

A titre indicatif, pour 1 tonne d'aggloméré fabriqué, les proportions des matières premières introduites sont :

- 60 % de minerai de fer,
- 28% de poussières réintégrées (fines de retour) dans la chaîne de production de l'aggloméré,

- 11% d'additifs comprenant le coke, la castine et la chaux
- 1 % de boues d'aciérie recyclées.

3.1.1 Principales sources de pollution de l'usine sidérurgique intégrée.

Chaque atelier génère des sous-produits ou coproduits (Figure I-5). La plupart des coproduits est valorisée. Les laitiers de hauts fourneaux sont très recherchés, alors que les laitiers issus du convertisseur à oxygène ont moins de débouchés à cause de la présence de chaux qui limite les applications à cause du gonflement. D'autres, en revanche, posent de véritables problèmes comme les scories d'aciérie. Il faut insister sur le fait que cela est lié aux matières premières, notamment à l'utilisation des ferrailles recyclées, et apparaît donc plus en aciérie électrique qu'en aciérie à oxygène.

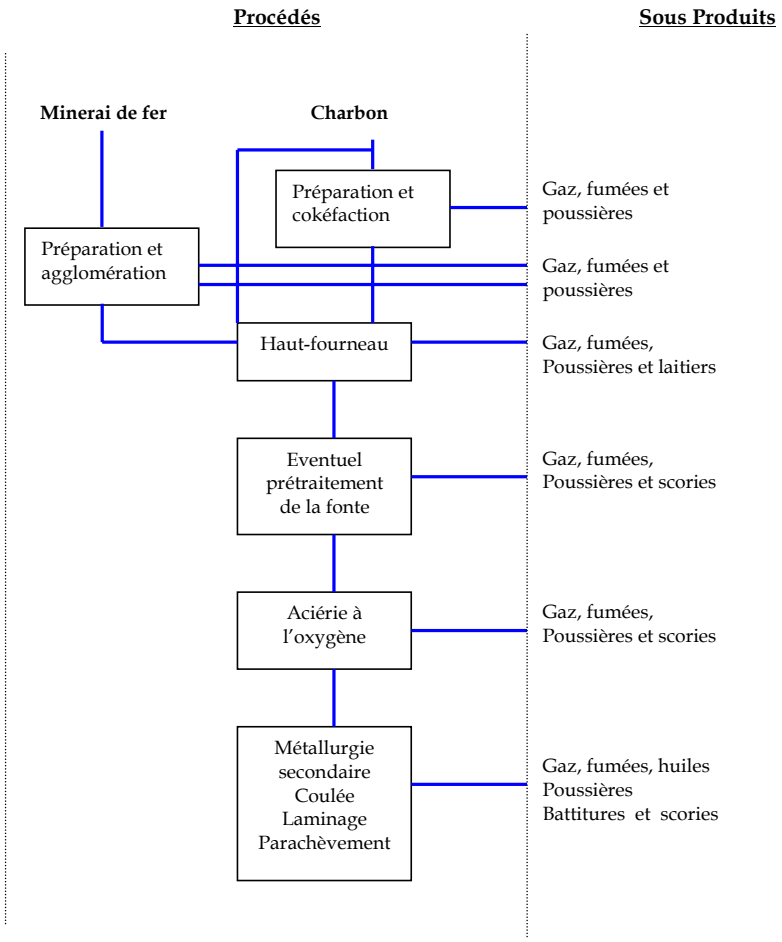


Figure I-5 : Production de sous produits polluants par les principales unités d'usine sidérurgique intégrée *(37)*.

3.1.2 L'atelier d'agglomération

3.1.2.a Principe de fonctionnement

C'est la première étape d'élaboration du minerai aggloméré (Figure I-6).

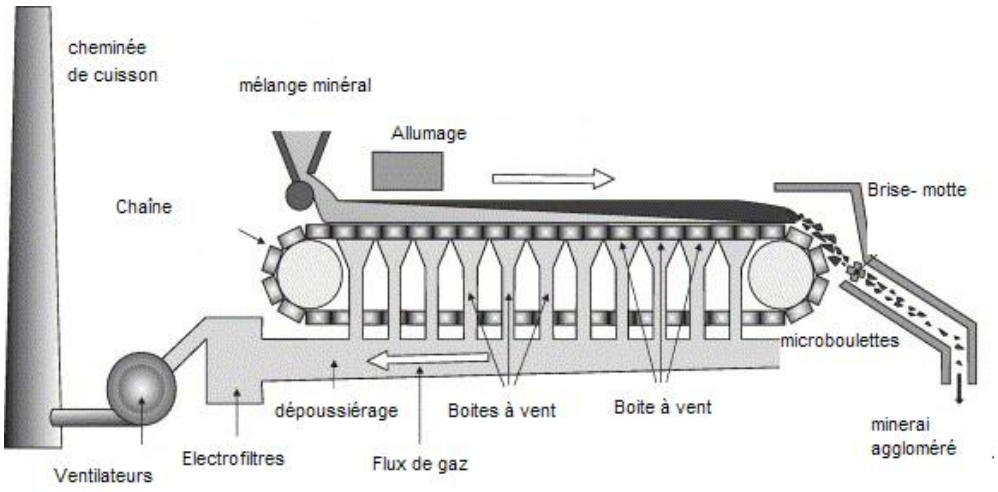


Figure I-6 : Schéma de l'atelier d'agglomération *(38)*.

Un tel atelier comprend différentes parties :

a) **La réception et le stockage** des matières premières, c'est-à-dire les minerais de fer (combinaison « fer + oxygène + gangue »), les fondants (castine et chaux), les additions (olivine par exemple, afin d'ajuster la composition du mélange en Mg et Si), les produits recyclés des diverses parties de l'usine sidérurgique (ensemble des recyclages d'usine ; boues issues des lavages à l'aciérie enrichies en Zn (0.2% environ) et en Fe (50%)) sans oublier le combustible (coke et/ou charbon).

b) **L'homogénéisation de la charge** réalisée à partir de grands tas constitués de lits horizontaux successifs repris, ensuite, en tranches verticales.

c) Cette pile d'homogénéisation est reprise dans **des silos** et mélangée avec du combustible (coke et anthracite), des fines de retour (poussières récupérées séparées par criblage, lors de la fabrication de l'aggloméré), les boues d'aciérie (issues du lavage du gaz de l'aciérie) et les recyclages d'usine (constitués essentiellement des poussières des hauts-fourneaux).

d) Le mélange est ensuite chargé sur la table d'agglomération et chauffé à 1340 °C. Les fumées de combustion aspirées sous la chaîne sont extraites par deux ventilateurs et dirigées vers les électrofiltres où une grande partie des poussières est retenue. Les fumées résiduelles sont ensuite évacuées par la cheminée. Les poussières des filtres sont remises sur la chaîne (fines de retour).

e) Le gâteau qui défile sur la chaîne est découpé par un **brise motte**, refroidi, et passé au crible afin de calibrer les boulettes (0 à 8mm majoritairement et 8 à 25mm). Le minerai aggloméré est alors envoyé vers les hauts fourneaux.

3.1.2.b Réglementation des émissions atmosphériques

Les émissions de l'atelier d'agglomération représentent plus de 45% de la totalité des poussières émises sur le site sidérurgique. C'est aussi le principal émetteur de métaux du site (e.g. Pb, Cd, Zn, As, Ni…).

Ces émissions sont soumises à des normes très strictes (Tableau I-3). Leur surveillance se fait en continu par le site lui-même, ou par un organisme agréé plusieurs fois par an.

Tableau I-3 : Valeurs limites réglementaires pour les poussières de cuisson de l'atelier d'agglomération (données Arcelor).

AGGLOMERATION	**Débit**	**Valeurs limites réglementaires**	
	Nm^3/h	**mg/Nm^3**	**t/an**
Cheminée cuisson			
Poussières	**1350000**	**50**	**575**
SO_X (équivalent SO_2)		**400**	**4000**
NO_X (équivalent NO_2)		**750**	**5000**
Fluor gazeux et particulaire		**10**	**113**
COV non méthaniques		**150**	**567**
Cd		**0,05**	
Hg		**0,05**	
Tl		**0,05**	
As + Se + Te		**1**	**0,43**
Plomb		**1**	**9.7**
Sb + Cr +Co + Cu + Sn + Mn + Ni + V + Zn		**5**	**28**

3.1.2.c Poussières générées par le procédé

Les problèmes d'environnement liés aux chaînes d'agglomération se posent essentiellement en terme de pollution de l'air (poussières et polluants gazeux). Aussi, on oppose couramment deux circuits de fumées :

- les *poussières de cuisson* (circuit principal) qui correspondent à l'air aspiré à travers la charge sur la chaîne d'agglomération et ayant réagi avec le combustible solide mélangé au minerai (environ 500 tonnes/an pour un site sidérurgique ayant une production annuelle d'environ 5 millions de tonnes d'acier par an) ;
- les *fumées d'ambiance ou des locaux* (circuit secondaire) qui sont émises lors des opérations de manutention, criblage et refroidissement de l'aggloméré (environ 400 tonnes/an pour un même type de site).

Les principaux polluants présents dans les fumées de cuisson sont :

- les poussières,
- les oxydes de soufre (essentiellement SO_2)
- les oxydes d'azote (essentiellement NO)
- le monoxyde de carbone (CO).

On peut également trouver, pour certains enfournements, des fluorures et chlorures ou des hydrocarbures plus ou moins complexes. Le Tableau I-4 donne un ordre de grandeur des flux et des teneurs de polluants avant épuration pour les deux circuits de fumées dans le cas d'une chaîne d'agglomération moderne de 400m² de surface de grille alimentée en minerai hématite.

Tableau I-4 : Flux et teneurs de polluants avant épuration (chaîne de 400m²) *(39)*.

Fumées	**Poussières**		**SO_2**		**NO**		**CO**	
	t/h	g/Nm^3	t/h	ppm volume	t/h	ppm volume	t/h	%
De cuisson (10^6 Nm^3/h)	5	5	1.3	450	0.3	220	11	0.9
Des locaux 0.6*10^6 Nm^3/h	12	20						

3.1.2.d Dépoussiérage des fumées de cuisson

Généralement, le dépoussiérage des fumées met en œuvre 3 champs électriques successifs (notés A, B, C), voire 4, qui fonctionnent en série et sont alimentés séparément en courant haute tension (Figure I-7). La température dans les électrofiltres est de l'ordre de 130-150°C. Le milieu y est plutôt oxydant. Le fonctionnement de ces électrofiltres repose sur le principe selon lequel les particules se chargent électriquement, soumises à l'action du champ électrique puis sont attirées vers les électrodes qui créent le champ et se déposent sur ces derniers. Le processus de séparation se déroule ainsi sur trois étapes, à savoir :

1. Génération de la charge électrique sur les particules,
2. Captation des particules par les électrodes,
3. Extraction des particules déposées.

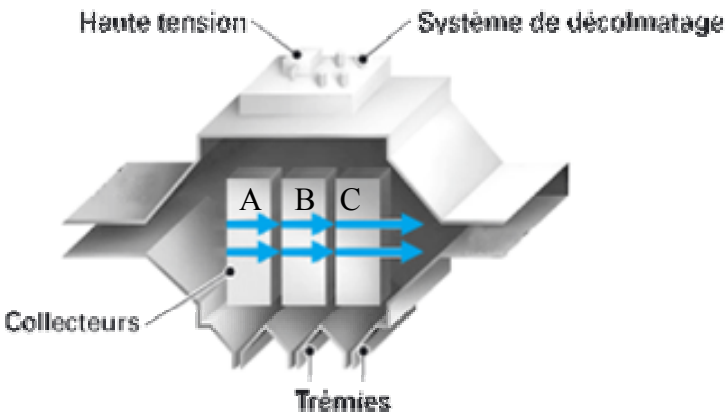


Figure I-7 : Schéma de principe d'un électrofiltre *(40)*

Les poussières déposées sur les électrodes formeront – si elles sont sèches, une fine pellicule qui sera retirée par secousse ou par vibration avant de tomber dans une trémie d'où elles seront transportées à l'extérieur puis réintégrées sur la chaîne d'agglomération (fines de retour).

En marche normale, un électrofiltre a globalement une efficacité d'épuration de 98%. Les rejets résiduels de poussières s'expliquent par :

- les réenvols dans les caissons, lors du frappage des électrodes collectrices ;
- une résistivité trop importante des poussières (non métalliques).

La valeur limite prescrite est de 70 mg/Nm^3 de poussières après épuration par électrofiltres et elle est généralement respectée sauf en cas de perturbation importante des réglages (démarrage, ou ralentissement de la chaîne…).

3.1.3 Le convertisseur à Oxygène

3.1.3.a Principe de fonctionnement

Plus communément appelé « Aciérie », c'est le troisième atelier de fabrication de l'acier. La vocation de cet atelier est de produire de l'acier pour tôle à chaud à partir de la fonte. Celle-ci est livrée par les hauts-fourneaux en wagons-poches. Un premier traitement est pratiqué dans les wagons : il s'agit d'une injection profonde de carbure de calcium permettant d'abaisser la teneur en soufre à des niveaux compatibles avec les exigences des codes acier. La fonte est alors ajoutée à des ferrailles dans un convertisseur d'une capacité de 350 tonnes afin d'être transformée en acier. Cette opération est réalisée en soufflant de l'oxygène pur par le haut au moyen d'une lance immergée et par le fond (tuyère) (Figure I-8), ce qui garantit une meilleure homogénéisation du bain. Cet oxygène a pour but d'assurer l'élimination des impuretés de la fonte par oxydation : le Si en totalité, le C presque entièrement, le Mn et le P partiellement (Tableau I-5). Dans les mêmes temps, des charges minérales sont ajoutées pour assurer essentiellement la neutralisation du laitier *(41)* et la protection du revêtement réfractaire du convertisseur (dolomie). Les oxydations entraînent un intense dégagement de chaleur ; le refroidissement de l'acier en cours d'élaboration est assuré par un enfournement de ferrailles juste avant la fonte et de minerai en cours de soufflage.

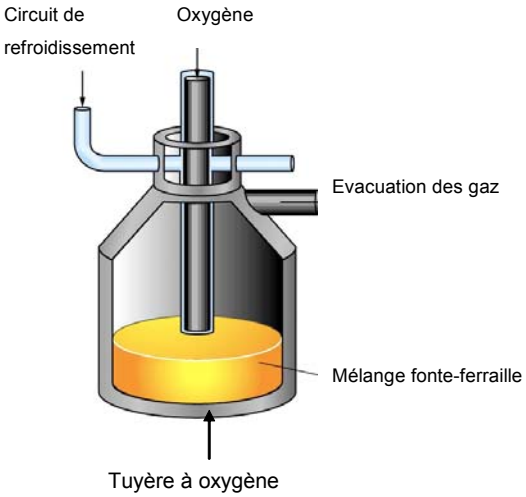


Figure I-8 : Le convertisseur à oxygène

Tableau I-5 : Différence de composition entre la fonte et l'acier *(42)*.

	% C	% Mn	% Si	% P	% S
Fonte liquide	4,7	0,23	0,26	0,08	0,02
Acier liquide	0,05	0,1	0	0,015	0,015

3.1.3.b Emissions de gaz et de poussières et dépoussiérage

Le monoxyde de carbone (CO), formé directement à l'impact du jet d'oxygène ou provenant des bulles ayant traversé le métal et le laitier, après s'être partiellement oxydé en dioxyde de carbone s'échappe par le bec du convertisseur à une vitesse d'environ 25 $m.s^{-1}$ au point fort de la décarburation. Ce courant de gaz entraîne avec lui diverses particules : projections d'émulsions et de poussières très fines (<1 μm). Les plus grosses retombent dans le convertisseur ou s'accumulent sur les parois de la cheminée de captage. Les autres constituent les fumées rousses caractéristiques des procédés de conversion qui, dans le cas de l'affinage à l'oxygène, sont composées de particules fines. Il est donc nécessaire de capter le gaz au bec du convertisseur et de le débarrasser des poussières.

Le convertisseur à oxygène comprend deux types de dépoussiérages :

- *Le dépoussiérage primaire* captant les poussières générées lors de l'élaboration de l'acier (période de soufflage de l'oxygène dans le bain de fonte). Les fumées récupérées sont appelées gaz d'aciérie dit LD. Elles contiennent essentiellement du fer plus ou moins oxydé. Elles sont épurées par voie humide. Ce procédé de dépoussiérage par voir humide consiste à fixer les poussières sur des gouttelettes d'eau qui sont ensuite séparées du gaz par des laveurs Venturi de type Bischoff. Ce procédé humide engendre une production de boues qu'il faut alors traiter et nécessite un recyclage de l'eau utilisée. Le gaz est récupéré et revalorisé sur le site comme combustible. Les boues sont généralement recyclées dans la chaîne d'agglomération si elles sont raisonnablement chargées en zinc (boues d'aciérie).

- *Le dépoussiérage secondaire* captant les fumées émises lors du chargement fonte-ferraille dans le convertisseur et lors de la coulée de l'acier en poche. Ces fumées rousses assez abondantes se dégagent pendant le versement de la fonte dans le convertisseur. Comme ces fumées ne sont pas très chaudes et la dilution considérable, le dépoussiéreur mis en place est un filtre à manche. Les poussières traversent un support filtrant poreux. La poussière séparée se dépose sur ou dans le support filtrant qui est nettoyé périodiquement par injection d'air comprimé. Par ailleurs, un système d'inertage a été associé à cette technique de dépoussiérage qui consiste à brûler l'air autour de la versée de la fonte dans le convertisseur afin de diminuer l'oxydation des fines particules de fer en oxydes de fer constituant les fumées rousses en sortie de toiture.

Les valeurs limites réglementaires pour les émissions de l'aciérie sont présentées ci-après (Tableau I-6):

Tableau I-6 : Valeurs limites réglementaires pour les poussières d'aciérie (données Arcelor)**.**

ACIERIE	**Débit**	**Valeurs limites réglementaires**	
	Nm^3/h	**mg/Nm^3**	**t/an**
Dépoussiérage secondaire			
Poussières	**800000**	**50**	**315**

4 L'aciérie électrique

Depuis les années 70, la filière électrique de fabrication d'acier est en croissance. En effet, en 1970, 14% d'acier produit dans le monde étaient issus du procédé électrique. En 1980, l'aciérie électrique représentait 23% de la production d'acier mondial, et en 1998, elle représentait environ 34% de la production mondiale d'acier *(43)*. La production d'acier par recyclage de ferrailles tend à être aujourd'hui privilégiée aux dépens de la filière classique de production à partir de minerai. Le four électrique à arc est le réacteur le mieux adapté pour cette production. D'un point de vue environnemental, son principal inconvénient est de co-produire 15 à 20 kg de poussières par tonne d'acier. Ces poussières, qui présentent des teneurs parfois élevées en Zn, Pb ou Cd, doivent être mises en décharge de classe I, mais pourraient pour une part être valorisées dans la filière d'élaboration du Zn.

L'aciérie élabore de l'acier à partir de ferrailles de récupération. Il s'agit d'un procédé discontinu que l'on peut diviser en trois étapes :

- Stockage des ferrailles,
- Elaboration de l'acier au four à arc (Figure I-9),
- Coulée continue.

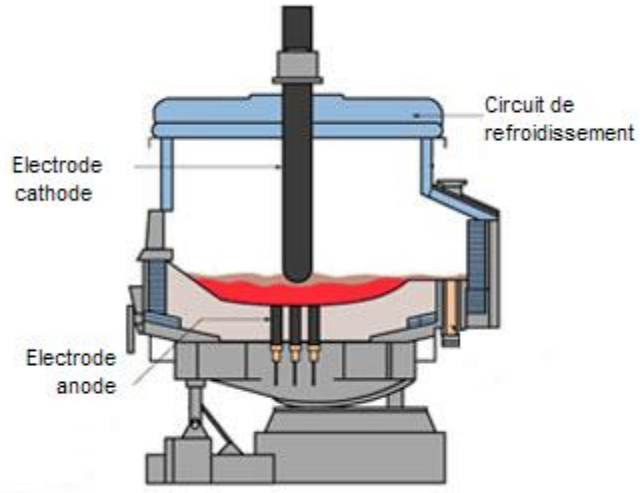


Figure I-9 : Schéma d'un arc électrique *(44)*.

Les ferrailles sont introduites dans le four avec de la chaux puis fondues à l'aide d'un très puissant arc électrique formé entre trois électrodes en graphite La température au sein de

l'arc atteint plusieurs milliers de degrés, de sorte que les ferrailles qui entrent en contact avec lui sont instantanément vaporisées. Ce procédé est très consommateur d'énergie et pose certains problèmes pour des pays (tels que la Chine), qui actuellement n'ont pas encore de distribution suffisante d'électricité pour leur très forte demande en acier. En revanche il permet un recyclage très important des fers et aciers à tous les niveaux, ce qui présente globalement un bilan écologique très favorable. Pour homogénéiser le mélange et accélérer la fusion, des sources d'énergie d'appoint sont utilisées, comme des brûleurs intégrés dans les parois du four ou des lances à oxygène. Pendant cette étape, on procède à ce qu'on appelle la métallurgie primaire, c'est-à-dire que l'on se débarrasse des éléments indésirables contenus dans les ferrailles, et que l'on procède à un premier ajustement de la teneur du bain en carbone et autres éléments souhaités. Ainsi, sous l'action de l'oxygène, les différentes impuretés présentes dans le bain forment des oxydes puis se lient avec la chaux qui avait été introduite dans le four. Ces composés, plus légers que l'acier, surnagent au-dessus du bain et forment ce qu'on appelle le laitier.

L'acier est transporté dans une poche de coulée vers la coulée continue. Il est coulé dans une lingotière sans fond et solidifié au fur et à mesure de sa descente. Il est ensuite découpé en brames ou en billettes.

4.1 Origine des ferrailles

La matière première des aciéries électriques est constituée de ferrailles de récupération de diverses origines. Elles sont entreposées dans un parc à ferrailles et sont manutentionnées par des grappins ou des électro-aimants pour charger des paniers qui alimenteront le four.

Elles sont issues d'origines diverses :

- Chutes des industries de transformation (notamment industrie automobile),
- Copeaux de fraisage,
- Biens de consommation usagés (appareils électroménagers, voitures mises à la casse),
- Acier de construction provenant de la démolition de bâtiments,

etc...

La qualité des ferrailles utilisées est déterminante pour la qualité de l'acier fabriqué. En effet, les diverses impuretés qu'elles contiennent sont susceptibles de modifier les

caractéristiques des produits finaux. On surveille particulièrement la teneur en Cu, en Ni et en Zn, dans la mesure où ces trois éléments s'oxydent moins facilement que le Fe et ne peuvent donc pas être brûlés dans le four par les lances à oxygène. La composition des ferrailles influe d'autre part les émissions particulaires plus ou moins riches en métaux.

4.2 Synthèse des émissions

Les polluants émis dans l'atmosphère par le four à arc sont en majorité des poussières. Selon les procédés, on observe éventuellement aussi des émissions de micropolluants (dioxines, furannes, métaux), d'oxyde de carbone, d'oxydes d'azote, et de composés organiques volatiles *(45)*. Dans un premier temps, on observe l'émission de précurseurs de poussières qui correspondent à la formation, dans l'enceinte du four, de vapeurs, gouttes liquides et particules solides. Dans un deuxième temps, ces précurseurs se transforment en poussières par agglomération et transformations physico-chimiques tout au long du circuit de captage. Parmi les différentes sources de précurseurs, seule la volatilisation des solutés contenus dans le bain et les projections fines provoquées par l'éclatement des bulles de monoxyde de carbone issues de la décarburation du bain d'acier participent de façon majeure à la formation des poussières. Par la suite, les précurseurs peuvent se transformer physiquement: condensation des vapeurs, solidification rapide des fines projections au contact d'une atmosphère plus froide, agglomération - coalescence de particules solides ou liquides pour former des particules plus grosses. L'étude de ce dernier phénomène montre que les particules fines atteignent une taille de l'ordre du micromètre *(46)*.

4.2.1 Dépoussiérage des fumées

Les émissions et les gaz issus du chargement des ferrailles et de la coulée de l'acier sont refroidis puis captés par des hottes et dépoussiérées soit par manches filtrantes (le plus fréquent), soit par électrofiltre à sec (installations allemandes), soit encore plus rarement par laveur venturi (installations anciennes).

La première formule, utilisée dans les aciéries électriques que nous avons étudiées permet d'obtenir, avec des installations bien dimensionnées et bien entretenues des teneurs en

poussières très faibles, par exemple moins de 10 mg/Nm^3. Toutefois, le refroidissement des fumées doit être suffisant pour éviter de brûler les manches filtrantes qui sont en textile.

5 Conclusions

Ce chapitre a permis de décrire le sujet de l'étude ainsi que les procédés des industries visées. La ***spéciation*** *a été définie et son intérêt a aussi été mis en évidence. Le procédé industriel sidérurgique comportant ses deux filières de fabrication de l'acier (intégrée et électrique) a été détaillé, ce qui permet de mettre en évidence les problèmes environnementaux liés à la production de poussières atmosphériques en grande quantité.*

Ainsi, nous venons d'établir les points importants afin de répondre aux problèmes de caractérisation des particules et de détermination de la spéciation des métaux lourds à partir des poussières collectées.

Les bases de l'étude étant établies, le chapitre suivant décrit les sites d'étude, les échantillons étudiés et les moyens de prélèvement des différents produits sidérurgiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) **Fontan, J.,** Les pollutions de l'air. Les connaîtres pour les comprendre. Vuibert, 2003.

(2) **Lamaison, L.** "Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle.," Université de Lille, 2006

(3) **Renoux, A.; Bouland, D.,** Les aérosols Physique et Métrologie. Lavoisier: Paris, 1998.

(4) **Colbeck, I.** Particle emission from outdoor and indoor sources. In *Airbone particulate matter*; Samara, K., Ed., 1995; pp 1-34.

(5) **Brigon, J. M.,** Les effets environnementaux des particules. *Pollution atmosphérique* **2003**, *177*, 91-102.

(6) **Cellier, P.; Garrec, J.-P.; Brignon, J. M.; Jacquemoud, S.** Impacts sur les écosystèmes. In *Pollution par les particules atmosphériques: état des connaissances et perspectives de recherche*; La documentation Française ed.; P.P. Predit, 2005; pp 221-236.

(7) **Ramanathan, V.; Crutzn, P. J.; Kiehl, J. T.; Rosenfeld, D.,** Aerosols, climate and the hydrological cycle. *Science of the total environment* **2001**, *294*, 2119-2124.

(8) **Dulac, F.** In *Lettre n°14 Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC)*; CNRS, 2002; Vol. 14.

(9) **Chester, R.; Nimmo, M.; Keyse, S.,** The influence of saharan and middle eastern desert-derived dust on the trace metal composition of mediterranean aerosols and rainwaters: an overwiev. The impact of desert dust across the Mediterraean. *Kluwer Academic Publi.* **1996**, 253-273.

(10) **Guieu, C.; Chester, R.; Nimmo, M.; Martin, J. M.; Guerzoni, S.; Nicolas, E.; Mateu, J.; Keyse, S.,** Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep-Sea Research Part II - Topical Studies in Oceanography* **1997**, *44*, 655-674.

(11) **Planchon, F. A. M.; Boutron, C. F.; Barbante, C.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Wolff, E. W.; Ferrari, C. P.; Cescon, P.,** Short-term variations in the occurrence of heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the 1920s. *The Science of The Total Environment* **2002**, *300*, 129-142.

(12) **Davidson, C. I.; Jaffrezo, J.-L.; Mosher, B. W.; Dibb, J. E.; Borys, R. D.; Bodhaine, B. A.; Rasmussen, R. A.; Boutron, C. F.; Gorlach, U.; Cachier, H.,** Chemical constituents in the air and snow at Dye 3, Greenland--I. Seasonal variations. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **1993**, *27*, 2709-2722.

(13) **Cahill, T. A.,** Compositional analysis of atmospheric aerosols. *Chemical Analysis Series* **1995**, *133*, 467-476.

(14) **Berger, A.,** Le climat de la Terre. Un passé pour quel avenir? De boeck Université ed. Bruxelle, 1992.

(15) **Bannery, F.** "Les apports atmosphériques particulaires en Arles: Relation avec la sulfatation des matériaux," Paris XII Val de Marne, 1997

(16) **Raes, F.; Dingenen, R. V.; Vignati, E.; Wilson, J.; Putaud, J. P.; Seinfeld, J. H.; Adams, P.,** Formation and cycling of aerosols in the global tropostphere. *Atmospheric environment* **2000**, *36*, 3071-3087.

(17) **CITEPA** "émissions dans l'air en France," CITEPA, 2006.

(18) **Ministry of Health** "Moratlity and morbidity during the London fog of December 1952," 1954.

(19) **Pope, C. A.; Milne, M.,** Composition of air pollution particles. 1999.

(20) **Brunekreef, B.; Holgate, S. T.,** Air pollution and health. *The Lancet* **2002**, *360*, 1233-1242.

(21) **Pope, C. A.; Dockery, D. W.; Schwartz, J.,** Review of epidemilogical evidence of health effects of particulate air pollution. *Inhalation toxicology* **1995**, *7*, 1-18.

(22) **Alleman, L.** "Apports des isotopes stables du plomb au suivi des traces métalliques en Méditerranée et en Atlantique Nord," Université de St Jérôme, Aix-Marseille III, 1997

(23) **Ford, R. G.; Kemner, K. M.; Bertsch, P. M.,** Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel- and lead-ferrihydrite coprecipitates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1999**, *63*, 39-48.

(24) **Baize, D.,** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris, 1997.

(25) **Blum, W.,** Pollution des sols par métaux lourds. *Conseil de l'Europe* **1990**, *men 6*, 4.
(26) **Pacyna, J. M.,** Estimation of atmospheric emissions of the trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* **1984**, *18*, 41-50.
(27) **Berrow, M. L.; Mitchell, R. L.,** Location of trace elements in soil profiles: total contents of particls-size separates. *Earth SciencesTrans. Roy. Soc. Edin.: Earth Sciences* **1991**, *82*, 195-209.
(28) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Hedgecock, C.; Vincent, R.,** Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicol Appl Pharmacol.* **2000**, *166:111 –9*.
(29) **Garnier; 23.2; 118, I. S. P. N.**
(30) **Pacyna, J.,** Source inventories for atmospheric trace metals. *Atmospheric particles* **1998**, *5*, 385-423.
(31) **Pacyna, J.; Pacyna, E. G.,** An assesment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic source worldwide. *Environmental reviews* **2001**, *9*, 269-298.
(32) **Pichard, A.** "Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: zinc," INERIS, 2000.
(33) **Manceau, A.; Lanson, B.; Drits, V. A.,** Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2002**, *66*, 2639-2663.
(34) **Pecheyran, C.** "Détermination des formes chimiques des métaux en phase gazeuse dans différents environnements atmosphériques," Université de Bordeaux I, 1997
(35) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Vincent, R.,** Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicol Appl Pharmacol.* **1999**, *157*, 43-50.
(36) **IPCS; WHO** "Nickel," WHO, 1991.
(37) **Astier, J.** "Grandes Usines sidérurgiques intégrées classiques," Techniques de l'ingénieur.
(38) **Aries, E.; Anderson, D. R.; Fisher, R.; Fray, T. A. T.; Hemfrey, D.,** PCDD/F and "Dioxin-like" PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK. *Chemosphere. in press* **2006**.
(39) **Raguin, J.** "Protection de l'environnement: technologie; la sidérurgie," Techniques de l'ingénieur.
(40) **Le coq, L.** "Elimination des particules," Techniques de l'ingénieur.
(41) **Dechaux, J. C.; Zimmermann, V.; Coddeville, P.,** Tentative d'application d'un modèle lagrangien à la pollution atmosphérique par l'ozone dans la région de Fos-Berre lors de la campagne européenne de juin 1983. *Pollution Atmosphérique* **1987**, *114*, 111-116.
(42) **Author,** www.futura-sciences.com/./imprimer.php?id=565.
(43) **UN ECE.** "Steel series, Iron and Steel scrap," 1995.
(44) **Author,** Four électrique à arc. www.energymanagertraining.com.
(45) **Sofilic, T.; Rastovcan-Mioc, A.; Cerjan-Stefanovic, S.; Novosel-Radovic, V.; Jenko, M.,** Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hasardous Materials* **2004**, *B109*, 59-70.
(46) **Hubert, J. C.** "La formation des poussières dans un four électrique d'aciérie," LSG2M-INPL, 2000

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Composition moyenne en pourcentage massique des poussières en suspension en zone urbaine *(17)*. 12

Figure I-2 : Table périodique des éléments. le fond grisé correspond aux 41 métaux de masse volumique supérieure à 5 g.cm-^{3} et les éléments en gras indiquent les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents *(2)*. 16

Figure I-3 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide *(33)*. 21

Figure I-4 : Schéma des ateliers successifs du procédé de fabrication de l'acier. 22

Figure I-5 : Production de sous produits polluants par les principales unités d'usine sidérurgique intégrée *(37)*. 24

Figure I-6 : Schéma de l'atelier d'agglomération *(38)*. 25

Figure I-7 : Schéma de principe d'un électrofiltre *(40)* 28

Figure I-8 : Le convertisseur à oxygène 30

Figure I-9 : Schéma d'un arc électrique *(44)*. 32

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Emissions atmosphériques mondiales de métaux traces par les sources naturelles (en 10^{3}tonnes/an) *(30)* et par des sources anthropiques au milieu des années 1990 (tonnes/an) *(31)*. 19

Tableau I-2: Réglementation européenne pour As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques PM_{10}. 20

Tableau I-3 : Valeurs limites réglementaires pour les poussières de cuisson de l'atelier d'agglomération (données Arcelor). 26

Tableau I-4 : Flux et teneurs de polluants avant épuration (chaîne de 400m²) *(39)*. 27

Tableau I-5 : Différence de composition entre la fonte et l'acier *(42)*. 30

Tableau I-6 : Valeurs limites réglementaires pour les poussières d'aciérie (données Arcelor). 31

II. SITE D'ETUDE ET MATERIEL ETUDIE

II. SITE D'ETUDE ET MATERIEL ETUDIE

1 LE COMPLEXE SIDÉRURGIQUE D'ARCELOR FOS SUR MER 40

1.1 Implantation géographique ***41***

1.2 Météorologie ***41***

1.3 L'atelier d'agglomération ***42***

1.3.1 Bilan moyen des matières de l'agglomération de Fos/mer *42*

1.3.2 Dispositif de filtration des fumées *43*

1.3.3 Campagnes d'échantillonnage *45*

1.3.3.a Prélèvement des matières premières et du produit fini 45

1.3.3.b Echantillonnage des poussières 47

1.3.3.c Synthèse des échantillons prélevés à l'atelier d'agglomération 48

1.4 Le Convertisseur à oxygène ***49***

2 L'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE 50

Ce chapitre décrit dans un premier temps les sites sidérurgiques étudiés, puis la procédure de prélèvement employée et les échantillons étudiés.

1 Le complexe sidérurgique d'Arcelor Fos sur Mer

Présent dans plus de 60 pays, Arcelor Mittal est le premier producteur sidérurgique mondial avec une production annuelle d'environ 110 millions de tonnes d'acier.

La production d'Arcelor Mittal se répartit en quatre grands marchés (Figure II-1) destinés à l'automobile, à l'électroménager, à l'emballage et au bâtiment.

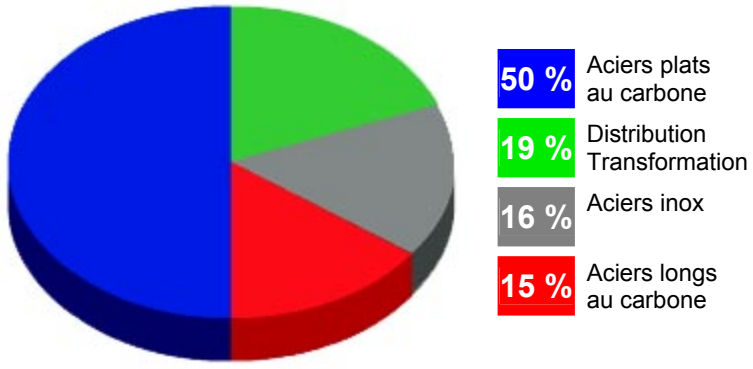


Figure II-1 : Distribution de la production mondiale d'Arcelor Mittal *(1)*.

Implanté dans les Bouches du Rhône à Fos sur Mer, le complexe sidérurgique d'Arcelor Fos sur Mer produit annuellement environ 5 millions de tonnes d'acier sous différentes formes :

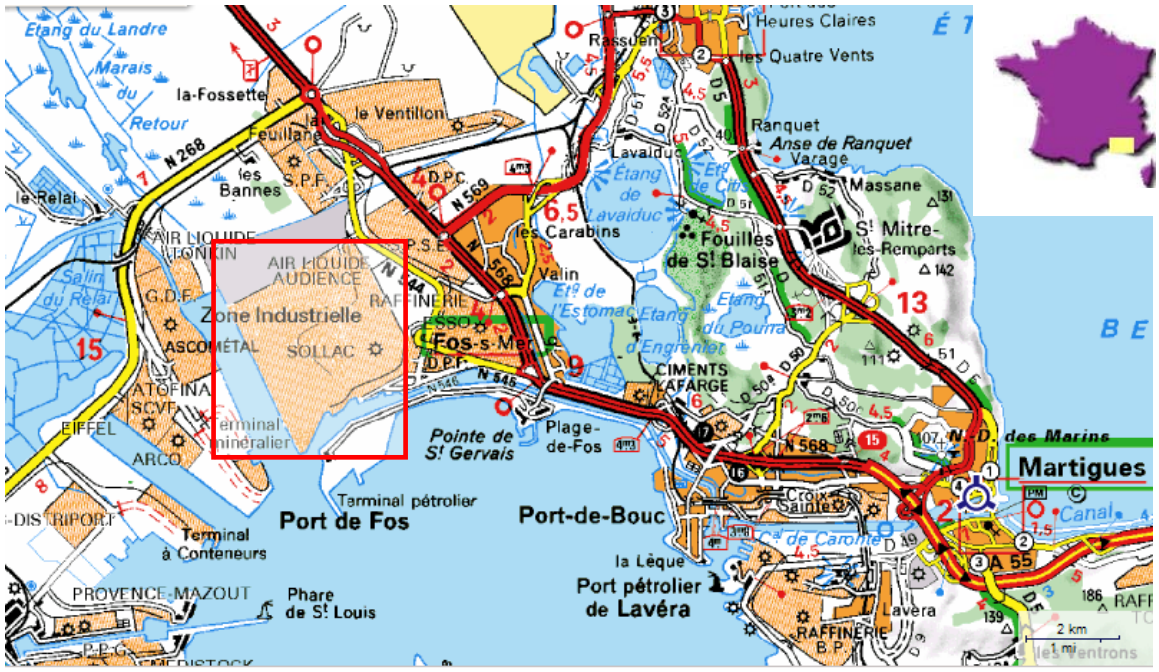
- L'acier plat au carbone (< 1ppm de carbone) constitue les UBC (Ultra Bas Carbone) destinés aux marchés des emballages (canettes), à l'industrie automobile. La présence de carbone dans la composition de l'acier le rend moins malléable et plus cassant.
- L'acier simple destiné au marché électroménager et au bâtiment.

Les pays desservis sont principalement l'Espagne, l'Italie, la Turquie, et la France.

1.1 Implantation géographique

Le complexe est implanté dans la plaine de Crau sur une superficie globale de 1 650 hectares dont 650 sont consacrés à l'activité industrielle. Fos-sur-Mer se situe à environ 50 km au Nord-Ouest de Marseille, sur le littoral méditerranéen entre l'étang de Berre et le Rhône. Le site ne se situe pas dans une zone protégée, mais plus de la moitié de sa superficie est constituée d'espaces naturels que la société a depuis toujours préservés.

Tableau II-1 : Situation géographique d'Arcelor Fos sur Mer (Extrait de la carte IGN 72113 1 :125000)



Depuis 1992, la majorité des industries du site de Fos/mer ont été certifiées selon le référentiel qualité ISO 9001, et depuis 2001 selon ISO 9001 *version* 2000, mais également selon le référentiel environnemental ISO 14001 *(2)* depuis 1998.

1.2 Météorologie

La climatologie de la région montre la prédominance de trois types de situations caractéristiques *(3)*:

- des vents modérés à très forts de secteur Nord-Nord-Ouest (Mistral),
- des vents modérés de secteur Est à Sud-Est avec précipitations,

- des périodes ensoleillées ou faiblement nuageuses (anticycloniques) avec vent faible à nul.

L'été, les écarts de température entre mer et terre font alterner des brises de mer, le jour, avec des brises de terre, la nuit. L'étang de Berre (150 km^2 environ) est également à l'origine de brises qui s'ajoutent aux précédentes.

Le Mistral est le vent prédominant dans la région (Figure II-2). Les émissions des industries situées en côte littorale sont donc majoritairement déplacées vers la mer. Néanmoins, pour certaines conditions de vent faible associé à des précipitations, les panaches émis par les cheminées des sites industriels retombent à proximité, conduisant à une pollution de la zone alentour.

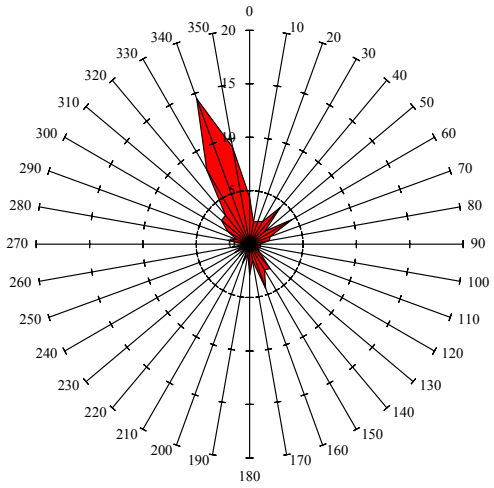


Figure II-2 : Rose des vents à Port de Bouc pour l'année 2005 (données Météofrance, 2006).

1.3 L'atelier d'agglomération

1.3.1 Bilan moyen des matières de l'agglomération de Fos/mer

Les matières premières sont introduites dans le procédé pour fabriquer le minerai aggloméré. Le Tableau II-2 suivant présente les proportions de ces entrées nécessaires à la fabrication d'une tonne d'aggloméré.

Tableau II-2 : Bilan moyen des matières de l'atelier d'agglomération de Fos/mer.

Produits	kg/t aggloméré	Proportion
ENTREE		
Minerai	816	55.9%
Boues d'aciérie	6	0.4%
Matériels recyclés	32	2.1%
Fondants (castine + chaux)	130	8.9%
Coke	46	3.1%
Fines de retour	433	29.6%
SORTIE		
Aggloméré criblé expédié au Haut-fourneau	1000	

1.3.2 Dispositif de filtration des fumées

Jusqu'en 2005, l'atelier d'agglomération de Fos/mer disposait d'un système de filtration par électrofiltres mettant en action trois champs électriques successifs. Leur fonctionnement est décrit dans le chapitre 1. Le site sidérurgique de Fos sur Mer a récemment installé sur une des deux gaines d'évacuation des fumées (gaine Nord) un filtre à manche après les électrofiltres (Figure II-3 et Figure II-4), afin d'abaisser encore plus la concentration en poussières émises, en SO_2 et en métaux lourds (Pb surtout). Le traitement de désulfuration est obtenu par injection de chaux humidifiée, tandis que l'abattage des dioxines et des métaux lourds se fait par injection de charbon actif. L'installation de ce filtre à manche permet de diminuer encore de 40% les rejets atmosphériques de poussières et de 25% la teneur en SO_2 total.



Figure II-3 : Photo des électrofiltres à l'atelier d'agglomération de Fos/mer.



Figure II-4: Photo du filtre à manche installé en aval de l'une des gaines d'évacuation des fumées à l'atelier d'agglomération de Fos/mer.

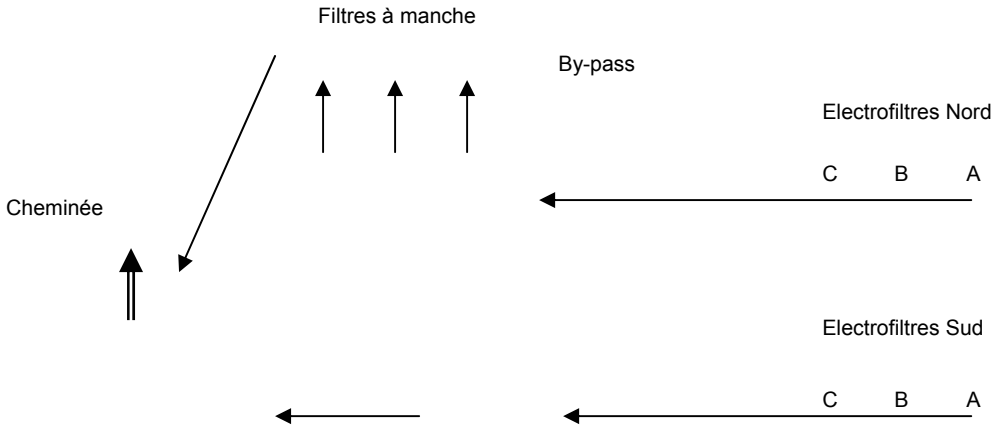


Figure II-5 : Schéma du système de filtration des fumées issues du procédé d'agglomération.

Le schéma de la Figure II-5 permet de comprendre les trajets d'évacuation des poussières. Ainsi, la moitié des poussières produites subit donc une filtration supplémentaire (filtre à manche) en plus de la filtration par les électrofiltres.

1.3.3 Campagnes d'échantillonnage

Les campagnes de prélèvement ont été effectuées soit dans le cadre de la convention n°02-74-074 impliquant l'ADEME, Arcelor, SECHAUD Environnement, Micropolluants Technologie, UT*2a* et le CEREGE (atelier d'agglomération, aciérie électrique) soit par un laboratoire agrée (Bureau Veritas) à la demande d'Arcelor Fos sur Mer dans le cadre de ce travail de thèse.

1.3.3.a Prélèvement des matières premières et du produit fini

Afin de connaître la composition des matières introduites dans le process et de comprendre la spéciation des métaux dans les émissions atmosphériques, nous avons prélevé sur trois jours des échantillons de matériel introduit, et du produit fini (le minerai aggloméré). Les prélèvements ont été planifiés en 2004 sur trois jours consécutifs sans changement de pile

d'homogénéisation ni de variation de matière première (même pays d'origine des matériaux), afin d'obtenir un suivi des teneurs en métaux et/ou de leur spéciation du début jusqu'à la fin du procédé d'agglomération.

A titre comparatif, et afin de s'affranchir des doutes concernant la représentativité de ces prélèvements et la reproductibilité des résultats, d'autres prélèvements de même nature ont été effectués sur un autre site sidérurgique similaire. Pour des raisons de clarté, nous ne présenterons ici que les résultats obtenus sur le site de Fos/mer. Néanmoins, à titre comparatif, nous pourrons faire quelquefois référence à l'étude effectuée sur l'autre site sidérurgique.

Afin de mieux comprendre quels sont les matériaux qui ont été échantillonnés, un schéma de l'atelier d'agglomération avec les différents lieux de prélèvements figure ci-dessous (Figure II-6).

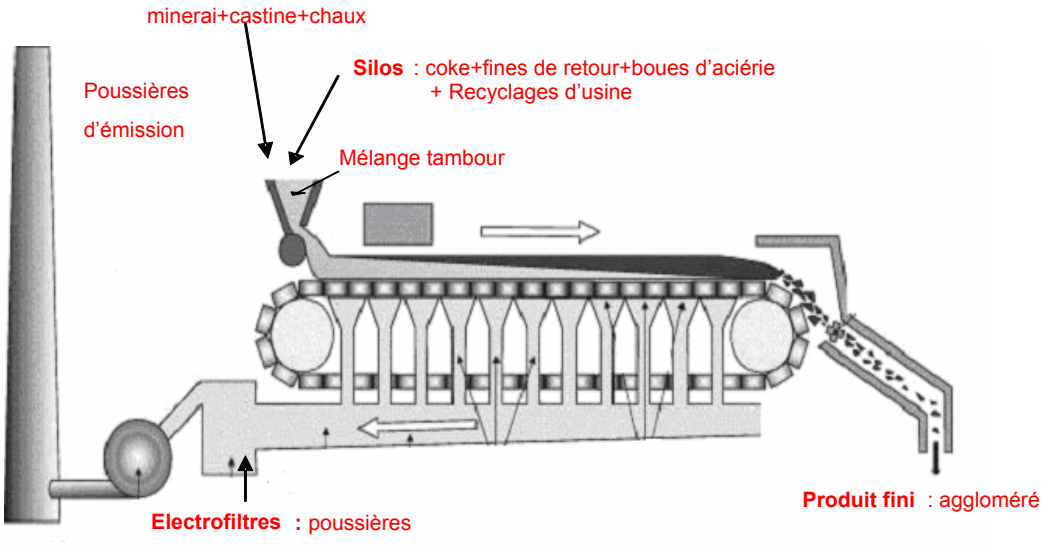


Figure II-6 : Localisation des prélèvements à l'atelier d'agglomération

Les produits qui ont été échantillonnés sont récapitulés dans le Tableau II-3:

- ***Le minerai de fer*** (MINERAI)**,**

- ***les additifs*** (castine (*CALC*), combustible (*COKE*), chaux (*CAO*)),
- ***le mélange tambour*** (*TAMB*) correspondant au mélange des produits tels que la chaux, la castine, les fines de retour et le combustible. Il représente donc une moyenne de la composition de ces produits,
- ***les produits recyclés*** (boues d'aciérie (BOUE), fines de retour (FR), recyclage d'usine (RU)),
- ***le minerai aggloméré*** c'est-à-dire le produit final de l'atelier d'agglomération.

1.3.3.b Echantillonnage des poussières

Concernant les poussières d'émission, il existe actuellement une norme en vigueur en France pour le prélèvement des métaux lourds totaux à l'émission des unités industrielles. Cette norme expérimentale est la norme XP-X43-051 de juin 2001. Celle-ci concerne la détermination totale des métaux lourds à l'émission de sources fixes. Elle est validée pour les métaux et métalloïdes suivants : Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Th, V, Zn remplacée en mai 2004 par la norme NF EN 14385 pour laquelle le principe de prélèvement reste inchangé. Cette norme repose sur le principe de prélèvement isocinétique (c'est-à-dire que le débit de pompage est égal au flux de gaz dans lequel se trouvent les poussières, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de ségrégation des particules) d'un échantillon de fumées représentatif et de collecte de la fraction particulaire sur filtre chauffé. Une ligne de prélèvement avec une dérivation est représentée par la Figure II-7.

Les poussières générées par le procédé de fabrication de l'aggloméré ont été prélevées d'une part au niveau des électrofiltres, dans les trois champs successifs (A, B, et C) (ces échantillons seront nommés *EF chp A, EF chp B et EF chp C*), et d'autre part, à la base de la cheminée (pour des raisons d'accessibilité), après les électrofiltres et avant le passage des poussières dans l'atmosphère (*PM EMIS*).

Suite à la mise en place du filtre à manche, des prélèvements de poussières ont été effectués sur la gaine Nord à la base de la cheminée. Ces poussières (notées *PM EMIS TFA*) ont donc subi une première filtration par les électrofiltres, puis une seconde par le filtre à manche (Figure II-8).

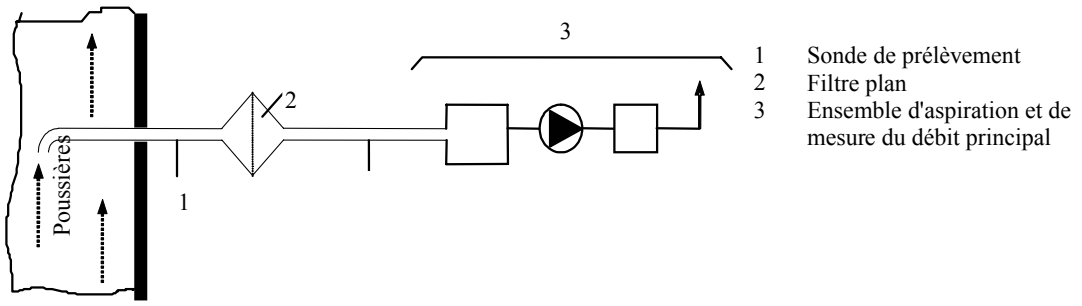


Figure II-7 : Ligne de prélèvement des métaux lourds.

Plusieurs campagnes de prélèvement ont eu lieu sur 3 années (2003 à 2006). Les poussières ont été recueillies sur des filtres en quartz de 85mm de diamètre. La Figure II-8 présente la localisation des points de prélèvement des poussières à l'atelier d'agglomération.

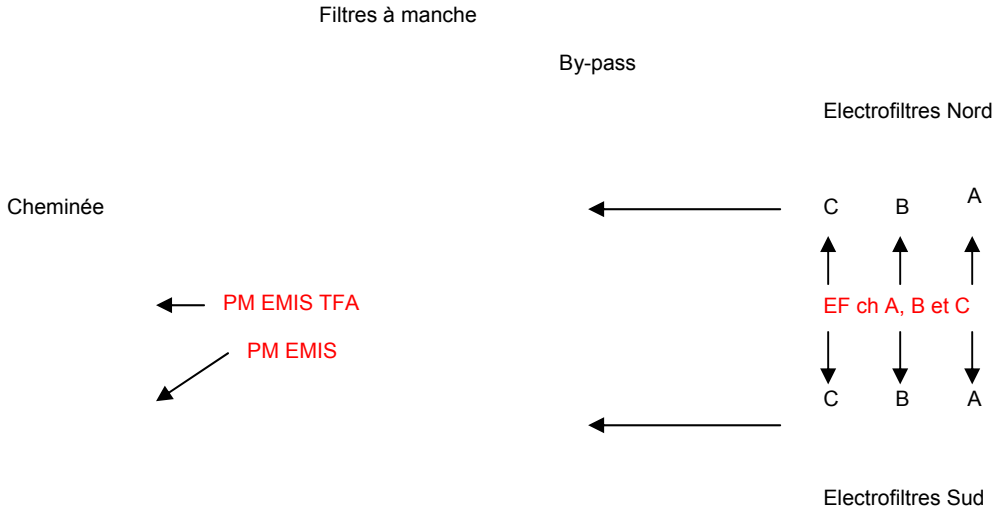


Figure II-8 : Situation des points de prélèvement des poussières

1.3.3.c Synthèse des échantillons prélevés à l'atelier d'agglomération

Pour plus de clarté, le tableau ci-dessous (Tableau II-3) fait la synthèse des échantillons prélevés à l'atelier d'agglomération en indiquant les lieux de prélèvement et les abréviations données dans la suite de l'étude.

Tableau II-3 : Synthèse des échantillons prélevés à l'atelier d'agglomération.

Nature de l'échantillon	Lieu de prélèvement	Nom donné
Matière Premières		
Minerai de fer	Tas de minerais	MINERAI
Castine	Tas de minerais	CALC
Combustible	Tas de minerais	COKE
Chaux	Tas de minerais	CAO
Mélange minéral	Tambour	TAMB
Boues d'aciérie	Matériel recyclé	BOUES
Fines de retour	Matériel recyclé	FR
Recyclage d'usine	Matériel recyclé	RU
Poussières		
Poussières d'électrofiltres	Electrofiltres champ A	EF ch A
Poussières d'électrofiltres	Electrofiltres champ B	EF ch B
Poussières d'électrofiltres	Electrofiltres champ C	EF ch C
Poussières d'émission	Cheminée	PM EMIS
Poussières d'émission	Cheminée avec TFA	PM EMIS TFA
Produit fini		
Minerai aggloméré	Sortie de la chaîne	AGGLO

1.4 Le Convertisseur à oxygène

Deux types d'échantillons ont été prélevés au convertisseur à oxygène (*Basic Oxygen Furnace* en anglais). Il s'agit de poussières prélevées avant le dépoussiéreur (UF pour *Unfiltered* BOF pour *Basic Oxygen Furnace*) et de poussières prélevées après le passage au travers du filtre à manche (F pour *Filtered* BOF).

Ces prélèvements ont été effectués durant deux campagnes d'échantillonnage.

Les poussières prélevées après filtre ont été recueillies de la même façon qu'à l'atelier d'agglomération au moyen d'une canne de prélèvement selon la norme XP-X43-051. Quelques centaines de milligrammes ont été recueillis lors de chaque campagne. Les

poussières ont été recueillies sur les filtres en quartz de 85 mm de diamètre. Le Tableau II-4 récapitule le type d'échantillons prélevés au niveau du convertisseur à oxygène.

Tableau II-4 : Synthèse des échantillons prélevés au convertisseur à oxygène

Nature de l'échantillon	Lieu de prélèvement	Nom donné
Poussières avant filtre	Trémie du dépoussiéreur	UF BOF
Poussières après filtre	Cheminée	F BOF

2 L'Aciérie électrique

Deux campagnes de mesure ont été réalisées sur deux installations différentes, notamment par leur type de production. Néanmoins, et comme pour le complexe sidérurgique, les résultats obtenus étant très proches, nous ne présenterons les résultats que pour l'une de ces installations. Cependant, à titre indicatif, nous pourrons faire référence aux résultats obtenus pour l'autre installation électrique. L'aciérie électrique présentée produit des aciers inox et comprend deux fours de fusion dépoussiérés par aspiration et traitement des fumées par un filtre à manche.

En l'absence de méthode normalisée pour les prélèvements de poussières non canalisées (rejet à partir du filtre à manche), SECHAUD Environnement a réalisé des prélèvements de poussières sur filtres à l'aide de trois capteurs à grand volume d'aspiration de type SAPELEM. La méthode de prélèvement a été mise au point par SECHAUD Environnement. Elle consiste à prélever un débit important d'air empoussiéré au niveau du plénum du filtre à manche.

Le préleveur est un capteur omnidirectionnel (aspiration annulaire) de forme voisine des préleveurs d'air ambiant dans les réseaux de surveillance. Le débit d'aspiration de ces préleveurs est de 12 à 14 Nm^3/h. Entièrement mécanique, ce préleveur est capable de fonctionner dans des fumées très chaudes (jusqu'à 300°C).

15 prélèvements étaient disponibles, se répartissant en cinq prélèvements avant filtre à manche (UF pour *Unfiltered* EAF pour *Electric Arc Furnace*), 1 prélèvement du gâteau du filtre à manche (c'est-à-dire les poussières retenues) (noté Gâteau EAF) et sept prélèvements après le filtre à manche (notés F pour *filtered* EAF).

Pour plus de clarté, les prélèvements ont été notés comme indiqué dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Synthèse des échantillons prélevés à l'aciérie électrique.

Nature de l'échantillon	Abréviation
Avant filtre	UF EAF
Gâteau filtre	Gâteau EAF
Après filtre	F EAF

Une fois les échantillons collectés (matières premières, produit fini, poussières), il faut en extraire le maximum d'informations. Les éléments sur lesquels l'étude est basée sont Cd, Pb et Zn. L'objectif premier de ce travail va être de caractériser ces différents produits et d'identifier les phases porteuses de ces métaux.

Le prochain chapitre décrit les différentes techniques d'analyse de ces produits.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) **Données Arcelor**.
(2) **Lecoanet, H.** "Retombées métalliques sur les sols de la région Fos-Berre (sud de la France): Approche magnétique et géochimique appliquée à,la discrimination des sources d'émission.," Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille III, Faculté des sciences et techniques de Saint Jérôme, 2000
(3) **Airfobep** "Bilan des Emissions Atmosphériques sur l'année 2005," 2005.

LISTE DES FIGURES

Figure II-1 : Distribution de la production mondiale d'Arcelor Mittal *(1)*. 40
Figure II-2 : Rose des vents à Port de Bouc pour l'année 2005 (données Météofrance, 2006). 42
Figure II-3 : Photo des électrofiltres à l'atelier d'agglomération de Fos/mer. 44
Figure II-4: Photo du filtre à manche installé en aval de l'une des gaines d'évacuation des fumées à l'atelier d'agglomération de Fos/mer. 44
Figure II-5 : Schéma du système de filtration des fumées issues du procédé d'agglomération. 45
Figure II-6 : Localisation des prélèvements à l'atelier d'agglomération 46
Figure II-7 : Ligne de prélèvement des métaux lourds. 48
Figure II-8 : Situation des points de prélèvement des poussières 48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1 : Situation géographique d'Arcelor Fos sur Mer (Extrait de la carte IGN 72113 1 :125000) 41
Tableau II-2 : Bilan moyen des matières de l'atelier d'agglomération de Fos/mer. 43
Tableau II-3 : Synthèse des échantillons prélevés à l'atelier d'agglomération. 49
Tableau II-4 : Synthèse des échantillons prélevés au convertisseur à oxygène 50
Tableau II-5 : Synthèse des échantillons prélevés à l'aciérie électrique. 51

III. TECHNIQUES D'ANALYSE

III Techniques d'analyses

1 DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE (DRX) 57

2 SPECTROMÉTRIE À DISPERSION D'ÉNERGIE COUPLÉ AU MEB (MEB-EDS) 58

3 MICRO SPECTROSCOPIE EN FLUORESCENCE X (μ-XRF) 59

4 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X (XAS) 60

4.1 Principe 60

4.2 Formalisme 63

4.3 . Conditions expérimentales 65

4.3.1 Le rayonnement synchrotron 65

4.3.2 Lignes de lumière 65

4.3.2.a Extraction et exploitation des données 66

4.3.2.a.a Traitement des spectres XANES 66

4.3.2.a.b Extraction des oscillations EXAFS 67

4.3.2.b Combinaison linéaire de spectre EXAFS 69

4.3.2.c Simulation numérique 70

4.3.2.d Eléments et seuils analysés 71

5 ANALYSE ÉLÉMENTAIRE 76

5.1 Protocole expérimental 77

5.2 Analyse 78

5.3 Validation de la méthode 79

5.3.1 Taux de recouvrement 79

6 EXTRACTIONS CHIMIQUES 80

6.1 Avantages et inconvénients 81

6.2 Protocole expérimental 81

6.2.1 La fraction soluble 82

6.2.2 La fraction carbonatée 82

6.2.3 La fraction réductible 83

6.2.4 La fraction oxydable 83

6.2.5 La fraction résiduelle 83

6.3 Choix du protocole 84

6.4 Validation du protocole 86

6.4.1 Spécificité des extractions 86

6.4.2 Importance des répliques des attaques 89

7 SYNTHÈSE DES TECHNIQUES APPLIQUÉES SUR LES ÉCHANTILLONS 92

L'objectif principal de cette thèse est de caractériser les poussières d'émissions générées par l'atelier d'agglomération, le convertisseur à oxygène et l'aciérie électrique dans le procédé de fabrication de l'acier. Ainsi, notre travail s'articule en deux points :

- ***la caractérisation physicochimique des particules*** ;

- ***l'étude de la spéciation du Pb, du Cd et du Zn*** (phase(s) porteuse(s) de ces métaux, environnement atomique et solubilité).

Cette étude nécessite donc l'utilisation de techniques d'analyses physiques et chimiques complémentaires. De plus, des outils performants et de grande sensibilité sont indispensables à la détection des éléments traces, présents à de très faibles teneurs.

Tableau III-1: Techniques de caractérisation utilisées

Techniques*	**Objectif**	**Accès**
DRX	Minéralogie	CEREGE
µ-DRX		CEREGE
MEB	Morphologie (taille)	CEREGE
MEB-EDS	Répartition des majeurs et des traces (chimie)	CEREGE CRMCN/CP2M
µ-XRF		CEREGE
XAS (EXAFS, XANES)	Spéciation : environnement atomique	Synchrotron de Grenoble (ESRF)
Extractions chimiques	Solubilité des métaux	CEREGE
ICP-AES	Composition chimique	CEREGE

**Abréviations :*

DRX : Diffraction des rayons X

µ-DRX : Micro-diffraction des rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

MEB-EDS : MEB équipé d'un spectromètre d'émission X à dispersion d'énergie

µ-XRF : Micro-spectroscopie de fluorescence des rayons X

XAS : Spectroscopie d'absorption des rayons X, Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) et X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

Les techniques utilisées se répartissent en deux catégories :

- Techniques physiques :

Les résultats de la DRX, permettent d'identifier les principales phases minéralogiques (limite de détection d'environ 5% en masse) qui composent les produits sidérurgiques. Le MEB-EDS apporte des informations sur la taille et sur la répartition des différents éléments composant les poussières sidérurgiques. A une autre échelle (échelle atomique), la spectroscopie XAS est une méthode d'investigation de la spéciation d'un élément spécifique qui permet de déterminer l'environnement atomique (distances, nature et nombre de voisins) et la structure électronique (son degré d'oxydation notamment) d'un atome cible. Enfin, la Micro-fluorescence X (μ-XRF) permet d'obtenir une analyse chimique spatiale.

- Techniques chimiques :

Les échantillons sont soit minéralisés par voie humide afin de déterminer leur composition chimique (concentration en éléments), soit solubilisés par des réactifs chimiques d'agressivité croissante afin de déterminer le degré de solubilité des phases et des métaux qui leur sont associés. Ils sont ensuite analysés par spectrométrie d'émission induite par couplage plasma (ICP-AES).

La suite de ce chapitre est consacrée à la description des techniques utilisées.

1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

La composition minéralogique des produits sidérurgiques a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique, basée sur la loi de Bragg, est sensible aux phases cristallisées d'un échantillon. En effet les composés cristallins ont la propriété de diffracter suivant des angles et des intensités spécifiques. Par comparaison avec une base de données de produits de référence, les différentes phases cristallisées présentes à plus de 5% massique sont identifiées. Les mesures ont été effectuées au CEREGE avec un diffractomètre Philips de type PW3710, équipé d'une anti-cathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,79 Å), à 40 kV et 40 mA. Les échantillons, préalablement broyés au mortier et préparés sur un support en aluminium, sont analysés dans un domaine angulaire compris entre 5° et 90°, avec un temps de comptage de 5s par pas de 0.05° pour les études globales et de 10s par pas de 0.025° pour les études fines.

Estimation des proportions des phases minérales présentes dans un échantillon :

Dans certains cas, les proportions des phases minérales de certains échantillons ont été estimées par affinement Rietveld *(2)* du diffractogramme du filtre à partir du logiciel Fullprof *(3)*. La méthode consiste à modéliser par la méthode des moindres carrés l'ensemble du diagramme de diffraction en utilisant comme variables des caractéristiques instrumentales (résolution du diffractomètre) et des paramètres structuraux (paramètres de maille, coordonnées atomiques).

2 Spectrométrie à dispersion d'énergie couplé au MEB (MEB-EDS)

Les analyses microscopiques ont été effectuées sur un microscope à balayage (appareil Philips 515) de tension 20kV équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie (microsonde EDS (Energy Dispersive Spectrometry) avec système d'analyse Oxford enregistrant les raies de fluorescence X émises après excitation électronique. La résolution spatiale en mode imagerie (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés) est inférieure à 0.1 µm. Les images d'électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir dans certains cas, selon l'état de la surface, un bon contraste cristallographique. L'instrument permet aussi de réaliser l'analyse d'éléments allant jusqu'à l'uranium avec des limites de détection aussi basses que 1 %. Pour cette étude, les échantillons analysés ont été métallisés au carbone puis placés sur un support en aluminium.

Afin d'observer les espèces carbonées (carbonates, graphite…) dans les échantillons, certaines analyses ont été effectuées sur un MEB environnemental (appareil Environnemental PHILIPS XL 30 ESEM couplé à un système de microanalyse EDAX). A la différence des MEB conventionnels qui nécessitent un vide poussé à tous les niveaux de la colonne, l'ESEM Philips XL 30 fonctionne avec une pression pouvant atteindre 50 Torr. Cet aspect a l'avantage de ne pas nécessiter de métallisation au carbone.

3 Micro spectroscopie en fluorescence X (µ-XRF)

L'utilisation analytique de la fluorescence repose sur le fait que l'intensité du rayonnement émis est proportionnelle à la concentration des atomes excités et que les longueurs d'onde qui le composent sont caractéristiques de ces atomes.

Les mesures de µ-XRF ont été réalisées au CEREGE à Aix en Provence sur un microscope analytique aux rayons X, l'XGT-5000 commercialisé par Horiba-Jobin Yvon. La source d'excitation est un rayonnement X primaire produit par un tube à rayons X équipé d'une anode en Rhodium (Rh). La tension électrique appliquée peut être de 15, 30 ou 50 kV. Le faisceau de rayons X est focalisé à l'aide de capillaires paraboliques à 100µm. La résolution en énergie de son détecteur EDS, refroidi à l'azote liquide, est de 145 eV pour la raie Kα du Mn.

Comparaison des techniques MEB-EDS et µ-XRF :

Les appareils de µ-XRF et les microscopes électroniques MEB-EDS sont basés sur le principe qui est l'émission de fluorescence mais ils diffèrent principalement par leur mode d'excitation. Le tableau suivant compare les caractéristiques de ces deux techniques et les applications qui en découlent.

Tableau III-2 : Comparaison des caractéristiques du MEB-EDS et de la µ-XRF*(4)*.

Caractéristiques	MEB-EDS	µ-XRF
Source d'excitation	Electrons	Rayons X
Tension	10 à30 kV	15 à50 kV
Destructivité	non	non
Préparation d'échantillon	Souvent métallisation	Aucune
Type d'échantillon	Solide	Solide, liquide
Taille du faisceau	1.2 nm	10 ou 100µm
Elements détectables	De ^{4}Be à ^{92}U	De ^{11}Na à ^{92}U
Limites de détection mg/kg	1000	100
Chambres à détection	Vide ou pression variable	Pression atmosphérique
Détecteur	Refroidissement azote	Refroidissement azote
Applications	Répartition des éléments majeurs	Répartition des éléments majeurs et traces

Les principales différences résident dans la profondeur de pénétration des faisceaux et dans la limite de détection, (la limite de détection de la µ-XRF étant dix fois plus basse que celle du MEB-EDS).

4 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

4.1 Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une technique qui utilise le rayonnement synchrotron. Elle permet de déterminer la spéciation d'un élément cible (l'atome absorbeur) présent dans un échantillon solide, liquide ou gazeux, c'est-à-dire qu'elle renseigne sur son **environnement atomique** (distances, nature et nombre des plus proches voisins) ainsi que le degré d'oxydation de l'élément cible *(5)*.

La technique est basée sur l'excitation des électrons de niveaux de cœur (K ou L) d'un atome provoquée par l'absorption d'un photon d'énergie *hv* (avec *h* la constante de Plank et ν la fréquence du photon). Son principe consiste à mesurer le coefficient d'absorption des rayons X (µ) par un échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement X incident (E). Ce coefficient (µ) se calcule suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I_t = I_0.e^{(-\mu x)},$$

I_0 et I_t étant respectivement l'intensité du faisceau incident et du faisceau transmis et x l'épaisseur de l'échantillon.

En ***transmission***, le coefficient d'absorption se calcule donc par l'équation suivante:

$$\mu(E)x = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right)$$

Pour des systèmes dilués, où l'élément cible est présent à faible concentration (ce sera notre cas), le mode de détection utilisé est la ***fluorescence*** X, proportionnelle à l'absorption. Ce mode de détection permet d'être sélectif vis-à-vis de l'information recueillie. S'il s'agit d'une détection de fluorescence, le coefficient d'absorption se calcule alors par l'équation suivante, le signal mesuré étant directement proportionnel à l'absorption :

$$\mu(E) \propto \frac{I_f}{I_0}$$

Les structures du spectre d'absorption μ(E) traduisent les différents processus physiques qui se produisent lors de l'excitation des électrons de cœur (électron 1s pour le seuil K).

Trois zones se distinguent sur le spectre d'absorption μ(E) des faibles aux plus fortes énergies (Figure III-1) :

- *La zone de préseuil (1)*:

Dans cette zone, l'énergie des photons incidents est trop faible pour permettre l'excitation des électrons de l'élément étudié. En mode transmission, cette partie correspond à l'absorption par les autres constituants de l'échantillon ainsi que par les autres couches électroniques de l'élément sondé. En mode fluorescence, avec un détecteur résolu en énergie, l'avant-seuil est proche de zéro. Le coefficient d'absorption mesuré au préseuil va servir à la normalisation des données; son extrapolation après-seuil est notée $\mu_0(E)$.

- *La région du seuil nommée XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) (1)*

Elle est caractérisée par une brutale augmentation du coefficient d'absorption, et est appelée seuil d'absorption. L'énergie du seuil est notée E_0 et est par convention calibrée, au cours de l'expérience, à la valeur de l'énergie de Fermi. Dans cette zone, l'énergie incidente est dans un premier temps suffisante pour éjecter l'électron de coeur vers une couche électronique voisine du continuum. Différents pics caractéristiques de transition électroniques particulières apparaissent: pré-pics, épaulements dans le seuil ou encore « raie blanche ».

Lorsque l'énergie des photons incidents augmente, l'électron de coeur est éjecté vers le continuum d'énergie et devient un photo-électron. Dans cette gamme d'énergie, l'énergie cinétique de ce photo-électron éjecté est faible (libre parcours moyen élevé), favorisant alors les phénomènes de diffusion multiple. La région XANES renseigne sur la structure et la symétrie de l'élément étudié ainsi que sur son degré d'oxydation.

- *La zone EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) (1)*

Elle s'étend sur environ 1000 eV au-delà du seuil. L'énergie cinétique avec laquelle l'électron est éjecté des atomes s'accroît et les phénomènes de diffusion multiples sont moins probables (libre parcours moyen faible). Dans le cas d'un gaz mono-atomique, où l'atome est isolé, le coefficient d'absorption reste monotone dans la région EXAFS. Quand l'atome excité est entouré par d'autres atomes, le photo-électron peut-être rétrodiffusé par les atomes de la sphère de coordination de l'atome central. Les interférences entre l'onde émise par l'atome central et l'onde rétrodiffusée donnent lieu aux oscillations EXAFS. L'étude de ces oscillations va donc fournir des informations structurales sur l'environnement de l'élément étudié, la distance, la nature et le nombre des atomes voisins de l'atome absorbeur. Dans cette région, le spectre d'absorption $\mu(E)$ est la combinaison de deux fonctions : une fonction lentement décroissante notée $\mu_1(E)$ et une fonction oscillante autour de $\mu_1(E)$. Le signal EXAFS est alors défini par la fonction $\chi(E)$ et s'écrit :

$$\chi(E)=(\mu(E)-\mu1(E))/(\mu1(E)-\mu0(E))$$

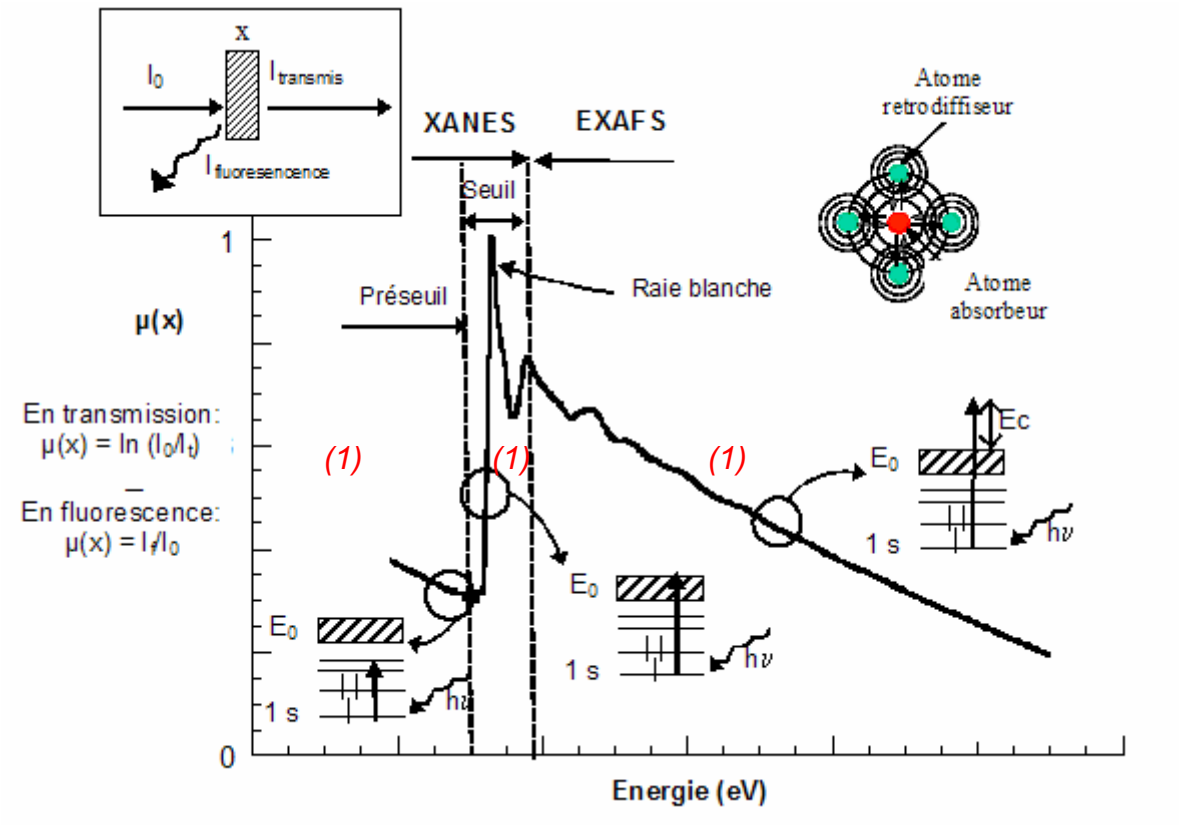


Figure III-1 : Spectre d'absorption X enregistré au seuil K d'un élément donné

4.2 Formalisme

L'équation EXAFS généralisée est établie moyennant certaines approximations: (i) les ondes incidentes sont supposées planes et non-sphériques (approximation en ondes planes), (ii) seuls sont pris en compte les trajets aller et retour de l'électron de l'atome central vers chacun de ses voisins (approximation de la diffusion simple), (iii) le champ électromagnétique est supposé uniforme, cette approximation restant valide tant que la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est plus grande de l'extension spatiale de la région d'interaction, *i.e.* l'extension des orbitales 1s (approximation dipolaire électrique) et (iv) les fluctuations de distances inter-atomiques (statiques et dynamiques) demeurent limitées et peuvent être traduites par une distribution gaussienne de largeur σ (approximation harmonique). Cette équation s'écrit de la façon suivante :

$$\chi(k) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{N_i S_0^2}{kR_i} \left| f_i(\theta, k, R_i) \right| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} \sin\left(2kR_i + \phi_i(k) + 2\delta_c(k)\right)$$

avec :

- N_i : nombre de voisins situés à la distance R_i de l'atome absorbeur,

- R_i, longueur effective du chemin i, soit la distance absorbeur-voisin,

- σ_i, facteur de Debye-Waller comprenant les termes de désordre structural (distribution des distances) et de désordre dynamique (agitation thermique) pour le chemin i,

- S_0^2, terme de réduction dû aux effets multi-électroniques (phénomène d'atténuation),

- $\left| f_i (\theta, k, R_i) \right| = A_i$, amplitude de rétrodiffusion de l'atome i, selon l'angle θ par rapport à la direction de l'onde incidente,

- $\lambda(k)$, libre parcours moyen du photo-électron éjecté,

- $\delta_c(k)$, fonction de déphasage induit par la traversée du potentiel de l'atome central,

- et $\Phi_i(k)$, fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur pour le chemin i.

Au sein d'un échantillon, les contributions de chacun des atomes voisins sont additives. Si on définit une couche atomique comme l'ensemble des atomes (N_i), de nature chimique identique (i) et à la même distance de l'atome central (R_i), alors le signal EXAFS total s'écrit comme la somme sur toutes les couches (i) des signaux EXAFS partiels. Ainsi le signe somme permet de tenir compte de chaque paire atomique qui engendre une sinusoïde.

Le terme sinus traduit l'interférence entre l'onde incidente et l'onde retrodiffusée. La fréquence des oscillations dépend de la distance inter-atomique mais aussi de la nature des atomes (la nature des atomes de chaque paire est à l'origine d'un déphasage spécifique $\Phi_i(k)$).

Le terme d'amplitude est lié au nombre de voisins, à la distance, à la nature et à la densité électronique de l'élément rétrodiffuseur i. Plus la densité électronique d'un élément est forte, plus son amplitude de rétrodiffusion est importante.

4.3. Conditions expérimentales

4.3.1 Le rayonnement synchrotron

La mesure du coefficient d'absorption nécessite un flux de photons incident important, une source continue de longueur d'onde et est donc réalisée avec un rayonnement synchrotron. Le rayonnement synchrotron est la radiation électromagnétique émise par des électrons circulant à des vitesses relativistes (1 à 6 GeV), le long d'une trajectoire circulaire. Les électrons sont introduits dans un anneau de stockage maintenu sous ultravide (Figure III-2). Le rayonnement est émis dans les aimants de courbure et les éléments d'insertion installés sur les sections droites de l'anneau de stockage. Les qualités du rayonnement synchrotron dépendent du faisceau d'électron qui circule dans l'anneau de stockage et des dispositifs d'insertion.

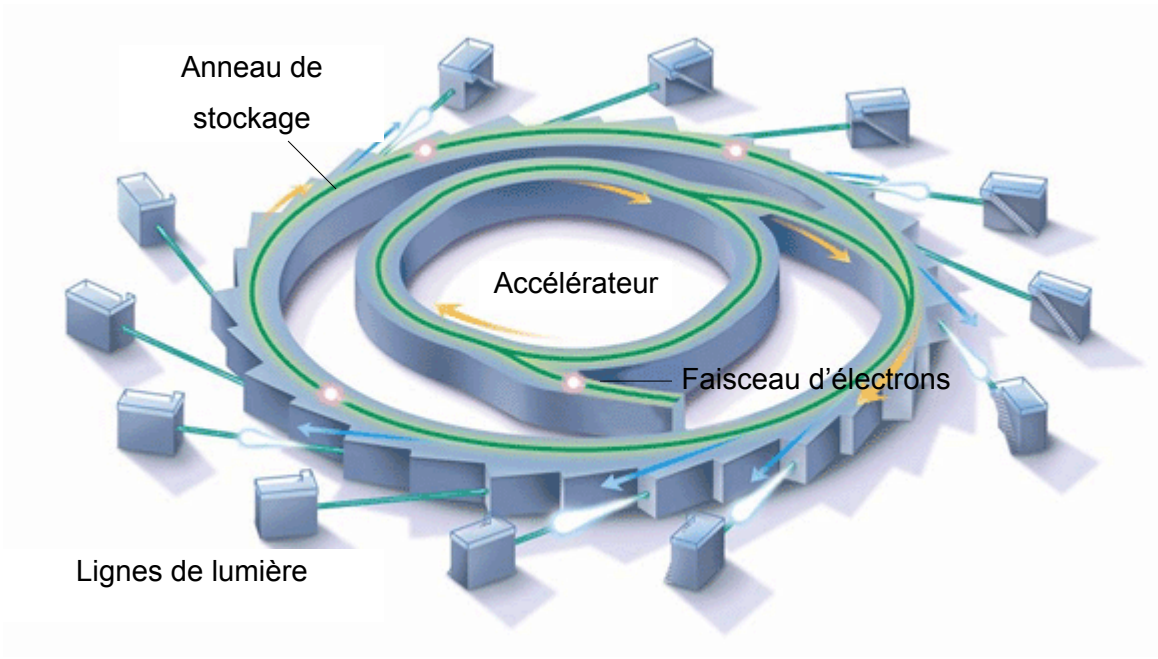


Figure III-2 : Schéma d'un synchrotron

4.3.2 Lignes de lumière

Une ligne de lumière consacrée à l'acquisition de spectres d'absorption X est principalement composée des éléments suivants (Figure III-3):

- ***Un monochromateur*** qui permet de sélectionner une longueur d'onde dans le spectre continu du rayonnement synchrotron selon la loi de Bragg.

- ***Un ou plusieurs miroirs*** qui rejettent les longueurs d'ondes harmoniques (avant et après le monochromateur) et permettent de focaliser le faisceau.

- ***Des fentes verticales et horizontales*** qui définissent la divergence du faisceau sélectionnée.

- ***Trois détecteurs d'intensité*** : un pour l'intensité du faisceau incident I_0 (chambre à ionisation ou diode dans notre cas) ; un pour l'intensité du faisceau transmis I_t (idem) ; un pour l'intensité de fluorescence I_f (détecteur solide résolu en énergie).

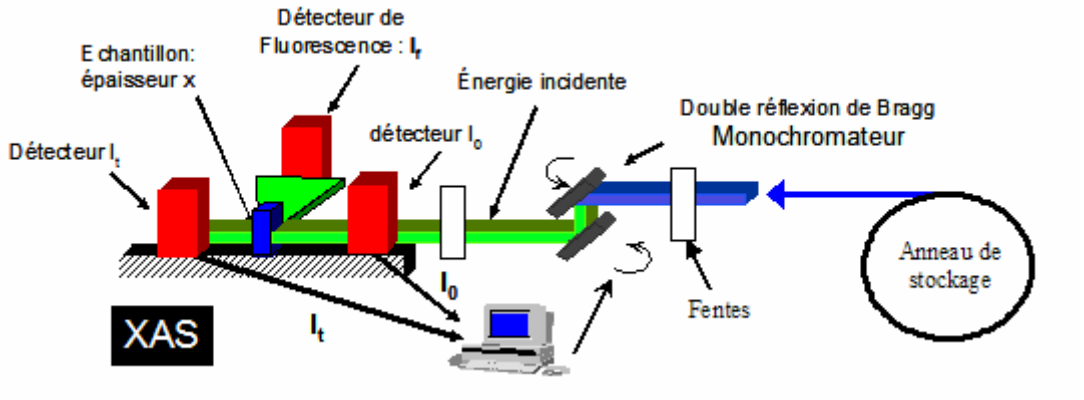


Figure III-3 : Schéma simplifié de la ligne XAS CRG BM-30b (FAME) de l'ESRF (Grenoble, France)

4.3.2.a Extraction et exploitation des données

4.3.2.a.a Traitement des spectres XANES

L'analyse des spectres XANES s'accompagne d'une étape préalable de traitement du spectre d'absorption.

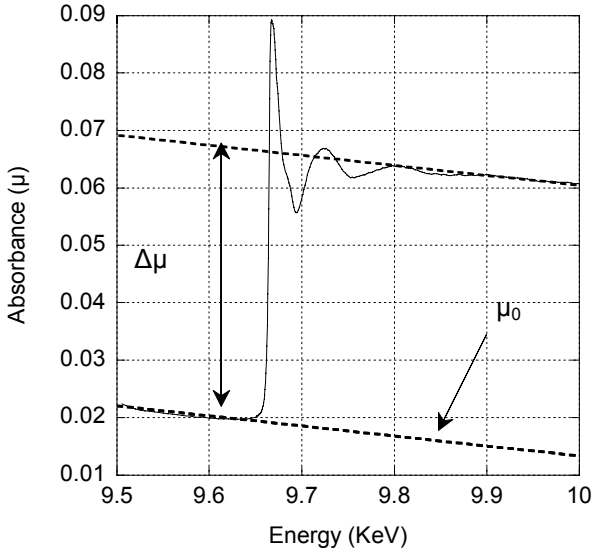


Figure III-4 : Indication du fond continu **(μ_0)** et du saut d'absorption ($\Delta\mu$) sur le spectre d'absorption.

Il faut ainsi procéder d'abord à la soustraction du fond continu d'absorption (μ_0) en extrapolant la décroissance linéaire avant seuil (Figure III-4). La contribution de la matrice au spectre d'absorption est ainsi éliminée. Ensuite, il faut effectuer une normalisation de μ par rapport au saut d'absorption du seuil ($\Delta\mu$), ce qui correspond à normaliser le signal par rapport à la quantité d'atomes absorbeurs présents. Habituellement, le point d'inflexion de la première oscillation EXAFS est fixé comme étant égal à une absorption de 1 (μ=1).

Il faut également calibrer l'énergie incidente mesurée par rapport à E_0, l'énergie du seuil. E_0 est repérée par rapport à l'énergie du seuil d'absorption de la feuille métallique de l'élément étudié. Cette calibration permet de s'affranchir d'un décalage en énergie d'origine expérimentale.

4.3.2.a.b Extraction des oscillations EXAFS

La chaîne de programme écrite par A Michalowicz permet l'extraction du signal EXAFS χ(E) ainsi que son analyse *(6)* Figure III-5). L'exploitation des spectres EXAFS s'appuie entre autres sur la transformation de Fourier du signal permettant d'accéder à une pseudo-fonction de distribution radiale des atomes autour de l'atome central pris comme référence.

Après soustraction de μ_0 et normalisation par rapport à $\Delta\mu$ (voir le traitement des spectres XANES et Figure III-5a), l'absorption atomique (μ_1), qui correspond à l'absorption

de l'atome central considéré comme isolé (état « gaz monoatomique ») et donc sans oscillation après seuil, est déterminée à l'aide de polynômes de différents degrés afin d'isoler la partie oscillante. Le spectre EXAFS se présente comme la somme de sinusoïdes amorties. Il est donné par :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_1(k)}{\mu_1(k) - \mu_0(k)}$$

Une fois les oscillations isolées et normalisées, on obtient le spectre EXAFS $\chi(k)$ (Figure III-5b), exprimé en fonction du vecteur d'onde k, qui correspond à la somme des contributions de toutes les paires atomiques (dans un rayon de 5 Å environ).

Afin de visualiser chacune des contributions, une transformée de Fourier (TF) de $k^n.\chi(k)$ (avec $1 \leq n \leq 3$) est appliquée au spectre et permet de passer de l'espace réciproque en $Å^{-1}$ à l'espace réel en Å. On obtient alors une pseudo fonction de distribution radiale (FDR) (module de la partie réelle de la TF), où chaque pic correspond à la fréquence d'une sinusoïde, *i.e.*, avec des précautions, la probabilité de trouver une couche d'atomes à une distance R'_i donnée de l'atome étudié (décalée de 0.3-0.4 Å par rapport aux distances réelles, $R'_i=R_i+\Delta R$) dont l'amplitude est proportionnelle au nombre de voisins N_i (Figure III-5c). La multiplication par k^n pondère l'amortissement du signal aux grandes valeurs de k.

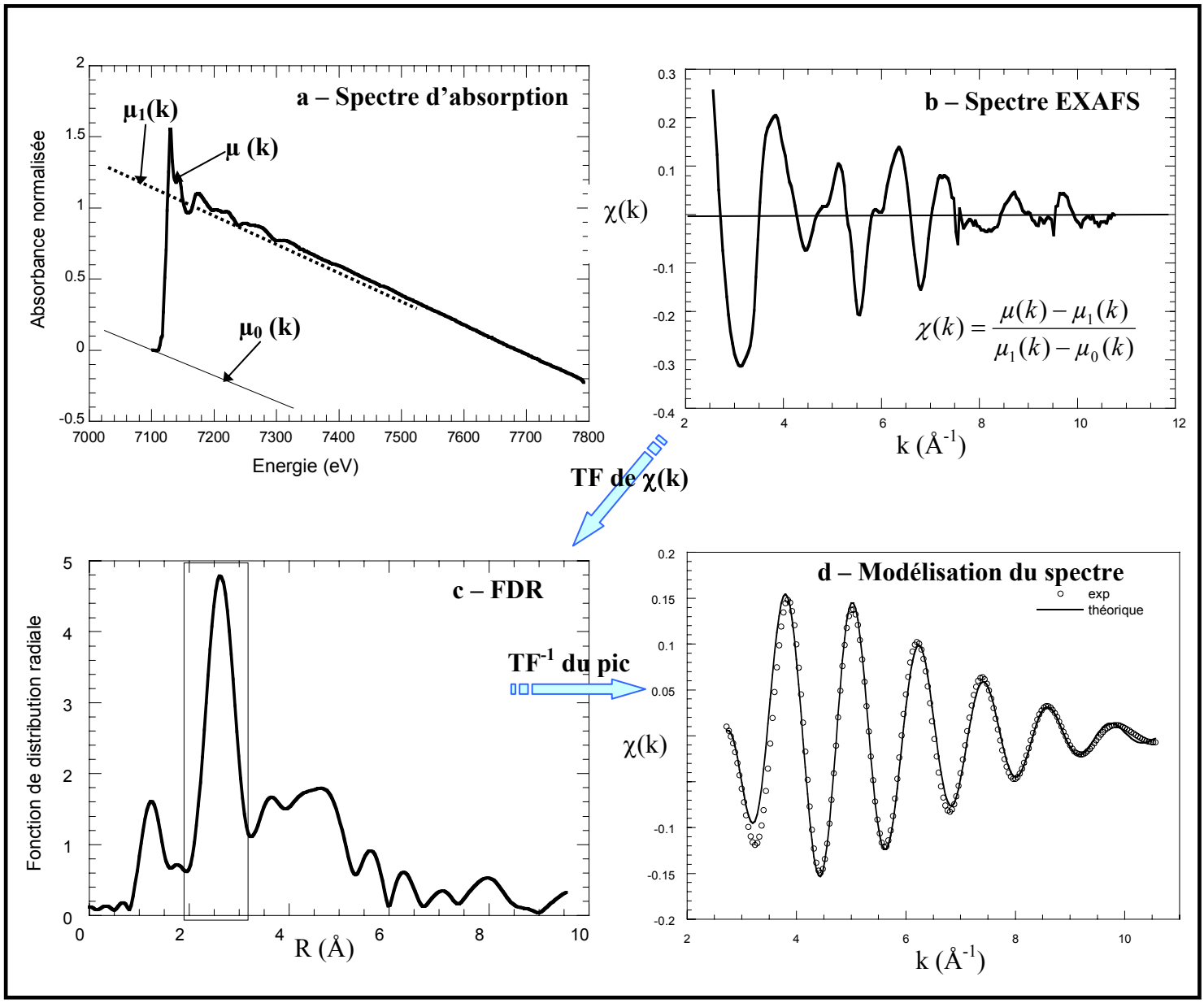


Figure III-5 : Etapes d'extractions des spectres EXAFS et de simulation numérique. A) Détermination de μ_0 et de μ_1 ; B) $\chi(E)$; C) Transformée de Fourier de $\chi(E)$; D) Modélisation du spectre partiel.

4.3.2.b Combinaison linéaire de spectre EXAFS

Les combinaisons linéaires permettent, par la méthode des moindres carrés, de comparer le spectre EXAFS d'un échantillon avec un spectre théorique calculé à partir de plusieurs spectres EXAFS de composés de référence *(7,8)*. La contribution de chaque composé de référence (comprise entre 0 et 100%) dans le spectre théorique est proportionnelle à son

éventuelle présence dans le spectre expérimental. La meilleure combinaison du spectre théorique est obtenue en minimisant la différence élevée au carré entre le spectre expérimental et le fit. La décomposition linéaire du spectre expérimental ne dépasse en général pas plus de 3 ou 4 composés de référence. Idéalement, la somme de toutes les contributions des références dans le spectre théorique est égale à 100. Cependant dans certains cas, de bons résultats sont obtenus pour des sommes inférieures, 70% par exemple *(9)*. L'objectif de cette combinaison linéaire est d'estimer rapidement l'environnement atomique de l'atome cible dans l'échantillon. Il s'agit d'une approche peu précise (10 à 15% d'incertitude) mais simple et rapide à mettre à oeuvre par rapport à la simulation numérique.

4.3.2.c Simulation numérique

Le but de la modélisation du spectre EXAFS est d'identifier le nombre, la nature et la distance des atomes voisins de l'atome absorbeur.

La procédure utilisée repose sur la propriété de réciprocité de la transformée de Fourier (TF). Elle consiste à sélectionner un pic de la pseudofonction de distribution radiale (FDR) (encore appelée filtre) et à en effectuer la TF inverse afin d'isoler les contributions EXAFS correspondant à la contribution d'une ou plusieurs paires atomiques (atomes absorbeur-retrodiffusé) (Figure III-5D). Ce spectre partiel est ensuite simulé afin de connaître la nature et le nombre d'atomes présents au voisinage de cette distance de l'atome absorbant. L'objectif est de reproduire ce spectre expérimental partiel, en fréquence et en amplitude, par une approche théorique basée sur l'équation EXAFS et la diffusion simple (logiciel « Round Midnight » issu des programmes « EXAFS pour le Mac ») *(6)*.

Les paramètres ajustables se regroupent en deux catégories :

- Les termes structuraux :

$$N_i,\ \sigma_i,\ \lambda_i,\ R_i \text{ et } \Delta E_0$$

Avec N_i, le nombre de voisins de nature i

σ_i, le facteur de Debye-Waller,

λ_i, le libre parcours moyen tel que $\lambda_i = k/\Gamma_i$

et ΔE_0, l'écart entre le seuil d'absorption du composé étudié et la valeur du seuil choisie pour le calcul ou l'extraction des fonctions de phase et d'amplitude.

- Les termes électroniques :

$$A,\ \Phi, \text{ et } S_0^2$$

Avec A(k) et Φ(k), les fonctions d'amplitude et de phases associées à chaques paires atomiques (fonction de la nature des atomes).
et S_0^2, un facteur de réduction (pris égal à 1 dans notre cas)
Ces fonctions ont été calculées théoriquement par le code FEFF *(10)* et validées en simulant les spectres de composés de référence dont les paramètres structuraux sont connus.

Les précisions obtenues sur la distance R_i et sur le nombre de voisins N_i sont respectivement d'environ ± 0,02 Å et ± 20 %.

4.3.2.d Eléments et seuils analysés

Ces expériences XAS ont été réalisées sur la ligne CRG BM-30b (FAME) de l'ESRF (Grenoble, France). La ligne FAME (30b) de l'ESRF *(11)* est consacrée à l'analyse des traces. Son monochromateur est équipé d'un courbeur sur le second cristal qui permet de focaliser horizontalement le faisceau et d'obtenir ainsi un flux très intense. Son détecteur de fluorescence X, un détecteur Canberra 30 éléments en Germanium, est également très performant pour les éléments très dilués (~100mg/kg). Les expériences au seuil K du Zn et au seuil L_{III} du plomb ont été réalisées avec un détecteur identique 13 éléments, pour des raisons techniques.

Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'environnement atomique de plusieurs éléments tels que le Chrome, le Cadmium, le Zinc et le Plomb.

⇒ **Le Cadmium**

La spéciation contrôle sa solubilité qui elle-même, le plus souvent contrôle sa toxicité *(12,13)*. Il est donc important de connaître sa spéciation dans les émissions atmosphériques afin d'en estimer plus tard le caractère éventuellement toxique.

L'analyse EXAFS a été réalisée au seuil K du Cd (26711 eV) avec un monochromateur Si (220) afin d'atteindre les hautes énergies avec des conditions angulaires du monochromateur acceptables. La taille du faisceau était de 300µm*200µm^2. Les poussières ont été broyées avec 30% de BN afin de constituer des pastilles homogènes suffisamment résistantes. L'échantillon a été placé à 45° du faisceau incident. Les concentrations en Cd n'excédant pas 1000 mg/kg, les spectres d'absorption des échantillons ont été enregistrés en

mode fluorescence sur une gamme de -100 eV à 800 eV autour du seuil d'excitation du Cd, avec un pas de 2 eV dans le seuil d'absorption. Une dizaine de spectres a été enregistrée pour chaque échantillon, d'une part pour améliorer la statistique, d'autre part pour voir si le faisceau n'induisait pas de dégâts d'irradiation. La calibration en énergie de chaque spectre d'absorption a été vérifiée par rapport à une feuille de cadmium métallique placée derrière l'échantillon. Au final, les spectres sont moyennés pour ensuite n'étudier qu'un spectre par échantillon. Les spectres d'absorption ont été normalisés puis le signal EXAFS a été extrait selon la procédure décrite précédemment *(6)*.

Paramètres structuraux des composés de référence du Cd

Afin d'exploiter les spectres EXAFS expérimentaux, des spectres de composés de référence ($CdCl_2$, $CdSO_4$, $CdCO_3$, CdO, $Cd(OH)_2$, et CdS) ont été enregistrés dans les mêmes conditions. Ces phases ont été choisies pour leur présence probable dans les poussières analysées. Ces composés sont les mêmes que ceux testés dans les extractions séquentielles (sauf pour $Cd(OH)_2$) et leur cristallinité a été vérifiée par la DRX. Les paramètres structuraux des composés de référence pour la première sphère de coordination sont indiqués dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Paramètres structuraux de la première sphère de coordination des composés de référence étudiés.

Composé	Formule	Structure	Liaison	$Nombre_{(DRX)}$	$Distance_{(DRX)}$ (Å)
Chlorure de Cd	$CdCl_2$	octaédrique	Cd-Cl	6	2.65
Sulfate de Cd	$CdSO_4$	octaédrique	Cd-O	6	2.28
Otavite	$CdCO_3$	octaédrique	Cd-O	6	2.28
Montéponite	CdO	octaédrique	Cd-O	6	2.34
Hydroxyde de Cd	$Cd(OH)_2$	octaédrique	Cd-O	6	2.34
Hawleyite	CdS	tétraédrique	Cd-S	4	2.51

Simulation numérique des composés de référence

Afin de caractériser le signal EXAFS associé aux différentes paires atomiques (atome absorbeur - atome rétrodiffuseur) susceptibles d'exister dans nos échantillons, nous avons effectué dans un premier temps la modélisation de différentes paires atomiques pouvant être rencontrées (Cd-O ; Cd-Cl ; Cd-S ; Cd-Cd). La simulation des spectres EXAFS donnent des indications pour un environnement atomique localisé jusqu'à une distance de 4 à 5 Å de l'atome étudié.

Le Tableau III-4 récapitule les valeurs de gamma (Γ, paramètre intervenant dans la détermination du libre parcours moyen) et de ΔE_0 obtenues pour les différentes paires atomiques. L'amplitude et la phase du spectre EXAFS partiel théorique ont été extraites à partir des programmes FEFF 8.0 *(10)*.

Tableau III-4 : Paramètres de simulation des liaison Cd-O, Cd-S, Cd-Cd et Cd-Cl extraits à partir des composés de référence.

Composé	formule	Liaison	N_{EXAFS}	N_{DRX}	R_{EXAFS} (Å)	R_{DRX} (Å)		E_0 (eV)
Otavite	$CdCO_3$	Cd-O	5.9	6	2.28	2.28	0.96	3.3
Hawleyite	CdS	Cd-S	4	4	2.51	2.51	1.12	6.2
Monteponite	CdO	Cd-Cd	12	12	3.31	3.32	1.02	8.6
Chlorure de Cadmium	$CdCl_2$	Cd-Cl	5.8	6	2.65	2.65	1.08	5.4

L'erreur est estimée à ± 0.05 pour Γ et ±2 eV pour ΔE_0. La précision sur Ri (distance Cd-atome voisins) et Ni (nombre d'atomes voisins) est de 0.02 Å et de 20% respectivement.

Tableau III-5 : Paramètres de simulation des différentes liaisons atomiques impliquant le Cd déterminées à partir des composés de référence.

⇒ **Zinc**

De la même manière que pour le Cd, une analyse EXAFS a été réalisée au seuil K du Zn (9660 eV) avec un monochromateur Si (220). Les conditions d'acquisition des spectres d'absorption sont identiques à celles utilisées pour le Cd.

Paramètres structuraux des composés de référence

Afin d'exploiter les spectre EXAFS expérimentaux, des spectres de composés de référence ($ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $ZnCO_3$, ZnO, $ZnFe_2O_4$, $Zn(OH)_2$ et ZnS) ont été également enregistrés. Ces composés sont les mêmes que ceux testés dans les extractions séquentielles (sauf pour $Zn(OH)_2$ et $ZnFe_2O_4$) et leur cristallinité a été vérifiée par la DRX. Ces phases ont été choisies pour leur présence probable dans les poussières. Les paramètres structuraux des composés de référence pour la première sphère de coordination sont indiqués dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Paramètres structuraux des composés de référence zincifères. **Le spectre d'absorption de la zincosite n'a pas été enregistré.*

Composé	Formule	Structure	Liaison	N_{DRX}	R_{DRX} (Å)
Smithsonite	$ZnCO_3$	octaédrique	Zn-O	6	2.11
Wullemite	Zn_2SiO_4	tétraédrique	Zn-O	4	1.94
Zincite	ZnO	tétraédrique	Zn-O	4	1.98
Wurtztite	ZnS	tétraédrique	Zn-S	4	2.34
Hydrozincate de Ca	$CaZn(OH)_2H_2O$	tétraédrique	Zn-O	4	1.92
Franklinite	$ZnFe_2O_4$	tétraédrique	Zn-O	4	1.99
Zincosite*	$ZnSO_4$	tétraédrique	Zn-O	4	2.03

Simulation numérique

Nous avons effectué préalablement la simulation des différentes paires atomiques telles que Zn-O ou Zn-S présentes dans les différentes références afin d'obtenir les valeurs de gamma (Γ) et de ΔE_0 pour chaque paire atomique. D'autres liaisons existent telles que Zn-Cl, mais n'ayant pas de référence pour obtenir les paramètres, nous n'avons pas pu déterminer les valeurs de gamma (Γ) et de ΔE_0 pour cette paire atomique. Aussi, lors de la simulation des

spectres expérimentaux, nous avons effectué la simulation avec des atomes de Cl en appliquant les valeurs de T calculées par le programme FEFF 8.0 *(10)*. Le tableau suivant récapitule ces valeurs pour les différentes paires atomiques :

Tableau III-7 : Paramètres de simulation des liaisons Zn-O et Zn-S pour le composés ZnO et ZnS.

Composé	Formule	Liaison	N_{DRX}	N_{EXAFS}	R_{DRX} (Å)	R_{EXAFS} (Å)		E_0
Zincite	ZnO	Zn-O	4	4	1.98	1.98	0.72	4
Wurtzite	ZnS	Zn-S	4	3.9	2.34	2.32	0.83	5.5

La précision sur Ri (distance Zn-atome voisins) et Ni (nombre d'atomes voisins) est de 0.02 Å et de 20% respectivement. L'erreur est estimée à ± 0.05 pour Γ et ±2 eV pour ΔE_0.

⇒ **Plomb**

L'analyse a été effectuée au seuil L_{III} du Pb avec des cristaux Si (111). La taille du faisceau était de 300*200µm^2. Les spectres ont été enregistrés en mode fluorescence sur une gamme de -100 eV à 800 eV autour du seuil d'excitation du Pb avec un pas d'environ 1eV. Les poussières ont été broyées avec 30% de BN afin de constituer des pastilles homogènes suffisamment résistantes. L'échantillon a été placé à 45° du faisceau incident. Comme précédemment, une dizaine de spectres a été enregistrée pour chaque échantillon, spectres moyennés après vérification de la calibration pour n'étudier au final qu'un spectre par échantillon.

Afin de comparer l'échantillon avec des composés de référence, nous avons aussi analysé des composés telles que le $Pb^{II}O$, le $Pb^{II}Cl_2$, le $Pb^{II}CO_3$, le $Pb^{II}FeOOH$ ((Pb entouré de sa sphère d'hydratation coprécipité avec du $FeCl_3$, pour lequel il existe des liaisons Pb-O-Fe), le $Pb^{II}NO_3$, la Plumbojarosite ($Pb^{II}\{Fe3[SO_4]2(OH)_6\}2$), le $Pb^{II}SiO_3$ et $Ca_2Pb^{IV}O_4$.

Nous avons effectué préalablement la simulation des différentes paires atomiques telles que Pb-O ou Pb-S présentes dans les différentes références afin d'obtenir les valeurs de gamma (Γ) et de ΔE_0 pour chaque paire atomique.

Simulation numérique

Nous avons effectué préalablement la simulation des différentes paires atomiques telles que Pb-O ou Pb-S présentes dans les différentes références afin d'extraire les valeurs de gamma (Γ) et de ΔE_0 pour chaque paire atomique. Les résultats figurent ci-dessous (Tableau III-8)

Tableau III-8 : Paramètres d'ajustement pour les différentes paires atomiques issues des composés de référence.

Formule	Liaison	N_{EXAFS}	N_{DRX}	R_{EXAFS} (Å)	R_{DRX} (Å)		E_0
$PbNO_3$	Pb-O	6	6	2.73	2.74	0.7	10.7
Ca_2PbO_4	Pb-Pb	6	2	3.37	3.38	0.06	3.3 *(14)*
$Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2$	Pb-Fe	6	6	3.53	3.50	0.8	1.7
$PbSiO_3$	Pb-Si	3+2	3+2	3.56 et 3.81	3.50 et 3.75	0.1	5.99 *(14)*
PbFeOOH	Pb-O	1	-	2.25	-	0.7	10.7
PbFeOOH	Pb-Fe	1.2	-	3.38	-	0.8	10.7

La précision sur Ri (distance Pb-atome voisins) et Ni (nombre d'atomes voisins) est de 0.02 Å et de 20% respectivement. L'erreur est estimée à ± 0.05 pour Γ et ±2 eV pour ΔE_0.

Malgré tous les essais visant à augmenter le nombre d'atomes d'oxygènes dans la première sphère de coordination de certains composés (PbFeOOH par exemple), nous n'avons obtenu qu'un très petit nombre d'atomes voisins, comme cela a déjà été observé par Bargar et al., *(15)* en raison de la distribution asymétrique des atomes d'oxygènes autour de l'atome de Pb. Nous avons choisi toutefois de ne considérer pas cette asymétrie par une approche de type cumulants qui, si elle permet effectivement de rendre compte de cet effet, nécessite l'ajustement d'au moins un autre paramètre par couche: la solution mathématique d'un tel ajustement peut être délicate à interpréter d'un point de vue structural.

5 Analyse élémentaire

L'analyse chimique par spectrométrie d'émission induite par couplage plasma (ICP-AES) a été choisie pour évaluer les concentrations en métaux lourds dans les produits recueillis et a été réalisée au CEREGE. Les éléments analysés sont Cd, Pb, Zn, Ni, V, Cu, Mn, Fe, Ca, Mg, K, et Cr. Ils ont été choisis pour leur éventuelle présence dans les produits sidérurgiques.

Le paragraphe suivants décrit les protocoles de minéralisation et d'analyse des échantillons afin d'évaluer l'efficacité des méthodes analytiques utilisées.

5.1 Protocole expérimental

Le protocole de minéralisation des échantillons a été déterminée suite à une série de tests d'intercomparaison réalisés par trois laboratoires partenaires que sont le CEREGE, UT*2a* et Micropolluants, dans le cadre de la convention ADEME n°02-74-074 sur un échantillon de poussières d'aciérie référencées (MRC). Les résultats de ces essais sur un type d'échantillons ont permis de montrer que l'attaque préconisée par la norme XP X043-051 (HNO_3+HF) n'était pas assez forte pour extraire totalement certains éléments (Zn, Pb, Cd). L'eau régale (HNO_3+HCl) est utilisée à maintes reprises avec succès *(16)* conformément à la phase pilote française du programme « Métaux Lourds » de l'ADEME pour la mise en solution des particules. Néanmoins, l'eau régale additionnée à l'acide fluorhydrique permet d'améliorer la dissolution des phases les plus réfractaires telles que les silicates ou les oxydes complexes. C'est pourquoi tout au long de l'étude, le même protocole d'attaque acide par HCl + HNO_3 + HF a été utilisé.

La minéralisation des échantillons se fait par voie humide en milieu fermé sur plaque chauffante pour une masse d'échantillon de 25 mg avec une solution d'acide fluorhydrique *(17)* et d'eau régale (acide nitrique (HNO_3) et acide chlorhydrique (HCl)) : Ainsi, pour 50 mg, on utilise 4 ml HNO_3+4 ml HCl+ 2ml HF dans des bombes en Téflon®.

Dans le cas des poussières récupérées sur filtre, le filtre en quartz a été découpé en quatre. La totalité d'un quart a été utilisée pour la minéralisation. Un quart de filtre blanc témoin a aussi été dissous.

Les solutions ont été chauffées pendant 9 heures à 120°C sous pression atmsophérique. Après refroidissement complet, les solutions d'échantillons ont été transvasées dans des fioles jaugées de 25 ml en pyrex, avec 2ml d'acide borique afin de neutraliser l'effet de l'acide fluorhydrique, et ajustée à 25 ml avec de l'eau ultra pure. Ces solutions ont ensuite été reprises et conservées pour analyse dans des flacons en PTFE de 30 ml.

Les procédures de lavage sont très importantes et ont fait l'objet d'une mise au point pour éviter tout risque de contamination *(18)*. Les fioles sont rincées trois fois à l'eau milli Q

avant d'être mises dans un bain d'acide nitrique (NORMAPUR 65%) dilué à 10% pendant 12 heures minimum. Elles sont ensuite rincées à nouveau trois fois à l'eau milli Q avant toute utilisation. Les bombes en Téflon® subissent également un lavage intensif. Après chaque utilisation, elles sont rincées trois fois à l'eau milli Q, nettoyées avec du papier pour enlever les résidus de l'attaque collés aux parois puis placées dans un bain d'acide nitrique (NORMAPUR 65%, MERCK) dilué à 10% pendant 24 heures. Ils seront rincés de nouveau à l'eau milli Q et séchés avant utilisation.

5.2 Analyse

Les analyses élémentaires réalisées à l'ICP-AES sont optimisées élément par élément en fonction de la nature et de la matrice acide de l'échantillon. Les conditions opératoires pour l'ICP-AES sont résumées en Annexe A. Les étalons utilisés pour la droite de calibration sont des standards externes de marque SPEXCERTIPRED titrés à 1000 mg/L. L'intérêt majeur de cette méthode d'analyse est les faibles valeurs des limites de détection (Cf. Tableau III-9). Ces limites de détection représentent les valeurs des concentrations à partir desquelles une méthode d'analyse permet de certifier la présence d'éléments dans un échantillon.

Tableau III-9 : Limites de détection de l'ICP-AES (µg/L) Jobin Yvon pour le JY138

Eléments	Limite de détection*
As	1.20
Cd	0.09
Cr	0.15
Cu	0.11
Fe	0.20
Mn	0.05
Ni	0.30
Pb	1.50
Zn	0.11

* : limite de détection minimum correspondant à trois fois la déviation standard du blanc.

5.3 Validation de la méthode

5.3.1 Taux de recouvrement

Afin de connaître le rendement de l'attaque choisie, des tests ont été réalisés à partir de quatre répliques de matériau certifié de référence (NIST Urban Particle Material 1648). Les résultats des taux de recouvrement sont présentés dans le Tableau III-10. Ces taux de recouvrement représentent le rapport entre les concentrations élémentaires analysées par nos soins et la valeur certifiée.

Tableau III-10 : Taux de recouvrement des éléments analysés pour le NIST 1648.

Eléments	NIST 1648	Ecart-type
Cr	40%	5.4
Cd	74%	1.7
Ni	80%	2.5
Mn	81%	8.1
V	80%	0.5
Pb	83%	7.3
Fe	100%	2.1
Al	100%	5.2
Zn	72%	8.2
Cu	80%	3.0
As	100%	1.2

Les taux de recouvrement sont dans l'ensemble corrects. Les concentrations de référence sont mesurées à partir d'une prise d'essai de 100 mg de matière, alors que nous avons prélevé des masses comprises entre 30 et 50 mg afin de nous rapprocher des conditions réelles. Ainsi, l'homogénéité des échantillons n'est pas garantie *(19)*.

Néanmoins, le faible taux de Cr minéralisé par les réactifs choisis n'est pas satisfaisant. Ce mauvais taux de recouvrement a déjà été souligné lors d'autres études *(19-21)*. Swami et al., *(22)* ont mis en évidence que l'augmentation de la quantité de HF peut améliorer les recouvrements de Cr, cependant cela dégrade la précision des éléments plus légers (de V à Zn). De plus, on sait le Cr très peu soluble (surtout lorsqu'il est de valence III), ce qui peut ainsi expliquer la faible dissolution du Cr. Nous n'avons cependant pas réussi à remédier à ce

problème. De plus, les incertitudes liées à la pesée des échantillons et à l'analyse peuvent induire des erreurs d'autant plus élevées que la prise de masse est faible.

6 Extractions chimiques

Les extractions chimiques consistent en l'application d'attaques ciblées sur un échantillon solide par un réactif spécifique de la phase visée afin de mettre en solution les métaux lourds qui lui sont associés *(23)*. Le nombre d'extractions sélectives sera donc déterminé par le nombre de phases étudiées et l'ordre de ces attaques se fera par ordre d'agressivité croissante des réactifs afin de mobiliser des éléments de moins en moins solubles.

Idéalement, on sépare les différentes espèces contenant l'élément étudié en utilisant des extractants spécifiques, mais dans la pratique, elles ne fournissent pas une évaluation directe de la spéciation des métaux, mais plutôt une estimation de la quantité de métal associé à différentes phases ou fractions et donc le degré de mobilité des métaux associés.

Bien que les premiers schémas d'extractions aient été mis au point pour l'étude de la spéciation des métaux dans les sols et les sédiments *(23)*, plusieurs études ont adapté cette procédure sur des sols pollués *(24,25)*, des cendres d'incinérateur *(26-28)*, des poussières urbaines *(29,30)*.

Les fractions couramment utilisées sont :

- la fraction soluble,
- la fraction réductible,
- la fraction oxydable,
- la fraction résiduelle.

Deux sortes d'extractions chimiques sont possibles :

- ***les extractions séquentielles*** consistant en une succession d'attaques ciblées sur un échantillon solide par des réactifs spécifiques de la phase visée et d'agressivité croissante. Cette technique couramment utilisée a le grand avantage de ne nécessiter que peu de quantité d'échantillon, mais tend à générer une accumulation d'incertitudes augmentant ainsi l'imprécision des extractions successives.
- ***Les extractions parallèles*** où les attaques spécifiques sont effectuées parallèlement sur plusieurs répliques d'échantillon. Cette technique nécessite une masse plus importante puisqu'il faut autant de répliques qu'il y a de fractions. En revanche, l'erreur effectuée sur les prises de masse est plus faible que pour les extractions séquentielles.

6.1 Avantages et inconvénients

Les techniques d'extractions chimiques sélectives sont l'objet de nombreuses critiques :

- Le manque de sélectivité des extractants : les réactifs peuvent dissoudre plusieurs phases en même temps. Inversement, la solubilisation d'une certaine espèce chimique peut être incomplète, traduisant un manque d'efficacité de l'extractant ;
- La ré-adsorption des espèces solubilisées sur d'autres phases solides de la matrice qui entraîne une sous estimation de la fraction recherchée ;
- Les effets de matrice : les espèces visées sont non accessibles à l'extractant (on parle par exemple de «coating» autour d'une espèce minérale) et sont donc solubilisées moins facilement.

Cependant, les extractions chimiques sont très utilisées car elles permettent d'avoir rapidement une idée globale sur l'association des métaux avec les différentes phases de la matrice. De plus, cette méthode permet, contrairement aux autres méthodes physiques, d'atteindre des limites de détection très faibles pour certains éléments (de l'ordre de 10 µm/L).

La spéciation des métaux par des extractions chimiques sélectives n'est cependant pas suffisante et doit être utilisée avec précaution. Il est nécessaire de compléter cette analyse par des techniques physiques afin d'avoir une idée plus précise sur l'association des éléments chimiques et les interactions entre les métaux et la matrice.

6.2 Protocole expérimental

Dans cette étude, nous nous sommes inspirés de plusieurs schémas d'extractions afin d'optimiser notre protocole dans le choix des réactifs, en fonction des échantillons traités et de leur composition globale. Vu les faibles quantités dont nous disposons pour les poussières d'émissions, nous avons choisi d'effectuer ces extractions chimiques par mode séquentiel. A la vue des matières premières (charbon, castine…) mis en jeu dans le processus industriel de fabrication du minerai aggloméré à l'atelier d'agglomération, nous avons décidé d'ajouter une attaque intermédiaire des espèces carbonatées entre la fraction soluble et la fraction réductible communément utilisées. En effet, il sera intéressant d'observer si la phase carbonatée peut se combiner avec les métaux présents dans les échantillons.

Ainsi, les cinq fractions retenues sont :

- la fraction échangeable
- la fraction carbonatée,
- la fraction réductible,
- la fraction oxydable,
- la fraction résiduelle.

6.2.1 La fraction soluble

Cette fraction met en évidence la proportion de métal présent sous forme rapidement soluble en solution aqueuse, c'est-à-dire principalement sous forme de sels (chlorures et sulfates).

Trois types d'extractants sont fréquemment utilisés : l'eau pure, l'acide acétique et le chlorure de magnésium. L'utilisation de l'acide acétique et du chlorure de magnésium provient des schémas appliqués aux sols et aux sédiments. Ils ont pour but d'extraire les métaux par solubilisation à pH modéré (visant les carbonates) ou par échange ionique (métaux fixés sur la capacité d'échange des minéraux). Dans notre cas, l'eau est un bon simulateur environnemental, puisque le comportement des métaux dans l'eau pourra indiquer leur solubilité sous l'action de la pluie, d'eau d'infiltration, ou dans des nappes phréatique en milieu naturel.

6.2.2 La fraction carbonatée

Cette fraction acido-soluble correspond aux constituants d'un échantillon soluble en milieu acide. Il s'agit essentiellement des constituants carbonatés. Les métaux présents peuvent être associés avec les carbonates et sont susceptibles d'être relargués lorsque les conditions physico-chimiques du milieu évoluent (acidification). Ainsi, l'extractant doit être une solution sélective de la dissolution des carbonates. Cette dissolution s'effectue en milieu légèrement acide (pH de 6 à 5). En effet, des pH trop acides pourraient dissoudre d'autres phases telles que les oxydes de Fe ou de Mn. L'acétate de sodium additionné d'acide acétique pour acidifier le milieu est couramment employé. Ce mélange tamponné extrait plus de 99% du calcium lié au carbonate de calcium *(31)*. Il extrait aussi bien les métaux liés aux

carbonates, en particulier, (par ordre de mise en solution du plus abondant au moins abondant), le Cd, le Pb, le Zn, le Mn et le Cu.

6.2.3 La fraction réductible

Cette fraction met en évidence la proportion de métal présent sous une forme oxydée, c'est-à-dire principalement sous forme d'oxyde. Le plus souvent, l'extractant est l'hydroxylamine. Ce réactif est utilisé pour sa propriété réductrice selon la réaction suivante :

$$2NH_3OH^+ \leftrightarrow N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- \qquad E°=-1.87\ V$$

La valeur du potentiel d'oxydo-réduction montre que ce réactif est très réducteur. Ainsi, par exemple, un oxyde de manganèse tel que MnO_2 est mis en solution par la réaction suivante combinant un réactif réducteur :

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad E°=1.23\ V$$

6.2.4 La fraction oxydable

Cette fraction met en évidence la proportion de métal présent sous forme réduite, c'est-à-dire principalement sous forme de sulfures. Cette extraction comporte deux étapes :

- une attaque par le peroxyde d'hydrogène ;
- une reprise par l'acétate d'ammonium.

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé car il possède un fort pouvoir oxydant :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O \qquad E°=1.77$$

L'acétate d'ammonium est, quant à lui, utilisé pour son pouvoir complexant important.

6.2.5 La fraction résiduelle

Elle met en solution les espèces qui n'ont pas été dissoutes par les attaques précédentes. Ainsi, on utilise de nouveau le mélange $HF+HNO_3+HCl$ dans les mêmes proportions que pour la minéralisation.

6.3 Choix du protocole

Notre protocole d'extractions a été mis au point spécifiquement pour les produits sidérurgiques. Il s'inspire donc de plusieurs travaux afin d'en optimiser le rendement comme le montre le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Exemples de protocoles d'extractions chimiques comparés à notre étude.

Fraction	**Fernandez Espinoza *(29)*** (particules atmosphériques)	**Gommy *(31)*** (sols et sédiments)	**Varga et al., *(30)*** (particules atmosphériques)	**Lecornet et al., *(32)*** (particules atmosphériques)	**Notre étude** (particules sidérurgiques)
Fraction soluble	H_2O (pH7.4) chauffage 3h à T° ambiante avec agitation.	$Mg(NO_3)_2$ à 0.5M (pH=7) pendant 2h	H_2O	H_2O. chauffage à60°C pendant 3h.	H_2O à 25°C pendant 3h avec agitation.
Fraction carbonatée	NH_2OH+HCl à0.25 (pH=2), agitation pendant 5h à T° ambiante	CH_3COOH à 1M + CH_3COONa (pH=5) pendant 4h	CH_3COONH_4 à0.2M	/	CH_3COOH à 1M + CH_3COONa (pH=5) pendant 3h à T° ambiante
Fraction réductible		NH_2OH + CH_3COOH à 0.25M (pH=2)	HCl à 2M	NH_2OH.HCl à 0.25M agitation à T° ambiante pendant 5h	NH_2OH.HCl à 0.25M agitation à T° ambiante pendant 3h
Fraction oxydable	H_2O_2 (30%) chauffage à 95°C jusqu'à séchage puis CH_3COONH_4 à2.5M pendant 1h30 à T° ambiante	NaOCl à 0.7M (pH=8.5) puis 85°C puis CH_3COONa/CH_3COOH à 1M (pH=5) pendant 4H à T° ambiante	6M de HNO_3	H_2O_2 jusqu'à évaporation puis CH_3COONH_4 à 3M à T° ambiante	H_2O_2 (30%) chauffage à 95°C jusqu'à séchage puis CH_3COONH_4 à 2.5M pendant 3h à T° ambiante
Fraction résiduelle	/	HCl4 + HF puis HNO_3 + HCl	Eau régale t/ou HF à 22M	HNO_3 + H_2O_2 à 30%	Eau régale + HF chauffage à 120°C pendant 9H.

Les conditions expérimentales ont été inspirées de l'optimisation du protocole effectué par Lecornet et al.,*(32)*. Ainsi, les conditions appliquées sont :

- ***Fraction soluble*** : H_2O (pH 7)
    - Température ambiante
    - Temps : 3h
    - Ratio L/S : 10
- ***Fraction carbonatée*** : CH_3COOH à 1M + CH_3COONa (pH 6)
    - Température ambiante
    - Temps : 3h

- Ratio L/S : 10

- ***Fraction réductible*** : $NH_2OH.HCl$ à 0.25M (pH 5.5)
  - Température ambiante
  - Temps 3h
  - Ratio L/S : 15
- ***Fraction oxydable***: H_2O_2 (30%) puis CH_3COONH_4 à 2.5M (pH 4)
  - Chauffage à 95°C avec H_2O_2 puis Température ambiante (CH_3COONH_4)
  - Temps : 3h avec CH_3COONH_4
  - Ratio L/S : 5
- ***Fraction résiduelle*** : eau régale + HF (pH 1)
  - Température : 120°C
  - Ratio L/S : 10

Le schéma ci-après résume le protocole d'extractions séquentielles appliqué.

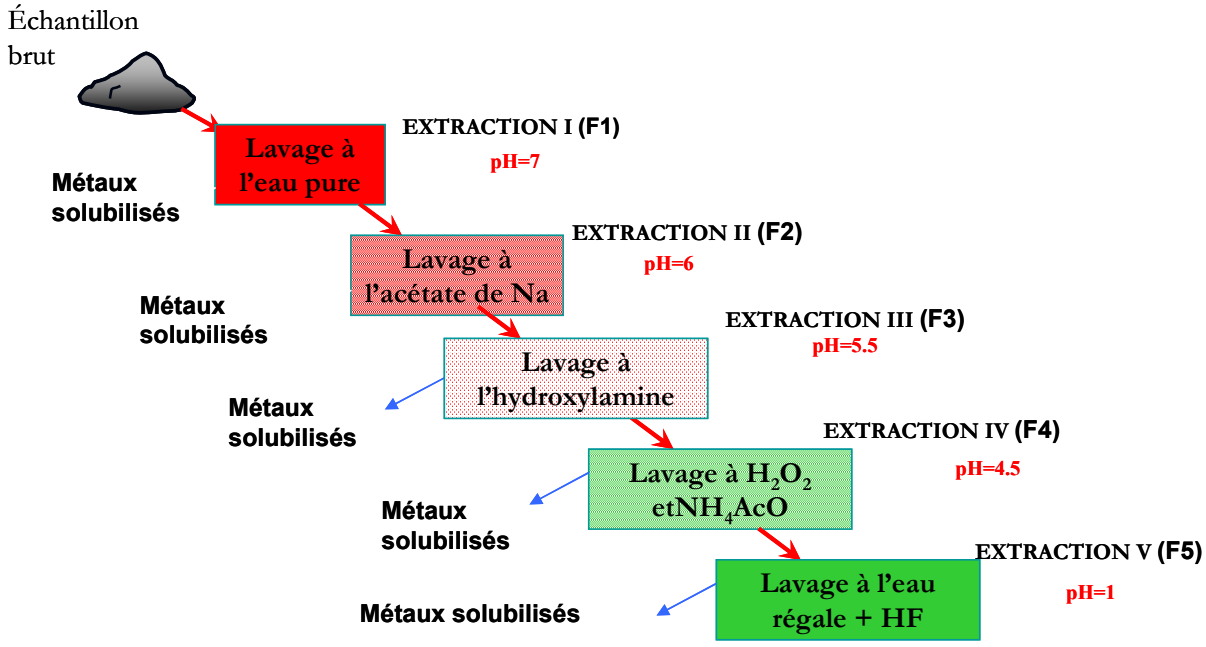


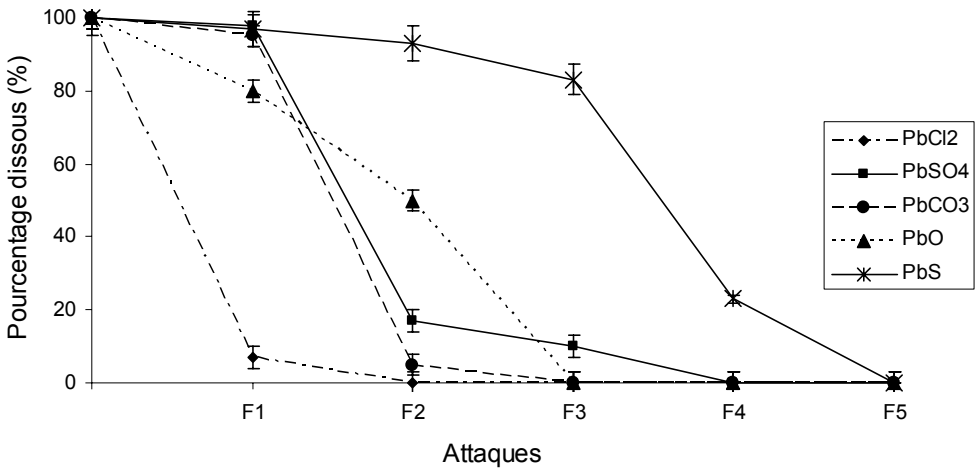
Figure III-6 : Schéma du protocole des extractions séquentielles

6.4 Validation du protocole

6.4.1 Spécificité des extractions

Cette validation du protocole sur des composés de référence est peu souvent appliquée en amont des tests expérimentaux *(33)*. Elle permet cependant d'interpréter les résultats, d'observer la spécificité de chaque attaque en connaissance de cause. Cette étape de validation est donc primordiale si l'on veut utiliser les extractions séquentielles comme indicateur de spéciation des métaux. La spécificité de chaque attaque est alors connue, ce qui nous permettra d'en tenir compte lors de l'interprétation des résultats.

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux et de vérifier la spécificité de chaque attaque, nous avons appliqué ce protocole à des composés purs de Pb, de Zn et de Cd. Les espèces ont été choisies car elles ont déjà été mises en évidence lors de la spéciation à l'émission *(34-36)* ou parce qu'elles ont de fortes chances d'être présentes dans les particules et produits sidérurgiques. Il y a donc les chlorures ($PbCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$), les sulfates ($PbSO_4$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$), les carbonates ($PbCO_3$, $CdCO_3$, $ZnCO_3$), les oxydes (PbO, CdO, ZnO), et les sulfures (PbS, CdS, ZnS). Les masses prélevées sont de 20 mg afin de rapprocher des conditions expérimentales. Les quantités de Pb, de Zn et de Cd mis en solution ont été mesurées par ICP-AES. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure III-7).



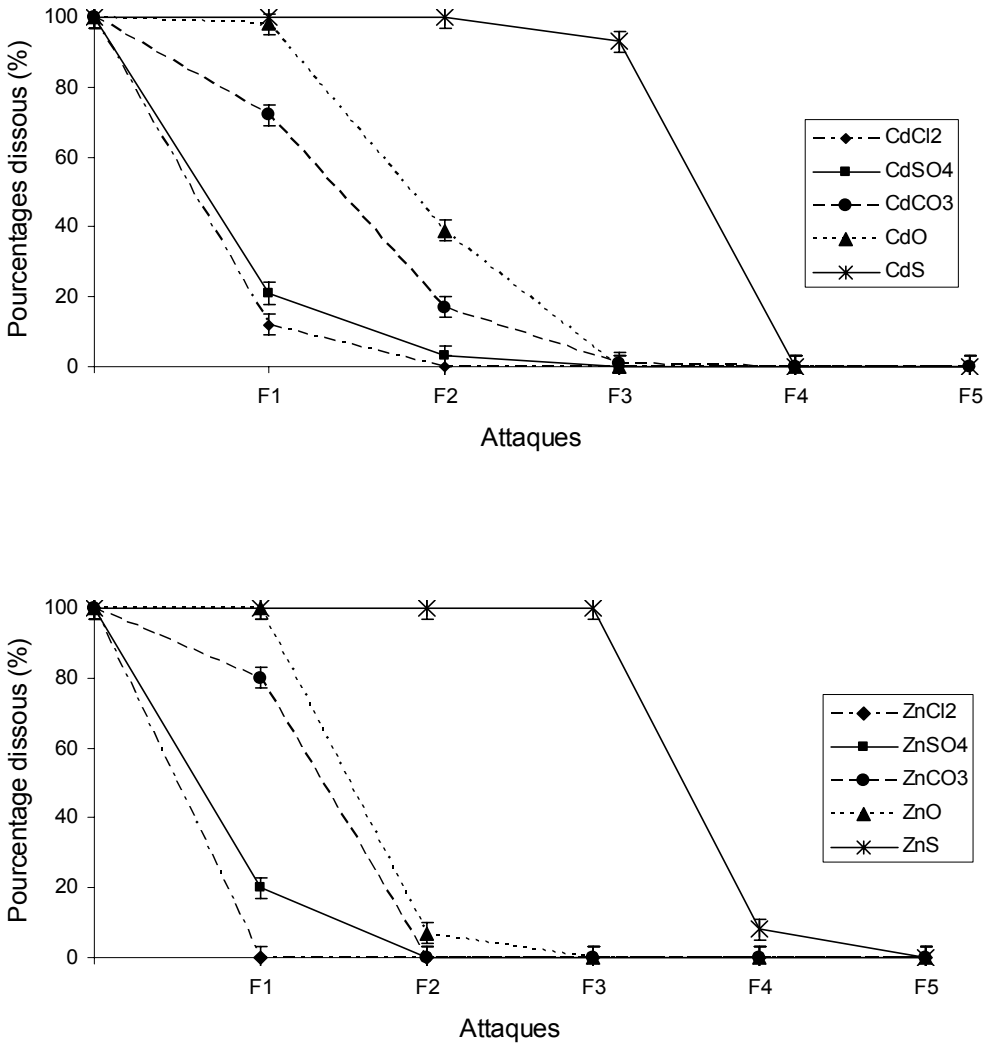


Figure III-7 : Solubilité des composés de référence selon les fractions des extractions séquentielles ; a) Composés du Pb ; b) Composés du Cd ; c) Composés du Zn. La F1 correspond à la fraction soluble, la F2 à la fraction carbonatée, la F3 à la fraction réductible, la F4 à la fraction oxydable et la F5 à la fraction résiduelle.

Les chlorures de Pb, Cd et Zn sont principalement dissous en présence d'eau pure à température ambiante. Les sulfates de Cd et de Zn sont aussi majoritairement dissous avec cette première attaque (à 80%) alors que le $PbSO_4$ n'est mis en solution que par l'acétate de sodium. Cette difficulté à dissoudre le $PbSO_4$ est due à la faible constante de solubilité de cette espèce ($Ks_{(25°C)PbSO4} = 10^{-7.85}$) par rapport aux autres sulfates ($Ks_{(25°C)CdSO4} = 10^{-0.11}$; $Ks_{(25°C)ZnSO4} = 10^{-1.87}$).

Les carbonates sont en général totalement mis en solution par l'attaque 2, sauf le $CdCO_3$ qui n'est extrait qu'à 80%. Cette différence de comportement des espèces carbonatées est aussi expliquée par leur constante respectives de solubilité ; en effet, celle du $CdCO_3$ est

plus faible ($Ks_{(25°C)CdCO3}$ =10^{-12}) que celles du $PbCO_3$ et du $ZnCO_3$ ($Ks_{(25°C)PbCO3}$=$1.6*10^{-5}$; $Ks_{(25°C)ZnCO3}$=$1.46*10^{-6.42}$).

Le PbO et le CdO sont dissous par l'attaque des espèces oxydables, c'est-à-dire par l'hydroxylamine. On constate que le ZnO est mis en solution dès la seconde attaque, avec la fraction carbonatée ($K_{s(25°C)ZnO}$=$2*10^{-10}$). La zincite (ZnO) est stable en milieu oxydant à des pH plutôt basiques. Or la fraction spécifique aux carbonates possède un pH tendant à être acide (pH5.5), qui n'est plus dans le domaine de stabilité du ZnO (Figure III-8).

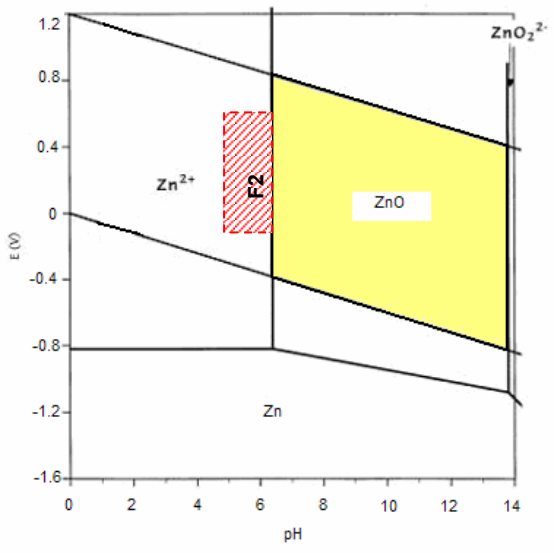


Figure III-8 : Equilibre du système Zinc-eau à 25°C. Diagramme de Pourbaix Eh=f(pH). $[Zn^{2+}]$=10^{-2} $mol.L^{-1}$

Enfin la majorité des sulfures (au moins 80%) est extraite avec l'attaque des espèces réductibles.

L'application du protocole des extractions séquentielle sur des composés purs de Pb, Cd et Zn permet de vérifier la spécificité de chaque attaque. On constate ainsi que les extractions manquent de spécificité pour la dissolution de certaines espèces considérées. Néanmoins, cette application aux composés purs permettra de s'y référer lorsque nous traiterons les résultats obtenus sur les produits sidérurgiques.

6.4.2 Importance des répliques des attaques

Afin de s'assurer de l'efficacité des extractions et de s'affranchir des problèmes de saturation des solutions d'attaques, nous avons effectué sur un échantillon de poussières sidérurgiques issues de l'atelier d'agglomération, trois attaques successives de même nature (notées respectivement a, b, c). Chaque solution a été analysée par ICP-AES (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Kyotani et al. (2002) *(37)* ont effectué quatre répliques de la première fraction sur des poussières urbaines. Le Zn ne nécessitait qu'une seule réplique car il était totalement extrait lors de la première fraction contrairement au Pb qui nécessitait trois répliques. Aussi, on comprend bien la nécessité de tester le nombre de répliques pour un type de matériel donné, car chaque métal, selon sa spéciation et donc son comportement va nécessiter un protocole particulier.

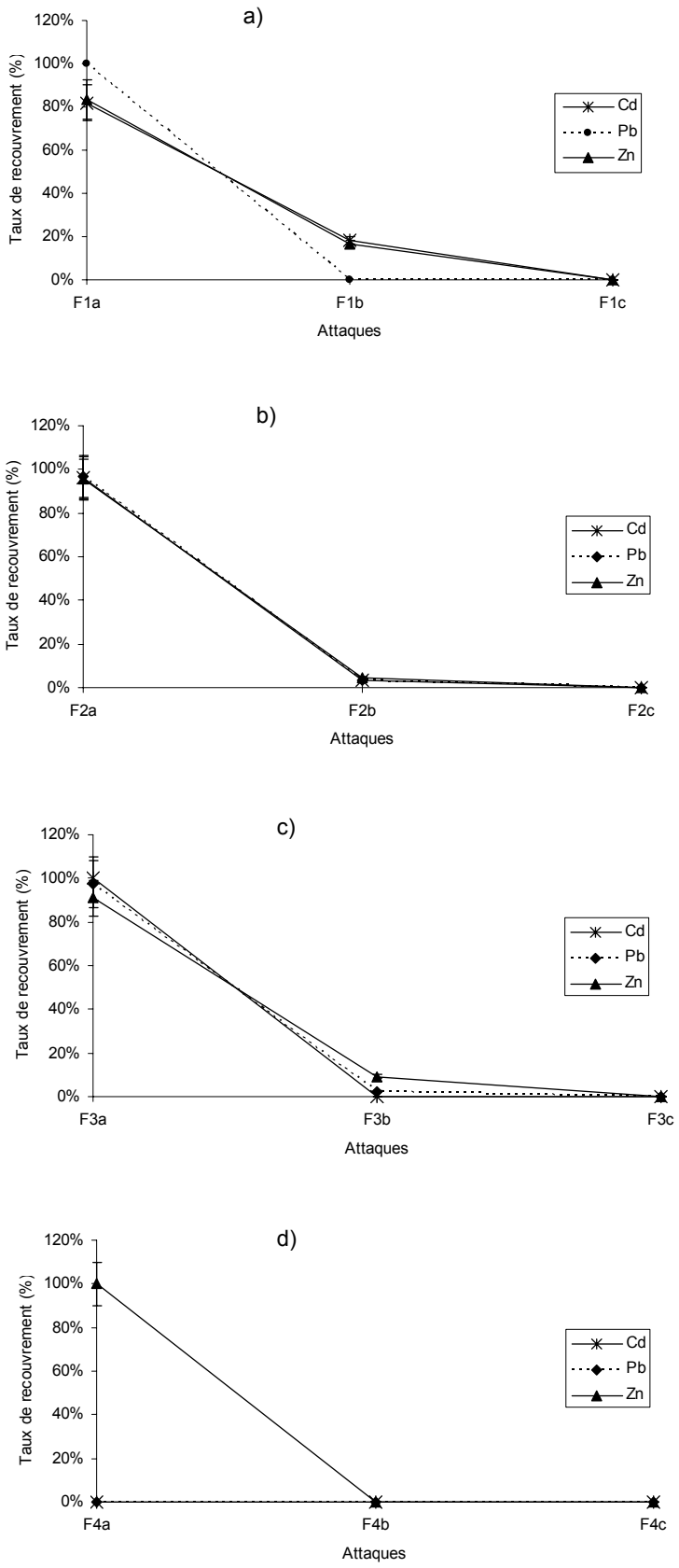


Figure III-9 : Diminution de la teneur en éléments dans les solutions des répliques de chaque attaque. a) Répliques de la première attaque (F1) « soluble »; b) Répliques de la seconde attaque (F2) « carbonatée » ; c) Répliques de la troisième attaque (F3) « oxydable » ; d) Répliques de la quatrième attaque (F4) « réductible ».

Ainsi, on observe que la réalisation de trois répliques successives par attaque dans le protocole des extractions séquentielles ne s'avère pas nécessaire puisqu'une seule réplique met en solution au minimum 80% des métaux ciblés par l'attaque. Ceci indique que le ratio L/S choisi pour chaque attaque est suffisant, et que nous n'observons pas de phénomène de saturation des solutions. Cependant n'ayant pas testé tous les échantillons et par précaution, nous procèderons à deux répliques pour chaque fraction lors de l'application du protocole d'extractions séquentielles.

Néanmoins, pour des questions de clarté, nous ne noterons qu'un seul résultat par attaque, correspondant à l'addition des taux de dissolution obtenus dans les deux répliques de l'attaque.

7

Synthèse des techniques appliquées sur les échantillons

Nature Echantillons	Echantillons	DRX	µ-XRF	MEB-EDS	Attaques totales	Extractions séquentielles	XAS
Agglomération							
Minerai	MINERAI	X			X	X	
Castine	CALC	X			X	X	
Combustible	COKE	X			X	X	
Chaux	CAO	X			X	X	
Mélange	TAMB	X			X	X	
Boues d'aciérie	BOUES	X			X	X	
Fines retour	FR	X			X	X	
Recyclage d'usine	RU	X			X	X	
Poussières d'électrofiltre	EFch A	X		X	X	X	
Poussières d'électrofiltre	EF ch B	X		X	X		
Poussières d'électrofiltre	EF ch C	X		X	X	X	
Poussières émises	PM EMIS	X		X	X	X	X
Poussières émises	PM EMIS TFA	X		X	X	X	
Produit fini	AGGLO	X			X	X	
Convertisseur							
Poussières d'électrofiltre	UF BOF	X		X	X	X	X
Poussières émises	F BOF	X		X	X	X	
Aciérie électrique							
Poussières non filtrées	UF EAF	X		X	X	X	
Poussières du gâteau	Gâteau EAF	X			X	X	
Poussières filtrées	F EAF	X	X	X		X	

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) **Garnier; 23.2; 118, I. S. P. N.**

(2) **Rietveld, H.,** A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 65-71.

(3) **Rodriguez-Carvajal, J.** "Fullprof Suite Program," Laboratoire Léon Brillouin, 2005.

(4) **Janssens, K.; Adams, F.,** Microscopic X-rays Fluorescence Analysis. John Wiley & sons, 2000.

(5) **Koningsberger, D. C.; Prins, R.,** X-Ray absoprtion. John Wiley and Sons: New york, 1988.

(6) **Michalowicz, A.,** Méthode et programmes d'analyses des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Application à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques.; Université Paris Val de Marne: Paris, 1991.

(7) **Manceau, A.; Boisset, M. C.; Sarret, G.; Hazemann, J. L.; Mench, M.; Cambier, P.; Prost, R.,** Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ Sci Technol* **1996**, *30*, 1540-1552.

(8) **Ostergren, J. D.; Brown, G. E.; Parks, G. A.; Tingle, T. N.,** Quantitative lead speciation in selected mine tailing from Leadville, CO. *Environ Sci Technol* **1999**, 1627-1636.

(9) **Manceau, A.; Lanson, B.; SChlegel, M.; Eybert-Berard, L.; Hazemann, J. L.; Chateigner, D.; Lamble, G. M.,** Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soil by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* **2000**, *300*, 289-343.

(10) **Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D.,** Real-space multiple scattering calculation and interpretation of X-ray absoprtion near-eadge structure. *Phys. Rev.* **1998**, *B 58*, 7565-7576.

(11) **Proux, O.; Biquard, X.; Lahera, E.; Menthonnex, J.-J.; Prat, A.; Ulrich, O.; Soldo, Y.; Trévisson, P.; Kapoujvan, G.; Perroux, G.; Taunier, P.; Grand, D.; Jeantet, P.; Deleglise, M.; Roux, J.-P.; Hazemann, J.-L.,** FAME: A new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological
interests. *Physica Scripta* **2005**.

(12) **INERIS** "Cadmium et ses dérivés," INERIS, 2004.

(13) **Camerani Pinzani, M. C. C.; Somogyi, A.; Simionovici, A. S.; Ansell, S.; Steenari, B. M.; Lindqvist, O.,** Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced mu-X-ray fluorescence and mu-X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 3165-3169.

(14) **Benard, A.** "Le plomb et le chrome dans les ciments: spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation.," Aix-Marseille III, 2003

(15) **Bargar, J. R.; Brown, J., G. E.; Parks, G. A.,** Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: I. XAFS and bond-valence determination of mononuclear and polynuclear Pb(II) sorption products on aluminum oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, 2617-2637.

(16) **Dedik, A. N.; Hoffmann, P.,** Chemical characterization of iron in atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* **1992**, *26A*, 2545-2548.

(17) **Gochfeld, M.,** Incineration: Health and environmental consequences. *The Mount Sinai Journal of Medecine* **1995**, *62*, 365-374.

(18) **Le Floch, M.** "Caractérisation physico-chimiques et traçage des émissions particulaires métalliques d'une usine d'incinération d'ordures ménagères dans l'air ambiant, exemple de l'UIOM de Toulon (Var, France)." Université d'Aix-Marseille III, 2004

(19) **Lamaison, L.** "Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle.," Université de Lille, 2006

(20) **Wang, C. F.; Chen, W. H.; Yang, M. H.; Chiang, P. C.,** Microwave decomposition for airborne particulate matter for the determination of trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* **1995**, *120*, 1681-1686.

(21) **Sandroni, V.; Smith, C. M. M.,** Microwave digestion of sludge, soil and sediment sample for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *468*, 335-344.

(22) **Swami, K.; Judd, C. D.; Orsini, J.; Yang, K. X.; Husain, L.,** Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol sample followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements. *J. Anal. Chem.* **2001**, *369*, 63-70.
(23) **Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.,** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 844-851.
(24) **Song, Y.; Wilson, M. J.; Moon, H. S.; Bacon, J. R.; Bain, D. C.,** Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry* **1999**, *14*, 621-633.
(25) **Wasay, S. A.; Barrigton, S.; TOokunaga, S.,** Retention form of heavy metals in three polluted soils. *Journal of Soil contamination* **1998**, *7*, 103-119.
(26) **Buchholz, B. A., Landsberger, S.,** Leaching dynamics studies of municipal solid waste incinerator ash. *Journal of Air & Waste Management Association* **1995**, *45*, 579-590.
(27) **Guerin, L.,** Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et elaboration des tests en vue de leur stockage ou de leur valorisation. Université de Toulon et du Var: Toulon, 2000.
(28) **Jervis, R. E.; Krishnan, S. S.; KO, M. M.; Vela, L. D.; Pringle, T. G.; Chan, A. C.; LuXing,** Biological incinerator emissions of toxics inorganics, their residues and their availability. *Analyst* **1995**, *120*, 651-657.
(29) **Fernandez Espinosa, A. J.; Ternero Rodriguez, M.; Barragan de la Rosa, F. J.; Jimenez Sanchez, J. C.,** A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment* **2002**, *36*, 773-780.
(30) **Varga, I.; Von Bohlen, A.; Zaray, G.; Klockenkämper, R.,** Chemical speciation of metals and sulphur in air dust by sequential leaching and total reflection X-ray fluorescence analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* **2000**, *18*, 293-302.
(31) **Gommy, C.** "Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd, Cu: Application à des sols pollués du Nord de la France," université de Technologie de Compiègne, 1997
(32) **Lecornet, G.; Esperanza, P.; Delalain, P.**Spéciation des métaux dans les poussières en suspension dans l'air ambiant par extarctions chimiques et par ESEM-EDS automatisé.
(33) **Profumo, A.; Spini, G.; Cucca, L.; Mannucci, B.,** Sequential extraction procedure for speciation of inorganic selenium in emissions and working areas. *Talanta* **2001**, *55*, 155-161.
(34) **Fernandez, M. A.; Martinez, L.; Segarra, M.; Garcia, J. C.; Espiell, F.,** Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environment Science and Technology* **1992**, *26*, 1040-1047.
(35) **Klein, D. H.; Andren, A. W.; Carter, J. A.; Emery, J. F.; Feldman, C.; Fulkerson, W.; Lyon, W. S.; Ogle, J. C.; Talmi, Y.; Van Hook, R. I.; Bolton, N.,** Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. *Environmental Science and Technology* **1975**, *9*, 973.
(36) **Sobanska, S.; Ricq, N.; Laboudigue, A.; Guillermo, R.; Bremard, C.; Laureyns, J.; Merlin, J. C.; Wignacourt, J. P.,** Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter. *Environ. Sci. Technol* **1999**, *33*, 1334-1339.
(37) **Kyotani, T.; Iwatsuki, M.,** Characterization of soluble and insoluble components in PM2.5 and PM10 fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan. *Atmospheric Environment* **2002**, *36*, 639-649.

LISTE DES FIGURES

Figure III-1 : Spectre d'absorption X enregistré au seuil K d'un élément donné 63
Figure III-2 : Schéma d'un synchrotron 65
Figure III-3 : Schéma simplifié de la ligne XAS CRG BM-30b (FAME) de l'ESRF (Grenoble, France) 66
Figure III-4 : Indication du fond continu (μ_0) et du saut d'absorption ($\Delta\mu$) sur le spectre d'absorption. 67
Figure III-5 : Etapes d'extractions des spectres EXAFS et de simulation numérique. A) Détermination de μ_0 et de μ_1 ; B) $\chi(E)$; C) Transformée de Fourier de $\chi(E)$; D) Modélisation du spectre partiel. 69
Figure III-6 : Schéma du protocole des extractions séquentielles 85
Figure III-7 : Solubilité des composés de référence selon les fractions des extractions séquentielles ; a) Composés du Pb ; b) Composés du Cd ; c) Composés du Zn. La F1 correspond à la fraction soluble, la F2 à la fraction carbonatée, la F3 à la fraction réductible, la F4 à la fraction oxydable et la F5 à la fraction résiduelle. 87
Figure III-8 : Equilibre du système Zinc-eau à 25°C. Diagramme de Pourbaix Eh=f(pH). $[Zn^{2+}]=10^{-2}$ mol.L^{-1} 88

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III-1: Techniques de caractérisation utilisées 56
Tableau III-2 : Comparaison des caractéristiques du MEB-EDS et de la µ-XRF*(4)*. 60
Tableau III-3 : Paramètres structuraux de la première sphère de coordination des composés de référence étudiés. 72
Tableau III-4 : Paramètres de simulation des liaison Cd-O, Cd-S, Cd-Cd et Cd-Cl extraits à partir des composés de référence. 73
Tableau III-5 : Paramètres de simulation des différentes liaisons atomiques impliquant le Cd déterminées à partir des composés de référence. 73
Tableau III-6 : Paramètres structuraux des composés de référence zincifères. **Le spectre d'absorption de la zincosite n'a pas été enregistré.* 74
Tableau III-7 : Paramètres de simulation des liaisons Zn-O et Zn-S pour le composés ZnO et ZnS. 75
Tableau III-8 : Paramètres d'ajustement pour les différentes paires atomiques issues des composés de référence. 76

Tableau III-9 : Limites de détection de l'ICP-AES (µg/L) Jobin Yvon pour le JY138..... 78
Tableau III-10 : Taux de recouvrement des éléments analysés pour le NIST 1648. 79
Tableau III-11 : Exemples de protocoles d'extractions chimiques comparés à notre étude. ... 84

IV. ETUDE DES PRODUITS DE L'AGGLOMERATION

IV Etude des produits de l'agglomération

1 LES MATIÈRES PREMIÈRES ET LE MINERAI AGGLOMÉRÉ 98

1.1 Minéralogie 98

1.2 Analyse élémentaire 100

1.3 Solubilité du Cd, du Zn et du Pb dans les extractions séquentielles 101

2 LES POUSSIÈRES GÉNÉRÉES PAR LE PROCÉDÉ D'AGGLOMÉRATION 105

2.1 Granulométrie des particules 105

2.1.1 Distribution volumique des particules 106

2.1.2 Distribution en masse 107

2.2 Minéralogie 107

2.3 Analyse élémentaire 110

2.3.1 Répartition granulométrique du Pb et du Zn dans les PM EMIS 114

2.4 Analyse MEB-EDS des particules 115

2.5 Solubilité du Cd, Zn et Pb selon les extractions séquentielles 117

2.6 Spectre d'Absorption X au seuil K du Cd 121

2.6.1 Simulation du spectre EXAFS des PM EMIS 123

2.6.2 Discussion sur la spéciation du Cd dans les poussières atmosphériques 125

2.7 Spectre d'Absorption X au seuil K du Zn 127

2.7.1 Simulation de la première sphère de coordination du Zn dans les PM EMIS 128

2.7.2 Discussion sur la spéciation du Zn 130

2.8 Spectre d'Absorption X au seuil K du Cr 132

2.8.1 Conditions expérimentales 134

2.8.2 Détermination de la valence du Cr 134

2.9 Discussion 137

3 BILAN DE LA SPÉCIATION DU CD, DU PB ET DU ZN DANS LES PRODUITS DE LA CHAÎNE D'AGGLOMÉRATION 140

Ce chapitre présente la caractérisation des produits de l'agglomération et l'étude de la spéciation du Pb, Cd et du Zn dans ces produits.

1 Les matières premières et le minerai aggloméré

Rappelons d'abord la liste des matières premières introduites et analysées (Tableau IV-1) :

Tableau IV-1 : Récapitulatif des échantillons prélevés à l'atelier d'agglomération.

Nature de l'échantillon	Lieu de prélèvement	Nom donné
Matière Premières et aggloméré		
Minerai de fer	Tas de minerais	MINERAI
Castine	Tas de minerais	CALC
Combustible	Tas de minerais	COKE
Chaux	Tas de minerais	CAO
Recyclage usine	Matériel recyclé	RU
Boues d'aciérie	Matériel recyclé	BOUES
Fines de retour	Matériel recyclé	FR
Mélange Tambour		TAMB
Produit fini destiné aux Hauts-fourneaux	Minerai aggloméré	AGGLO
Poussières		
Poussières d'électrofiltre	Poussières	EF ch A, B ou C
Poussières filtrées par l'électrofilre	Poussières	PM EMIS
Poussières filtrées par l'électrofilre et le filtre à manche	Poussières	PM EMIS TFA

1.1 Minéralogie

La caractérisation minéralogique des différents matériaux introduits dans le procédé a été effectuée par Diffraction aux Rayons X (DRX) au CEREGE.

Les phases identifiées par la DRX sont présentées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2: Phases minérales identifiées par la DRX dans les produits introduits dans le procédé d'agglomération et le produit fini.

Echantillons	Phases majeures	Phases mineures
MINERAI	Hématite (Fe_2O_3)	Goethite (FeOOH), Quartz(SiO_2), Calcite ($CaCO_3$), Magnétite (Fe_3O_4)
COKE	Quartz (SiO_2), Calcite ($CaCO_3$), Dolomite ($MgCO_3$), Sylvite (KCl)	Kaolinite ($Al_2SiO_5(OH)_4$)
CALC	Carbonates ($CaCO_3$)	Quartz (SiO_2), Dolomite ($MgCO_3$)
CAO	Portlandite ($Ca(OH)_2$)	Calcite ($CaCO_3$)
TAMB	Hématite (Fe_2O_3) Calcite ($CaCO_3$),	Quartz (SiO_2), Sylvite (KCl)
RU	Hématite (Fe_2O_3), Wustite (FeO)	Calcite ($CaCO_3$), Quartz (SiO_2), Oxide Fe-Zn
BOUES	Hématite (Fe_2O_3)	Calcite ($CaCO_3$)
FR	Hématite (Fe_2O_3), Magnétite (Fe_3O_4)	Calcite ($CaCO_3$)
AGGLO	Hématite (Fe_2O_3), Magnétite (Fe_3O_4)	Calcite ($CaCO_3$), Quartz (SiO_2)

Conformément à nos attentes, le minerai est principalement composé d'oxydes et oxyhydroxydes de Fe tels que l'hématite (Fe_2O_3) ou la goethite (FeOOH). On note cependant la présence de phases résiduelles de la gangue comme le quartz, la calcite ou la kaolinite. Le produit aggloméré final (AGGLO) est aussi principalement composé d'oxydes de Fe tels que l'hématite, héritée du minerai et de la magnétite formée pendant le procédé d'agglomération *(1)*, mais la calcite et le quartz sont encore bien présents, comme l'observent Scarlett et al. *(2)* (la calcite sera isolée du fer à l'atelier de hauts fourneaux où le calcium formera le laitier; le carbone associé sera brûlé dans le convertisseur à oxygène (Cf. Chapitre 1)). Le combustible (COKE) contient par définition de la matière organique, ce qui rend son diffractogramme plus bruité, mais aussi des sels (sylvite) en plus des phases telles que quartz, calcite, argiles. La castine (CALC) et la chaux (CAO) sont relativement pures. Quant aux boues d'aciérie recyclées, elles sont principalement composées d'hématite et de calcite, de même que les recyclages d'usine. Les

fines de retour (FR), poussières générées lors de la fabrication de l'aggloméré, sont principalement composées d'oxydes de fer mais aussi de calcite.

1.2Analyse élémentaire

La minéralisation chimique des différents produits par solution acide (HNO_3 + HF + HCl) a permis de déterminer les concentrations en métaux au moyen de l'ICP-AES (les écart-types calculés pour les 3 répliques de chaque échantillons varient de 0.2 à 10.1 mg/kg).

Tableau IV-3 : Teneurs en métaux contenus dans les produits d'entrée et de sortie de l'atelier d'agglomération.

Métaux	MINERAI	CALC	COKE	FR	CAO	RU	BOUES	TAMB	AGGLO
Cr (mg/kg)	51.1	9.2	17.6	118.1	0.1	227.0	200.3	96.7	61.5
Cd (mg/kg)	0.5	<LD	<LD	<LD	<LD	4.2	24.1	<LD	<LD
Zn (mg/kg)	52.8	35.4	110.4	153.7	14.3	580.8	1435.2	84.4	139.4
Pb (mg/kg)	44.9	35.4	9.8	29.5	24.2	145.9	409.2	30.1	48.7
Mn (mg/kg)	625.0	80.7	86.9	1710.8	56.1	3743.8	5943.4	801.1	1371.2
V (mg/kg)	56.8	10.1	22.4	38.5	4.0	120.9	39.7	28.4	34.9
As (mg/kg)	16.1	9.4	6.4	15.1	<LD	10.1	15.4	14.5	14.8
Fe (g/kg)	518.8	1.1	10.9	498.2	0.5	408.2	466.6	494.6	544.7
Cu (mg/kg)	20.3	25.7	10.6	15.2	1.2	40.6	91.1	13.0	17.1
Ni (mg/kg)	78.6	4.2	3.1	98.8	<LD	102.1	65.2	141.5	72.7
Mg (g/kg)	23.8	<LD	<LD	11.6	1	/	40.5	15.5	7.8
K (g/kg)	5.8	1.3	3.8	5.5	3.9	/	4.9	1	1
Na (g/kg)	27	23.3	14.8	23.6	18.2	/	23.5	22.5	39.5

Les résultats obtenus montrent une forte hétérogénéité dans la composition des matières introduites dans le procédé de l'agglomération.

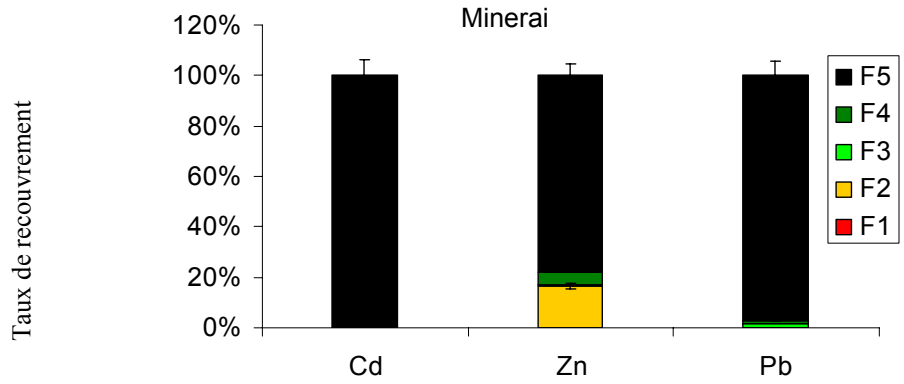
Le minerai introduit en début de chaîne contient environ 52 % de fer. En général, cette concentration en fer dans le minerai varie peu et n'est jamais inférieure à 42% afin de réguler les apports en fer dans la chaîne de fabrication. L'aggloméré est bien sûr le produit le plus enrichi de la chaîne avec 54% de Fe. Néanmoins, il présente également de fortes teneurs en Mn, Pb et Zn provenant des produits recyclés (BOUES, FR et RU) enrichis en ces métaux. Le mélange tambour étant le mélange des produits tels que la chaux, castine, fines de retour et combustible, il représente donc une moyenne de la composition de ces produits.

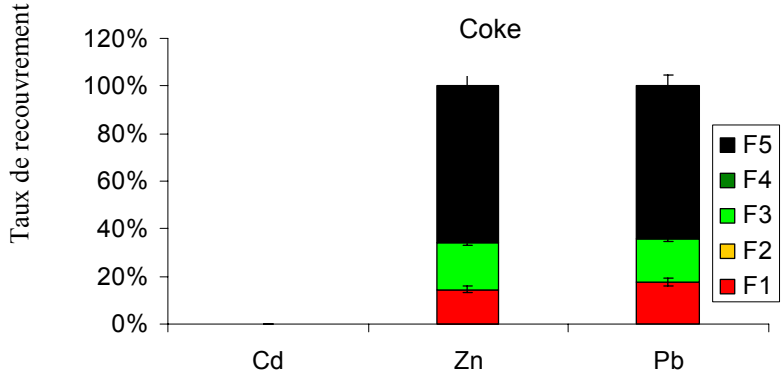
La composition des boues d'aciérie varie en fonction du type de ferrailles recyclées introduites au convertisseur. Aussi, elles peuvent présenter des concentrations variables en métaux selon leur origine (galvanisée : hausse de la teneur en Zn ; cadmiée : hausse de la teneur

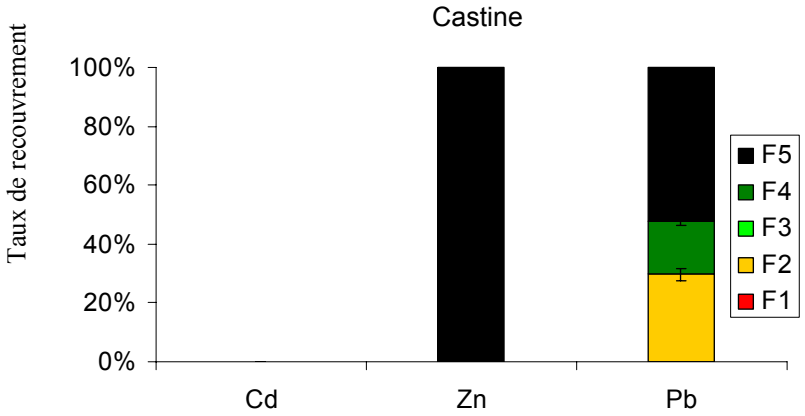
en Cd…). Le Cr est aussi principalement apporté par ces produits. Il est très peu soluble et est peut-être sous-estimé (Cf. chapitre 3). Les éléments alcalins (Na, K) sont prépondérants dans les fondants (castine, chaux), mais aussi dans le coke (riche en sels) et les boues d'aciérie. Le V, le Ni, le Cu et l'As sont également apportés par les matériaux recyclés, mais restent peu abondants.

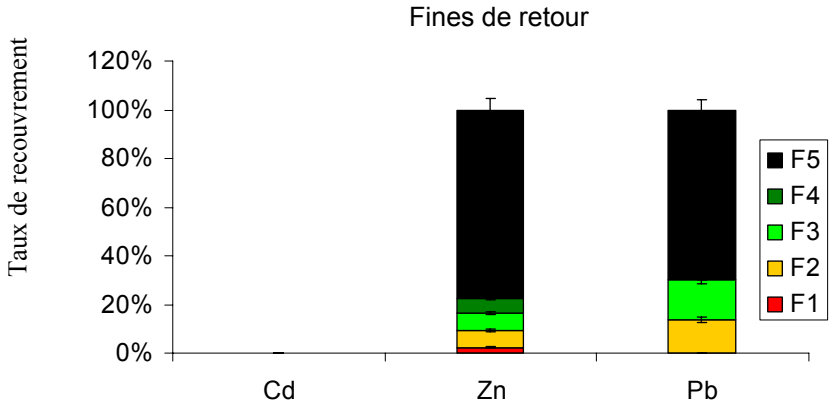
1.3 Solubilité du Cd, du Zn et du Pb dans les extractions séquentielles

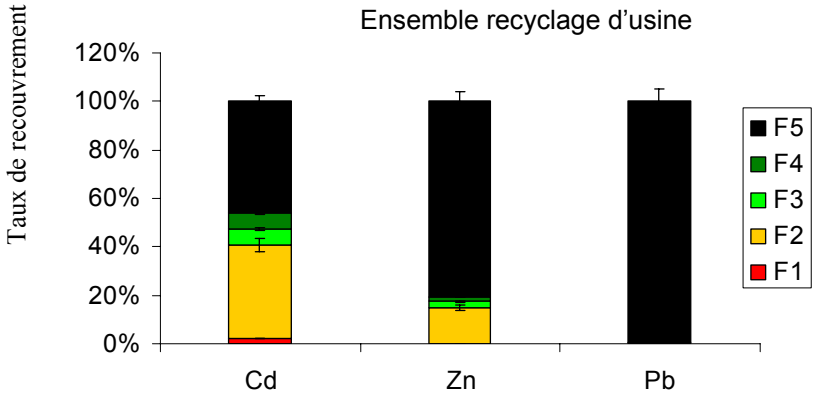
Le protocole des extractions séquentielles a été appliqué sur les différents produits introduits dans la chaîne d'agglomération et sur l'aggloméré après avoir été testé, comme on l'a vu, sur des composés de référence (Cf. chapitre 3). Les résultats sont présentés pour le Cd, le Zn et le Pb dans le minerai, le coke, la castine, les fines de retour, les recyclages d'usine, les boues d'aciérie, le mélange tambour et le minerai aggloméré (Figure IV-1).






Castine
Taux de recouvrement
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Cd
Zn
Pb
F5
F4
F3
F2
F1


Fines de retour
Taux de recouvrement
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Cd
Zn
Pb
F5
F4
F3
F2
F1


Ensemble recyclage d'usine
Taux de recouvrement
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Cd
Zn
Pb
F5
F4
F3
F2
F1

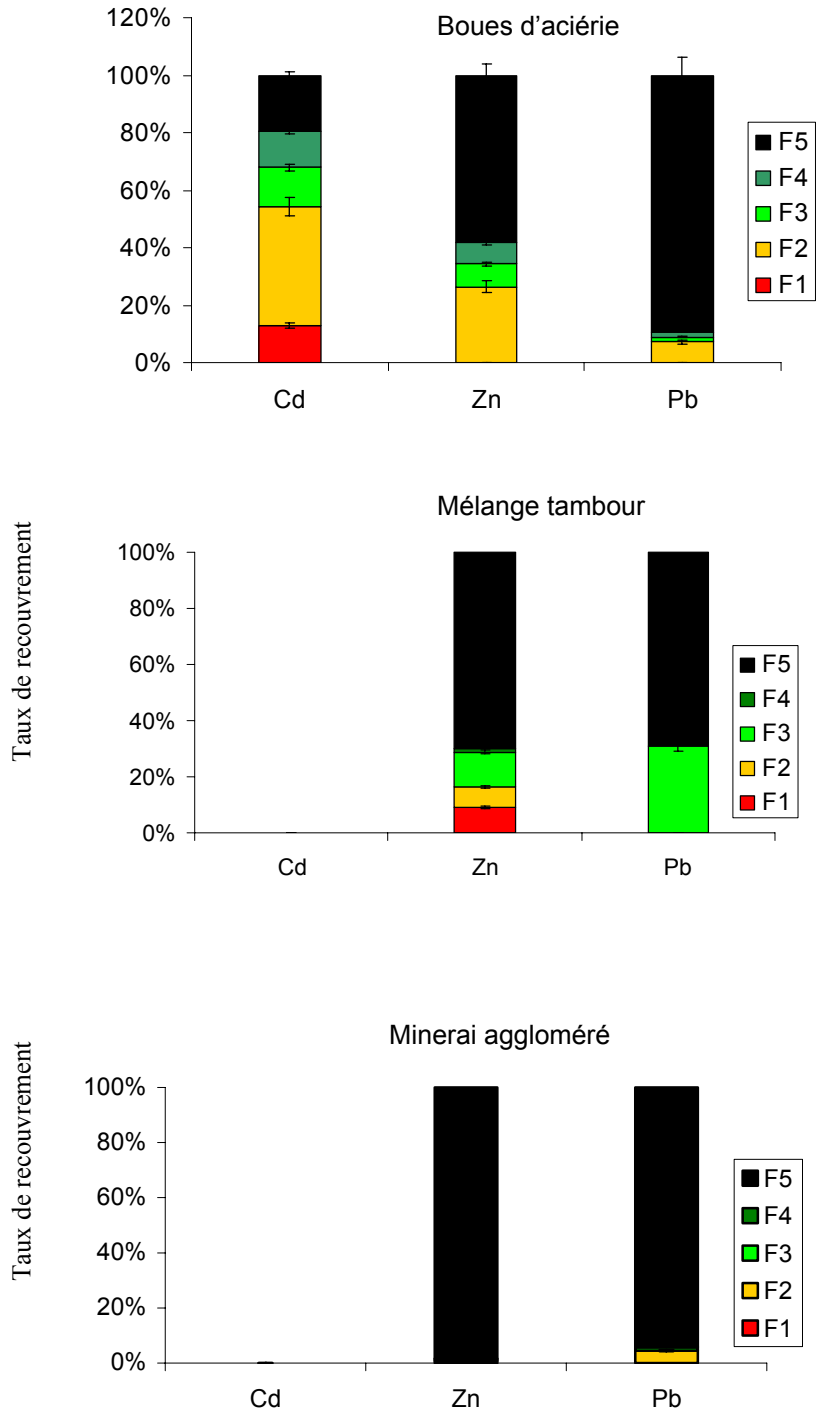


Figure IV-1 : Distribution du Cd, du Zn et du Pb dans les extractions séquentielles. *F1 : Extraction à l'eau ; F2 : Extraction à l'hydroxylamine ; F3 : Extraction à l'acétate de sodium ; F4 : Extraction au peroxyde d'hydrogène ; F5 : Extraction à l'eau régale et acide fluorhydrique.*

⇒ **Cd** est associé à des phases de solubilité différentes selon les produits observés. En effet, dans le minerai de Fe, il est libéré avec la dernière fraction (F5) laissant penser que le Cd est plutôt associé à des phases peu solubles comme des oxydes de Fe ou des silicates. La forte présence d'hématite et de quartz (observés par DRX) dans ce produit peut justifier cette spéciation. Le coke, la castine, les fines de retour, et le mélange tambour ne contenant pas de Cd en quantité décelable, nous n'avons pas considéré le Cd pour ces produits. Dans les recyclages d'usine et les boues d'aciérie, le Cd est plus facilement solubilisé puisque entre 40% et 60% sont extraits avec les deux premières fractions. Cette plus forte solubilité indique une spéciation du Cd différente de celle du minerai de Fe. En effet, d'après les résultats obtenus sur les composés de références (Cf. chapitre 3), les phases porteuses du Cd sont plutôt ici de type sels (chlorures, sulfates) et/ou des carbonates.

⇒ **Zn** est essentiellement associé à des phases réfractaires dans le minerai de Fe, le coke, la castine, les fines de retour, les recyclages usine, le mélange tambour et le minerai aggloméré. Dans le coke, le quartz (SiO_2), présent à 54% *(3)* et observé par la DRX, peut contenir des métaux tels que Zn ou Pb expliquant alors qu'ils ne sont extraits qu'en présence d'eau régale et d'acide fluorhydrique. Cependant, une faible proportion du Zn (environ 30%) contenu dans ces produits (surtout dans le coke, et les boues d'aciérie) présente une solubilité un peu différente puisqu'il est libéré par les deux premières fractions (F1 et F2) caractéristiques de la solubilisation de phases telles que $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $ZnCO_3$ ou ZnO (Cf. chapitre 3).

⇒ Enfin, la solubilité des **phases plombifères** varie selon les produits analysés. En effet, le minerai, les recyclages d'usine, les boues d'aciérie, le coke, la castine, les fines de retour ou le mélange tambour ou le produit fini (minerai aggloméré) contiennent du Pb essentiellement associé à des phases très peu solubles (oxydes de Fe ou silicates). Dans la castine, la proportion de ces phases (Fe_2O_3, SiO_2) étant inférieure à 1% *(4)*, elles ne sont pas détectables par DRX mais existent et peuvent être porteuses de métaux. Une autre partie du Pb contenu dans le coke, la castine, les fines de retour ou le mélange tambour est plus facilement solubilisé puisqu'il est extrait avec les deux premières fractions (F1 et F2) caractéristiques, d'après les tests, de la mise en solution de phases telles que $PbCl_2$, $PbSO_4$ ou $PbCO_3$.

Ces résultats témoignent de la présence de plusieurs spéciations pour chaque métal qui se traduit par des degrés de solubilité variables. Cependant les incertitudes établies sur la spécificité

de chaque extraction ne nous permettent pas d'identifier précisément les phases porteuses de ces métaux. Néanmoins, elles permettent d'estimer le type de phases auxquels ils peuvent être associés ainsi que leur degré de solubilité qui peut être un facteur important influençant leur toxicité *(5)*.

Le Tableau IV-4 reprend les points ci-dessus en décrivant les principales phases auxquelles sont susceptibles d'être associés les métaux dans les matériaux d'entrée et de sortie de la chaîne d'agglomération d'après les résultats des extractions séquentielles.

Tableau IV-4 : Associations potentielles de phases minérales avec les métaux analysés d'après les résultats des extractions séquentielles.

	Cd	**Zn**	**Pb**
Minerai	Silicates et/ou oxydes de fer	Silicates et/ou oxydes de fer ; carbonates	Silicates et/ou oxydes de fer
Coke	X	Silicates ; carbonates ; sulfates et/ou chlorures	Silicates ; carbonates sulfates et/ou chlorures
Castine	X	Silicates et/ou oxydes complexes?	Silicates et/ou oxydes complexes ; carbonates et/ou sulfates ; sulfures ?
Fines de retour	X	Oxydes de fer ; nombreuses autres phases	oxydes de fer ; carbonates ou sulfates ; chlorures ?
Recyclages d'usine	Oxydes de fer, carbonates	Oxydes de fer, carbonates ou oxyde de Zn	Oxydes de fer
Boues d'aciérie	Oxydes de fer, carbonates	Oxydes de fer, carbonates ou oxyde de Zn	Oxydes de fer
Mélange Tambour	X	Oxydes de fer et/ou silicates ; nombreuses autres phases	Oxydes de fer et/ou silicates ; carbonates ou sulfates
Minerai aggloméré	X	Oxydes de fer	Oxydes de fer

2 Les poussières générées par le procédé d'agglomération

2.1 Granulométrie des particules

Dans ce sous chapitre, nous avons étudié la taille des poussières produites par l'agglomération. Cette analyse n'a été appliquée qu'aux poussières car les autres produits se présentent sous forme massique ou en boulettes calibrées qu'il aurait fallu broyer pour analyser. Aussi, étudier leur granulométrie n'aurait eu aucun sens scientifique.

2.1.1 Distribution volumique des particules

Les poussières ont été suspendues dans une solution d'éthanol à 99 % (afin de s'affranchir des éventuels problèmes de dissolution des phases les plus solubles) puis ultrasonnées pendant 2 à 5 minutes. L'analyse a été effectuée au moyen d'un granulomètre laser. La distribution volumique suppose l'hypothèse que les particules sont des sphères de densité identique.

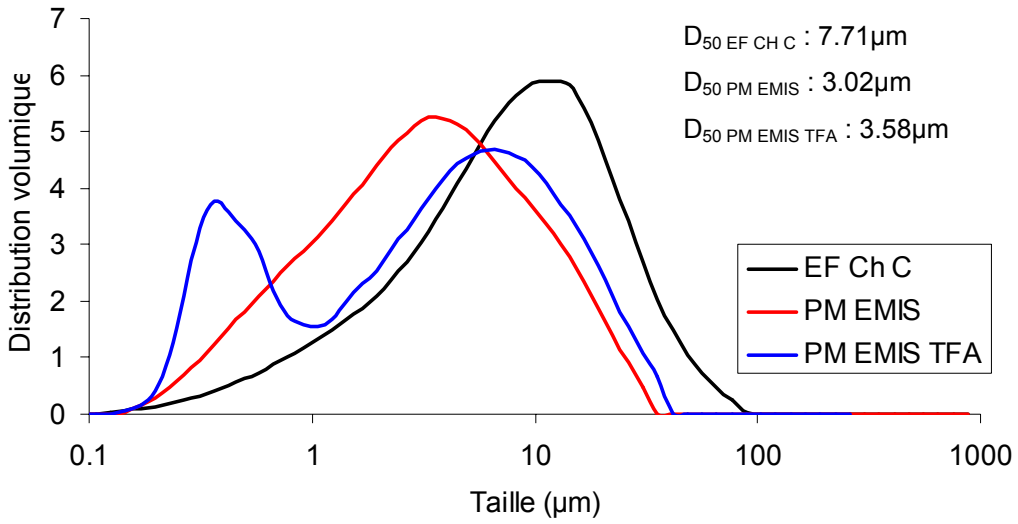


Figure IV-2 : Distribution granulométrique des particules produites lors de l'agglomération.

Le spectre granulométrique du prélèvement dans les électrofiltres (EF ch C) (D_{50}=7.71µm) est très différent de ceux des prélèvements en cheminée (PM EMIS et PM EMIS TFA) (D_{50}=3.02 et 3.58 µm). En effet, les particules prélevées au sein de l'électrofiltre sont plus grossières que celle prélevées en sortie de filtre. Les plus grosses particules sont retenues par les électrofiltres du fait de leur faible énergie cinétique *(6)*. Leur passage au travers des champs électriques est donc plus long que pour les fines et elles ont donc plus le temps d'être retenues par les électrofiltres.

La différence de granulométrie entre les deux types de PM EMIS est moins flagrante, puisque les diamètres moyens sont relativement proches (3.02 et 3.58 µm). En revanche, la courbe granulométrique des PM EMIS TFA est bimodale et l'observation d'un pic à 0.4µm indique la présence de très fines particules non observée avant le passage des poussières au travers du filtre à manche. Ainsi, même si le filtre à manche laisse passer encore des particules de

taille moyennes, la forte présence des particules de très petite taille indique qu'elles ne sont pas retenues par le filtre à manche et sont donc concentrées après filtration.

2.1.2 Distribution en masse

Une analyse granulométrique pour les PM EMIS a été effectuée par un impacteur en cascade DEKATI basse température. Cet appareil permet de recueillir les poussières et de les classer selon leur granulométrie (distribution en masse) au moyen de filtres dont la maille est de plus en plus fine. Les différents seuils de coupure sont 10; 10-2.5; 2.5-1;<1 µm.

La répartition granulométrique est présentée dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-5).

Tableau IV-5 : Répartition des particules (PM EMIS) prélevées après les électrofiltres selon les différents seuils de coupures de l'impacteur en cascade.

Seuil de coupure	> 10 µm	2,5 – 10 µm	1 – 2,5 µm	< 1 µm
Proportion massique	7%	20%	15%	58%

Environ 75% des PM EMIS ont une taille inférieure à 2.5µm ce qui correspond à la classe des particules fines PM2.5. Ces particules peuvent avoir un impact sur la santé en raison de leur capacité à pénétrer dans les parties inférieures du poumon *(7,8)*.

Cette distribution en masse diffère quelque peu de celle donnée en volume du fait des approximations de calcul pour cette dernière. Néanmoins, les deux méthodes permettent d'affirmer que les PM EMIS sont des particules fines.

2.2 Minéralogie

Les phases minéralogiques identifiées par DRX pour les poussières générées par le procédé d'agglomération figurent dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Phases minérales identifiées par la DRX dans les poussières de l'atelier d'agglomération.

Echantillons	Phases majeures	Phases mineures
EF ch C	Hématite (Fe_2O_3) **(60%)** Quartz (Si_2O_2) **(7%)** Calcite ($CaCO_3$), **(16%)**	Halite (NaCl) **(1%)** Sylvite (KCl) **(4%)** Magnétite ($Fe3O_4$) **(5%)** Anhydrite (CaSO4) **(3%)**
PM EMIS	Sylvite (KCl) **(30%)**, Hématite (Fe_2O_3) **(40%)**, Calcite ($CaCO_3$) **(15%)**	Hydocérusite ($PbCO_3(H_2O)_2$) **(<2%)**, Quartz (SiO_2) **(5%)**, Halite (NaCl) **(4%)** Anhydrite (CaSO4) **(3%)**
PM EMIS TFA	Sylvite(KCl)	Hématite(Fe_2O_3), Calcite($CaCO_3$), Phyllosilicates, Anglésite ($PbSO_4$),

Les oxydes de Fe sont prépondérants dans la composition des poussières (EF Ch C et PM EMIS), principal métal utilisé dans le procédé sidérurgique *(6)*. Ahn et al., *(6)* ont montré que les poussières prélevées dans le champ C contiennent encore 39.6% d'hématite. Cette prédominance des phases ferrifères dans les poussières en sortie de filtration (EF ch C et PM EMIS) témoigne de quelques lacunes des électrofiltres qui ne semblent pas toutes les retenir. Les oxydes de Fe présents en grande quantité dans les PM EMIS masquent les pics des autres phases minéralogiques moins abondantes qui sont indiqués comme phases mineures. A titre indicatif, l'estimation des proportions des phases minérales présentes dans les poussières EF champ C et PM EMIS a été effectué par affinement Rietveld *(9)*. La méthode consiste à ajuster l'ensemble du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables des caractéristiques instrumentales (résolution du diffractomètre) et des paramètres structuraux (paramètres de maille, coordonnées atomiques). Les proportions des phases minérales du diffractogramme ont été déterminées à partir du logiciel Fullprof (Carvajal, 2005).

La méthode est semi quantitative, ce qui peut expliquer que la somme des différentes proportions soit inférieure à 100%. Dans les poussières PM EMIS TFA, il n'était pas possible d'estimer les proportions des composés autres que la sylvite (KCl) car ses pics de diffraction représentent plus de 95% de la totalité du diffractogramme. (ANNEXE B). Les autres phases ont été détectées sur les poussières PM EMIS TFA rincées à l'eau pure afin d'ôter les sels. On observe ainsi une diminution des phases ferrifères (hématite principalement) au fur et à mesure de la filtration.

La forte présence des sels (sylvite, halite) n'est pas due à un apport volontaire dans le procédé, mais accompagne les produits d'entrée qui en sont enrichis (minerai, combustible, produits recyclés). Aussi, non associés à des phases métalliques, et de plus forte résistivité, ils ne sont pas retenus par les électrofiltres et se retrouvent donc dans les poussières filtrées (PM EMIS), ce qui explique la forte augmentation de leur proportion dans les différents types de poussières.

On trouve des phases plombifères dans les poussières filtrées que ce soit pour les PM EMIS (hydrocérusite) ou pour les PM EMIS TFA (anglésite). Cette modification des phases porteuses du Pb entre les PM EMIS et les PM EMIS TFA, s'effectue lors du passage au travers du filtre à manche ; les poussières sont traitées par désulfuration par l'introduction de lait de chaux ($Ca(OH)_2$) préalablement obtenu par carbonatation selon la Réaction IV-1.

$$CaO + H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2 \quad \text{(Réaction IV-1)}$$

Ce procédé de désulfuration se fait par voie humide, ce qui donne :

$$2\ Ca(OH)_2 + 2SO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2\ CaSO_4,\ 2H_2O \quad \text{(Réaction IV-2)}$$

Le plomb qui est alors sous forme carbonatée réagit avec le gypse formé en milieu humide donnant ensuite :

$$PbCO_3 + CaSO_4 \leftrightarrow PbSO_4 + CaCO_3 \quad \text{(Réaction IV-3)}$$

Certains facteurs non étudiés peuvent éventuellement influencer la formation de ces phases dans les PM EMIS, notamment :

- la composition des entrées (minerai)
- les concentrations relatives des gaz SO_2/CO_2 : en effet pour l'atelier d'agglomération de Fos/mer, les émissions de CO_2 avoisinent 1 494 000 tonnes/an tandis que le SO_2 émis représente 4 500 tonnes/an. Ces fortes teneurs en CO_2 par rapport au SO_2 peuvent ainsi influencer la spéciation du Pb associé aux carbonates dans les PM EMIS par la réaction suivante (Réaction IV-4):

$$PbO + CO_2 \leftrightarrow PbCO_3 \quad \text{(Réaction IV-4)}$$

L'étude de poussières d'émission issues d'un autre atelier d'agglomération (dans un autre complexe sidérurgique) a permis de mettre en évidence la présence majoritaire de $PbSO_4$ en plus du $PbCO_3$ dans les PM EMIS. Leurs émissions de SO_2 étant plus importantes que celles de Fos/mer, le Pb s'associe donc certainement aussi avec les sulfates.

Ainsi, dans ce cas, la proportion des gaz générée par le procédé influence la spéciation du Pb dans les particules émises par l'atelier d'agglomération.

La spéciation du Pb est donc définie dans les poussières d'émission de l'atelier d'agglomération et ***on peut noter que les phases porteuses du Pb sont assez facilement mises en solution ($PbCO_3$. H2O et $PbSO_4$)***.

2.3 Analyse élémentaire

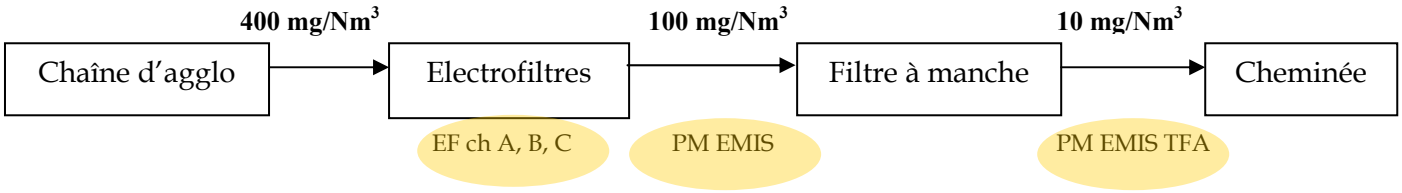
L'analyse élémentaire des métaux a été réalisée au CEREGE sur une ICP-AES. Les résultats sont présentés ci-après (Tableau IV-7).

Tableau IV-7 : Concentration en éléments dans les poussières de l'atelier d'agglomération prélevées à différents stades de filtration. Les écart-types varient entre 0.3 et 17.4.

Métaux	EF chp A	EF chp B	EF chp C	PM EMIS	PM EMIS TFA
Cr (mg/kg)	75.3	52.2	107.1	125.4	136.3
Cd (mg/kg)	25.1	35.6	117.2	955.4	526.4
Zn (mg/kg)	86.6	132.3	159.4	1153.2	1017.0
Pb (mg/kg)	767.3	1322.6	3815.1	27516.1	10360.9
Mn (mg/kg)	1411.3	1002.6	3800.8	918.8	797.4
V (mg/kg)	30.0	27.3	35.1	24.0	27.0
As (mg/kg)	15.6	?	20.7	33.1	90.0
Fe (g/kg)	590.1	472.8	418.2	208.6	67.4
Cu (mg/kg)	52.5	75.1	207.5	925.9	898.2
Ni (mg/kg)	/	/	/	69.5	52.9
Tl (mg/kg)	/	/	/	346.1	/

Afin d'observer objectivement l'évolution des teneurs en éléments et l'incidence des filtres sur ces éléments, le Tableau IV-8 présente un bilan de masse avant filtre et après filtre. Les masses sont exprimées en µg pour un Nm^3 d'air.

Tableau IV-8 : Bilan de matière pour les éléments analysés le long de la chaîne de traitement des fumées. Les masses sont données pour 1 Nm^3 d'air (données Arcelor).



Métaux	Avant EF	Avant TFA	Après TFA
Poussières (mg)	**400**	**100**	**10**
Cr (µg)		12	1
Cd (µg)		95	5
Zn (µg)		115	10
Pb (µg)		2700	103
Mn (µg)		91	8
V (µg)		2	0.2
As (µg)		3	1
Fe (µg)		21000	600
Cu (µg)		92	9

Le tableau ci-dessus (Tableau IV-8) présente un bilan de masse des poussières aux différents stades de filtration. Ainsi, on voit dans un premier temps que la quantité de poussières qui est de 400 mg/ Nm^3 avant toute filtration, est alors de 100 mg/ Nm^3 après leur passage au travers des électrofiltres et enfin de 10 mg/ Nm^3 en sortie du filtre à manche avant leur émission dans l'atmosphère. On assiste donc à une diminution de 75% de la masse de poussière lors du passage dans les électrofiltres et de 90% après le passage au travers du filtre à manche. La quantité de poussières émise dans l'atmosphère est largement inférieure à la valeur limite réglementaire (70mg/ Nm^3).

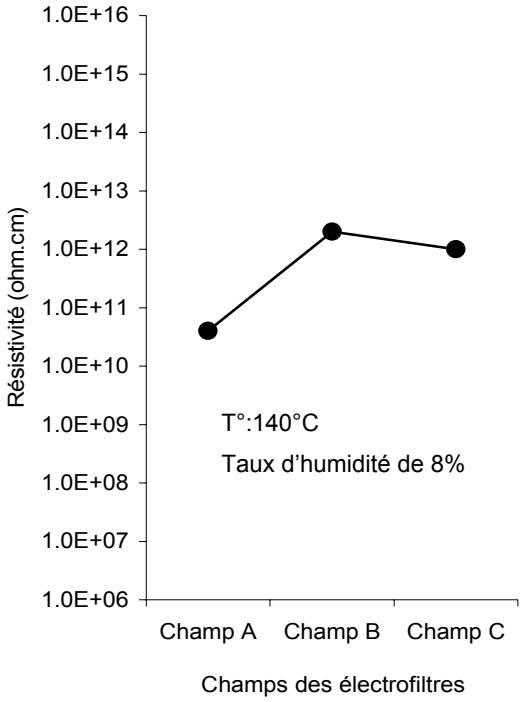
Le bilan de masse appliqué aux éléments analysés ne peut se faire qu'après les électrofiltres entre les poussières avant et après le filtre à manche car nous n'avons aucun prélèvement avant les électrofiltres. Ce bilan de masse des éléments permet donc d'observer l'efficacité du filtre à manche. On voit ainsi qu'il engendre une diminution considérable tant sur la quantité de poussières émises que sur celles des métaux. En effet, une baisse moyenne de 90% est enregistrée pour chaque élément ce qui démontre bien la grande efficacité de ce système de filtration qui retient la majorité des poussières et donc avec elles de grandes quantités de métaux.

Ainsi, même si en terme de concentration, ces éléments sont encore très présents dans les poussières après TFA, leur émission en terme de masse est considérablement diminuée. En effet, en se référant aux valeurs limites réglementaires des émissions de l'atelier d'agglomération, on observe que la quantité de Pb émise dans l'atmosphère (103µg/ Nm^3) est inférieure à la limite imposée (1mg/Nm^3). Il en est de même pour le Cd ou la quantité émise (5µg/ Nm^3) est largement inférieure à la valeur limite (500µg/ Nm^3)

L'analyse chimique présentée dans le Tableau IV-7 montre une décroissance de la concentration en Fe au cours de la traversée des poussières des champs électriques des électrofiltres. En conséquence, dans les particules filtrées (PM EMIS), la concentration en Fe est divisée par deux par rapport aux poussières du champ A. Une étude publiée en 2006 *(6)* montre qu'en traversant successivement les champs magnétiques des électrofiltres, la concentration en Fe diminue fortement en passant de 54.2% à 29.4 % en sortie de filtration. Ces données sont proches celles que nous trouvons puisque la proportion en Fe dans les poussières du champ A est de 59.0 % alors qu'elle est de 20.8 % en sortie de filtration dans les PM EMIS.

Parallèlement, pour une température donnée, la résistivité des particules augmente au fur et à mesure qu'elles traversent les champs électriques. En général, la résistivité électrique décroît quand la teneur en hématite (Fe_2O_3) augmente *(6)*. A 140°C dans les électrofiltres, on observe très nettement d'après la Figure IV-3 que les particules prélevées dans le champ A possèdent la plus faible résistivité indiquant que les poussières sont encore très riches en Fe. Au contraire, dans les champs B et C, nous observons une hausse de la résistivité des particules, ce qui confirme que les phases ferrifères sont retenues par les électrofiltres et sont donc appauvries dans les poussières filtrées.

a/



b/	**Champ A**	**Champ B**	**Champ C**
Alcalins (%)	0.7	2.9	2.1

Figure IV-3 : a/ Variation de la résistivité des particules à l'atelier d'agglomération selon les trois champs électriques ; b/ teneurs en éléments alcalins dans les trois champs électriques.

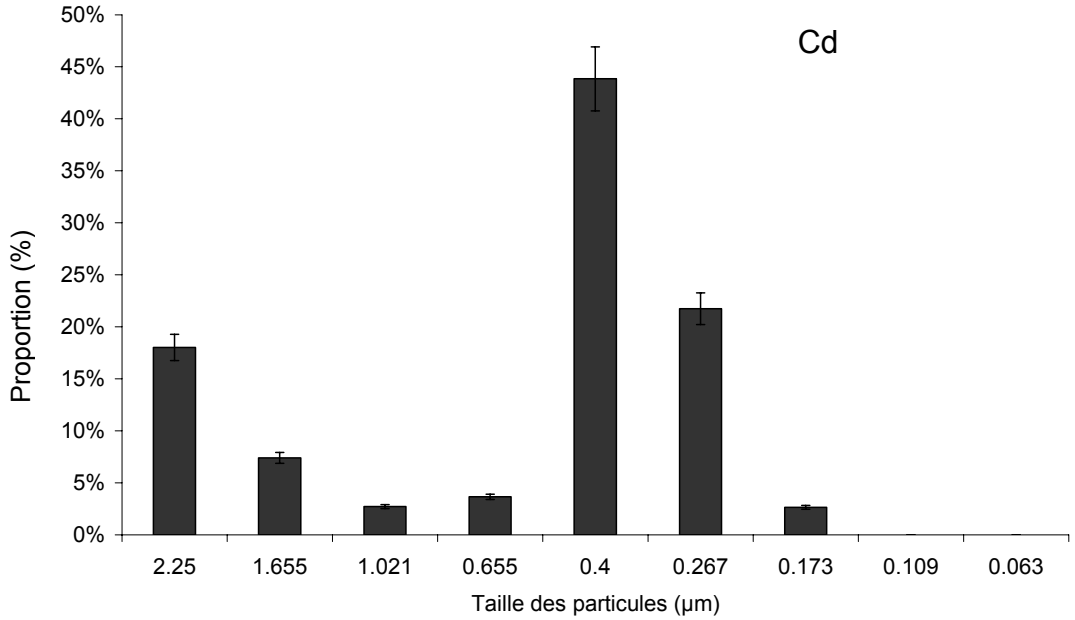
D'après les données communiquées par Arcelor Fos sur mer, la teneur en éléments alcalins (Na et K) suit la logique, puisqu' on observe une nette augmentation de la résistivité du champ A vers les champs B et C. La faible diminution observée au champ C est due au fait que c'est dans ce dernier champ que les particules riches en alcalins, qui se chargent lentement, sont retenues par l'électrofiltre.

Les concentrations en Cr, le Cd, le Zn, le Pb, l'As, et le Cu augmentent de façon significative dans les poussières filtrées par les électrofiltres (PM EMIS). Cet effet, en terme de spéciation, peut être lié au fait que ces métaux sont associés à des phases de résistivité trop importante pour être retenue de façon significative *(10)*. Ces espèces peuvent être des sulfates (SO_4^{2-}), des nitrates (NO^{3-}), des chlorures (Cl^-), des carbonates (CO_3^{2-}) ou encore des acétates (CH_3COO^-).

2.3.1 Répartition granulométrique du Pb et du Zn dans les PM EMIS

Un prélèvement des poussières émises par impacteur en cascade (13 étages) a été effectué en sortie de cheminée en 2005 avec un débit de 9.95 l/min. Les seuils de coupure étaient de 10.00, 6.56, 4.08, 2.25, 1.65, 1.02, 0.65, 0.40, 0.26, 0.17, 0.11, 0.06, 0.03 µm. La granulométrie des PM EMIS étant plutôt fine, puisqu'en masse, plus de 75% des particules ont une taille inférieure à 2.5 µm, les particules supérieures à 2.5 µm n'ont pas été retenues pour être analysées. Les poussières ont été recueillies sur des filtres qui ont ensuite été minéralisés afin de doser les métaux. L'analyse a été effectuée par absorption atomique. Seuls Cd et le Pb ont été dosés.

Cette étude nous permet d'observer la répartition granulométrique du Cd et du Pb dans la fraction fine des PM EMIS. Les résultats sont exprimés en % par rapport à la concentration en Cd et en Pb déterminée pour l'ensemble des classes granulométriques étudiées.



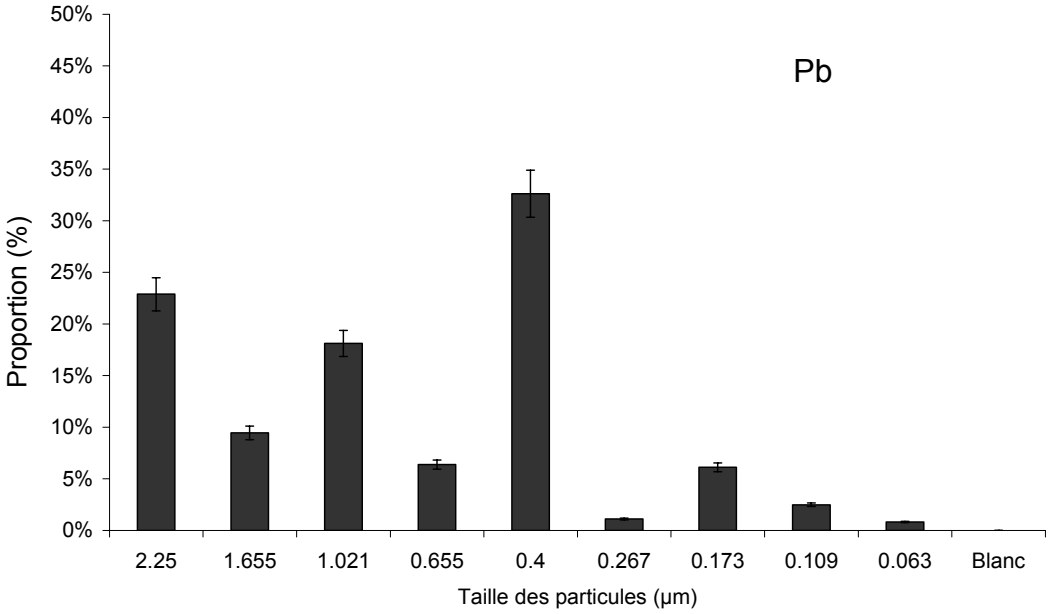


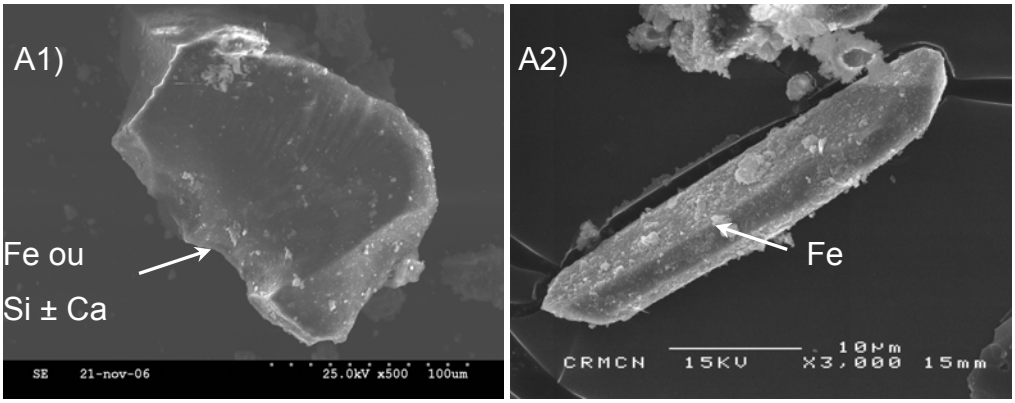
Figure IV-4 : Répartition granulométrique du Cd et du Pb dans la fraction fine des PM EMIS. Les résultats sont exprimés en % par rapport à la concentration en Cd et en Pb déterminée pour les classes granulométriques étudiées.

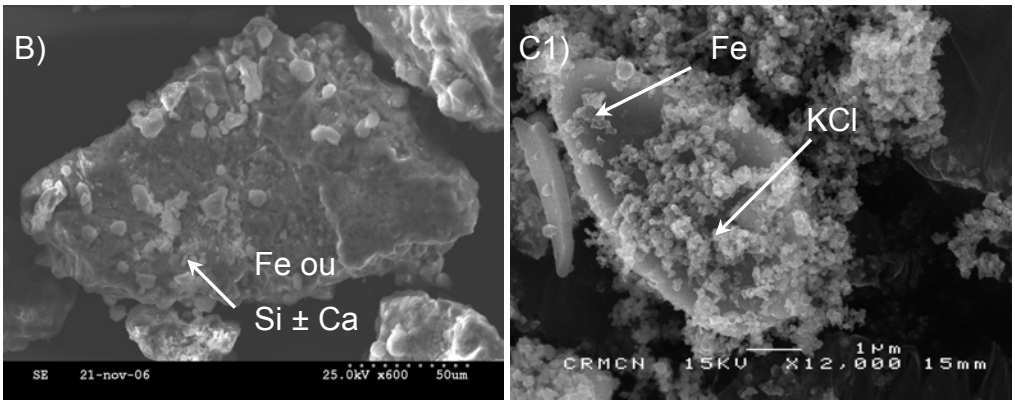
L'analyse de la répartition du Cd et du Pb selon la granulométrie des PM EMIS montre que dans la fraction fine, ces deux métaux sont prépondérants dans les particules de taille 0.4µm (environ 45% pour le Cd et 35% pour le Pb). Cette observation confirme que ces métaux sont généralement associés aux fractions les plus fines *(11,12)* puisque 23% du Cd se trouvent également dans la fraction 0.26µm. Néanmoins, les fractions plus grosses telles que 2.25µm contiennent aussi une part non négligeable du Cd (20%) et du Pb (24%).

2.4 Analyse MEB-EDS des particules

La morphologie des poussières a été observée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB-EDS). Les photos de la Figure IV-5 montrent l'évolution de la morphologie des particules aux différents stades de filtration des fumées. Les particules des champs A et B des électrofiltres sont plutôt angulaires et polygonales. Ce sont principalement de grosses particules (5 à 20 µm) composées d'oxydes de Fe, ou de silicate plus ou moins riches en Ca. Des particules en forme de baguettes sont aussi présentes et composées majoritairement de Fe. Les particules du champ C et les PM EMIS ont une forme plus émoussée. Cet effet a déjà été observé par Ahn et al.*(6)*. Leur surface est plus rugueuse que celles des champs A et B. En effet, les particules

prélevées après filtration (PM EMIS) présentent un aspect plus floconneux, où sur la surface des particules de Fe se sont agrégées des sels tels que KCl. Les particules carbonées, probablement du graphite (observé par la DRX) sont reconnaissables à leur forme angulaire et leur surface lisse. On observe également des particules de forme hexagonale riches en Pb, Ca et C (ces particules ayant été analysées au MEB environnemental, il n'y a pas eu de métallisation de l'échantillon ; aussi, le C détecté est caractéristique des particules) confirmant que la phase porteuse du Pb est un carbonate. Etant donné la présence de Ca associé, cette phase peut être de la calcite ($CaCO_3$) à laquelle le Pb s'est substitué au Ca présent. Les poussières prélevées après le filtre à manche (PM EMIS TFA) se distinguent par la forte présence de particules de KCl isolées ou agrégées sur des particules ferrifères. Les particules riches en Fe sont cependant nettement moins présentes que dans les poussières des électrofiltres ou les PM EMIS, cependant de petites sphérules de Fe, non détectées jusque là, ont été observées dans les poussières PM EMIS TFA.





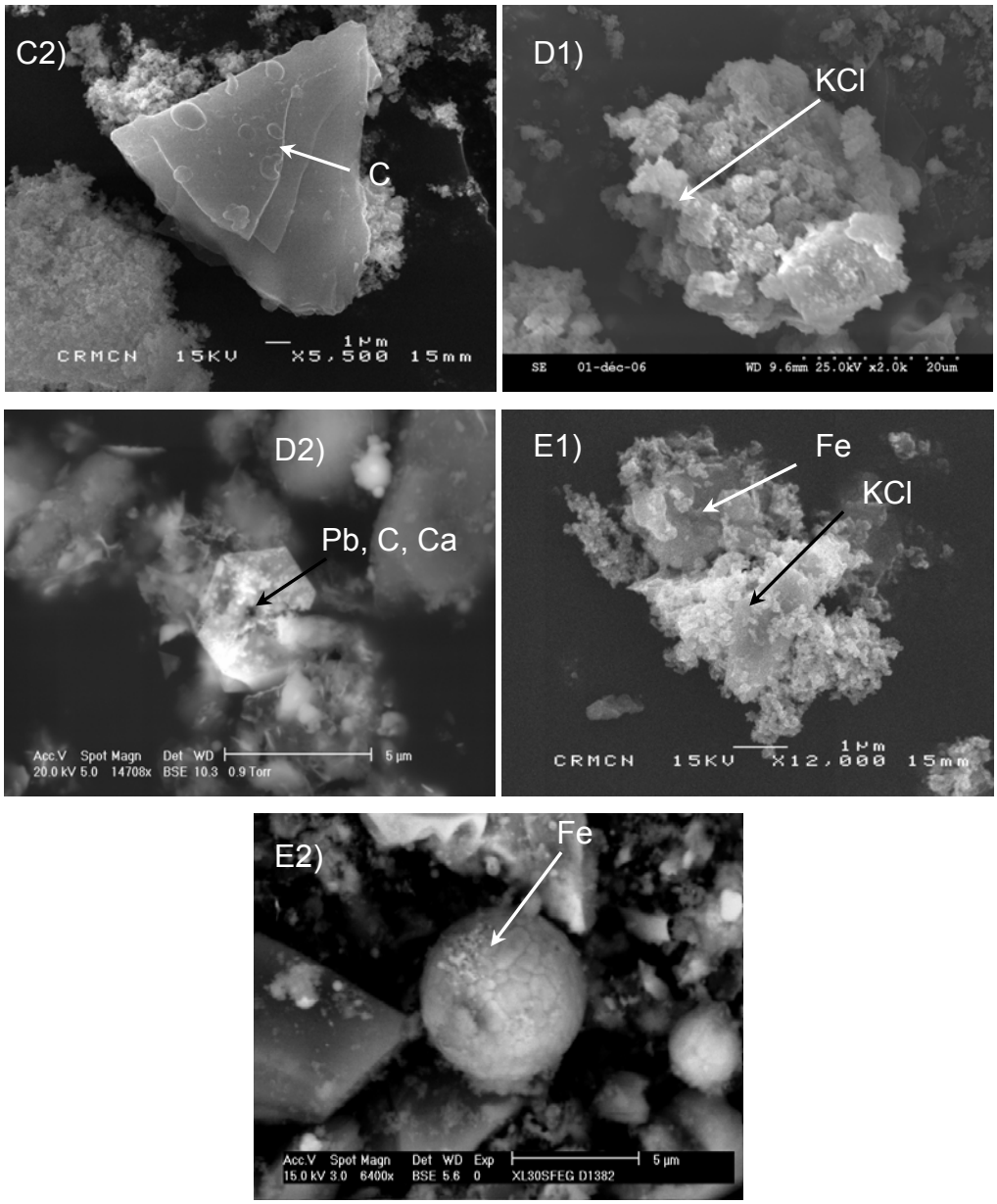
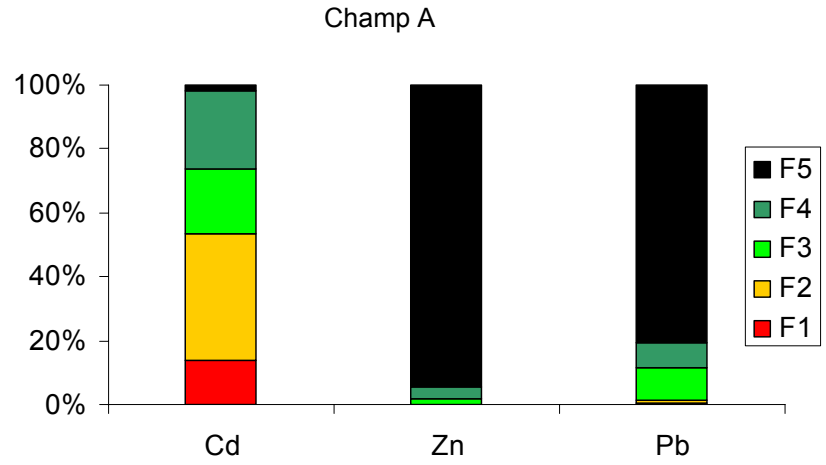
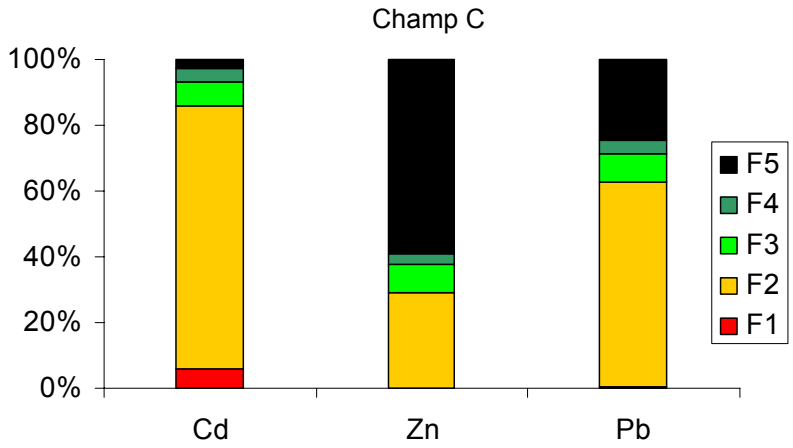


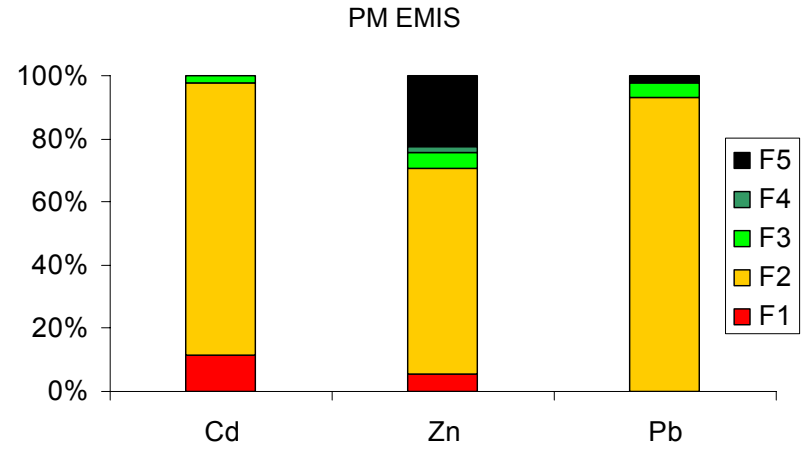
Figure IV-5 : Photos MEB des poussières prélevées à différents stades de filtration. A1, 2) EF chp A ; B) EF chp B ; $C_{1,2}$) EF chp C ; $D_{1,2}$) PM EMIS ; $E_{1,2}$) PM EMIS TFA

2.5 Solubilité du Cd, Zn et Pb selon les extractions séquentielles

Après l'optimisation et la validation du protocole des extractions séquentielles, nous avons appliqué ce protocole aux différents types de poussières émises par l'atelier d'agglomération (Figure IV-6). Les poussières en entrée (champ A) et en sortie d'électrofiltre (champ C) ont été analysées, ainsi que les poussières avant (PM EMIS) et après TFA (PM EMIS TFA).


Champ A
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Cd
Zn
Pb
F5
F4
F3
F2
F1


Champ C
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Cd
Zn
Pb
F5
F4
F3
F2
F1


PM EMIS
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Cd
Zn
Pb
F5
F4
F3
F2
F1

PM EMIS TFA

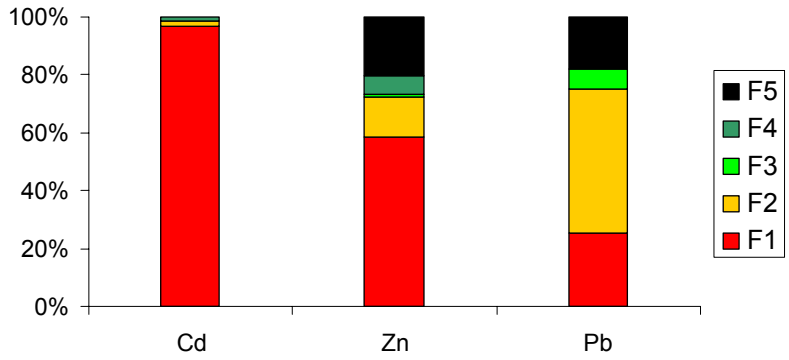


Figure IV-6 : Répartition du Cd, du Zn et du Pb dans les différentes fractions des extractions séquentielles. a) EF chp A ; b) EF chp C ; c) PM EMIS ; d) PM EMIS TFA

Les trois métaux étudiés (Cd, Zn, Pb) présentent une évolution de leur degré de solubilité en fonction de l'avancement dans la filtration des poussières.

- **Le Cd** présente des comportements variables d'un type de poussières à un autre. En effet, on observe que le Cd devient de plus en plus soluble des poussières du champ A où plusieurs extractions d'agressivité croissantes sont nécessaires à sa dissolution, aux poussières d'émission (PM EMIS) où 85% sont dissous dans l'acétate de sodium. Enfin, dans les PM EMIS TFA, 97 % sont extraits par la présence d'eau. Cette forte solubilité suggère, d'après les tests sur les composés de référence, que l'on passe d'une multitude de spéciations diverses telle que CdO, CdS, $CdCO_3$ $CdCl_2$ ou $CdSO_4$ (EF ch A) à un type de spéciation proche de $CdCl_2$ ou $CdSO_4$ très solubles (PM EMIS TFA).
- La spéciation du **Zn** tend aussi à évoluer au cours de la filtration dans le même sens que le Cd. En effet, dans le champ A, la quasi-totalité du Zn (97%) est très difficilement soluble (nécessite HCl, HNO_3 et HF), laissant penser que le Zn est plutôt associé à des phases telles que des oxydes de Fe, ou des silicates. Son comportement évolue légèrement dans le champ C, où 40% environ sont dissous par les extractions 2 (F2) et 3 (F3) principalement. Enfin, le Zn contenu dans les PM EMIS et les PM EMIS PFA est majoritairement solubilisé par les deux premières extractions (eau et acétate de sodium). On a vu dans les tests appliqués aux composés de références (Cf. chapitre 2) que l'extraction 2 dite « carbonatée » met en solution aussi bien le $ZnCO_3$ que le ZnO, ce qui ne nous permet pas d'avancer par cette méthode, quel type de phase est prépondérant dans ces poussières filtrées. On peut donc penser que les principales phases porteuses du Zn en amont des électrofiltres sont des plutôt oxydes de Fe qui sont rapidement retenus par les champs électriques successifs au profit des phases de plus grande résistivité et plus

solubles telles que des carbonates qui ne sont pas piégées et se retrouvent dans les poussières émises dans l'atmosphère.

- **Pb** présente de la même manière que Zn et Cd une croissance de la solubilité de ses phases porteuses. En effet, dans les poussières EF chp A, aucune part du Pb n'est extrait par les deux premières extractions, alors que dans les PM EMIS et dans les PM EMIS TFA, entre 80 et 95% du Pb sont extraits par les deux premières extractions, indiquant qu'il s'agit plutôt d'un sel ($PbCl_2$, $PbSO_4$…) ou $PbCO_3$, d'après les tests sur les composés de référence.

Ainsi, on observe pour ces trois métaux une évolution de leur spéciation et donc de leur solubilité selon que l'on prélève en amont ou en aval des deux systèmes de filtration. En amont des électrofiltres, les phases porteuses de ces trois métaux semblent plutôt des oxydes de Fe peu solubles qui sont peu à peu retenus par les trois champs électriques. En aval des électrofiltres, la proportion de ces phases ferrifères s'amenuise au profit de phases minoritaires peu ou pas conductrices, relativement solubles, telles que les carbonates, ou les sels (Tableau IV-9).

Tableau IV-9 : Association potentielle de phases minérales avec les métaux analysés d'après les résultats des extractions séquentielles.

Produit	Cd	Zn	Pb
EF Ch A	Chlorures et/sulfates, Carbonates, oxydes, sulfures	Oxydes de Fer	Oxydes de Fer
Ef Ch C	Carbonates	Oxydes de Fer, carbonates et/oxyde	Oxydes de Fer, carbonates et ou sulfates
PM EMIS	Carbonates ?	Oxydes de Fer, Carbonates et/ou oxydes	Carbonates et/ou sulfates
PM EMIS TFA	Sels	Sels, Carbonates, Oxyde, Silicates ?	Carbonates et/ou sulfates

La solubilité selon les cinq extractions d'autre tels que Cr, Mn, Ni, V, et As a aussi été testée et les résultats sont présentés à titre indicatif en ANNEXE C.

2.6 Spectre d'Absorption X au seuil K du Cd

Les détails des conditions d'acquisition des spectres expérimentaux et des composés de référence sont présentés dans le chapitre 3. (Un article reprenant ces résultats ainsi que ceux du Pb dans les poussières EF ch C et PM EMIS figure en ANNEXE D).

Les régions XANES des composés de références et des PM EMIS sont présentées dans la Figure IV-7. Les spectres EXAFS des références sont comparés à celui des PM EMIS dans la Figure IV-8.

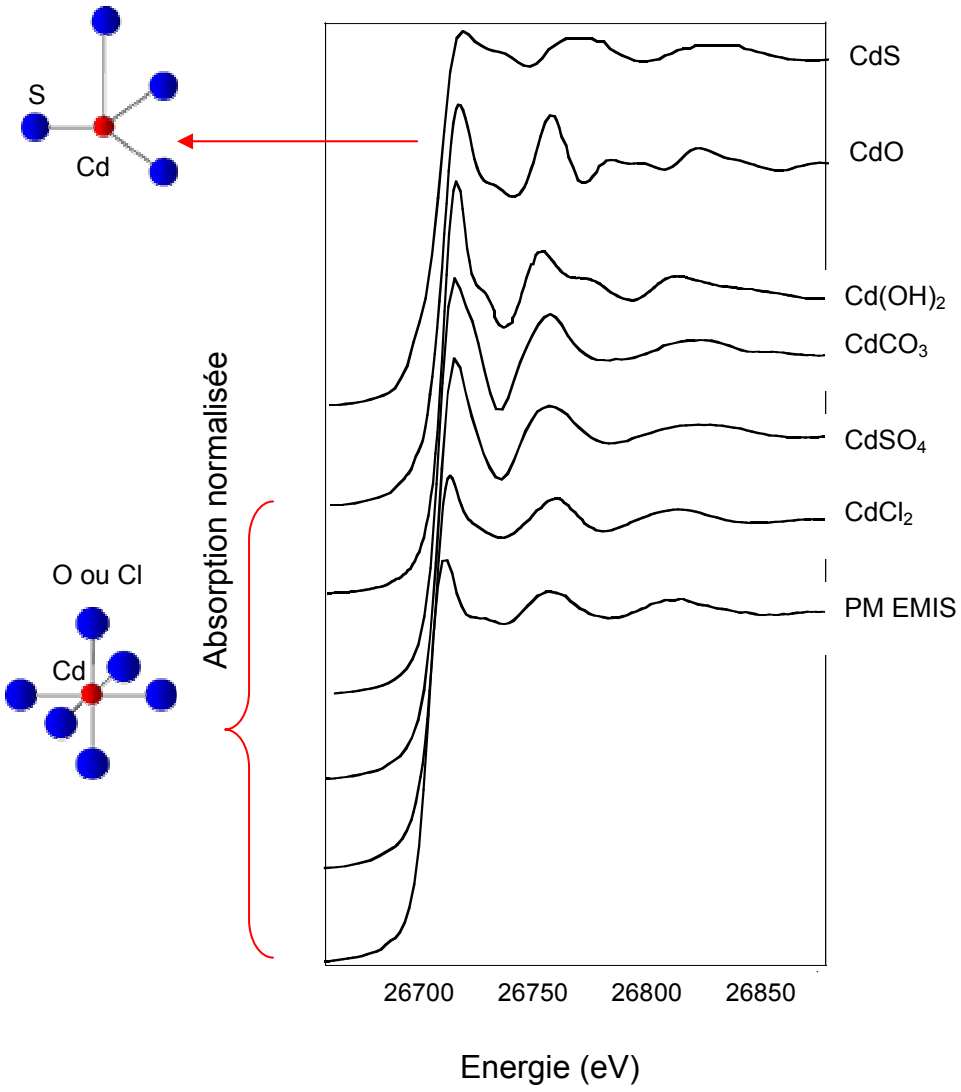


Figure IV-7 : Spectres XANES des composés de référence et des PM EMIS au seuil K du Cd.

Le spectre des PM EMIS, ainsi que ceux de nombreuses références, présente une raie blanche assez importante. La hauteur de cette raie blanche renseigne sur la structure dans laquelle

s'incorpore le Cd. En effet, son intensité est le reflet d'une forte densité d'états vides au dessus du niveau de Fermi, et traduit l'importance des modifications des niveaux électroniques induites par le changement de symétrie du site de l'atome absorbeur. Aussi, lorsque le site du Cd dans une phase est octaédrique ($CdCO_3$, $CdCl_2$, $Cd(OH)_2$, CdO, $CdSO_4$), la raie blanche est intense, alors que lorsque le site est tétraédrique (CdS), la hauteur de la raie blanche est réduite. Notre échantillon présente une raie blanche intense, ce qui laisse penser que le Cd est plutôt en symétrie octaédrique.

La figure suivante (Figure IV-8) présente les spectres EXAFS des composés de référence et des PM EMIS.

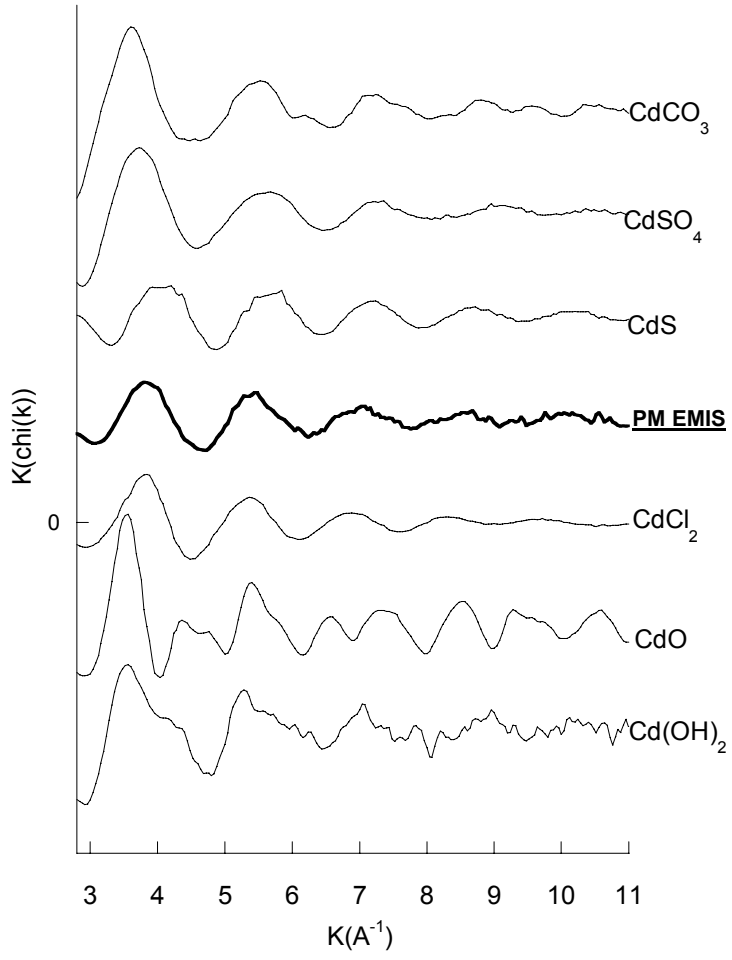


Figure IV-8 : Signal EXAFS des PM EMIS comparées aux composés de références au seuil K du Cd.

Le spectre EXAFS des PM EMIS semble être constitué d'une simple oscillation d'amplitude maximale vers les faibles valeurs de vecteur d'ondes (faibles valeurs de K) et qui s'amortit relativement vite. Cette observation permet d'indiquer que les atomes voisins sont plutôt légers (O, S, Cl…). Le spectre diffère bien des spectres du CdO, $Cd(OH)_2$, $CdSO_4$ et $CdCO_3$. Le signal se rapproche donc plus du $CdCl_2$ ou du CdS. Néanmoins, aux vues des

hauteurs des raies blanches des spectres d'absorption de ces composés, le Cd présent dans les poussières se trouve plutôt en symétrie octaédrique, ce qui ne correspond donc pas au CdS.

Ainsi donc, une première comparaison des spectres d'absorption et des signaux EXAFS permet d'avancer que la phase porteuse du Cd dans les PM EMIS se rapproche du $CdCl_2$. La modélisation du signal EXAFS va permettre de conforter ou non cette hypothèse.

2.6.1 Simulation du spectre EXAFS des PM EMIS

Lorsqu'un pic ou un ensemble de pic est nettement distinct sur la transformée de Fourier, il est séparé et subit une transformée de Fourier inverse. On obtient alors un spectre EXAFS partiel pour chaque pic séparé ou ensemble de pics considéré. Chaque spectre EXAFS partiel est ajusté indépendamment avec les ondes Cd-O, Cd-S, Cd-Cl, Cd-Fe, Cd-Cd… N'est présentée ici que la modélisation de la première sphère de coordination qui donne le meilleur résultat.

La première sphère de coordination (correspondant au pic principal de la transformée de Fourier) (Figure IV-9) des PM EMIS a été modélisée avec des atomes de Cl selon les paramètres Γ et ΔE_0 de la liaison Cd-Cl du composé $CdCl_2$ (Cf chapitre 3).

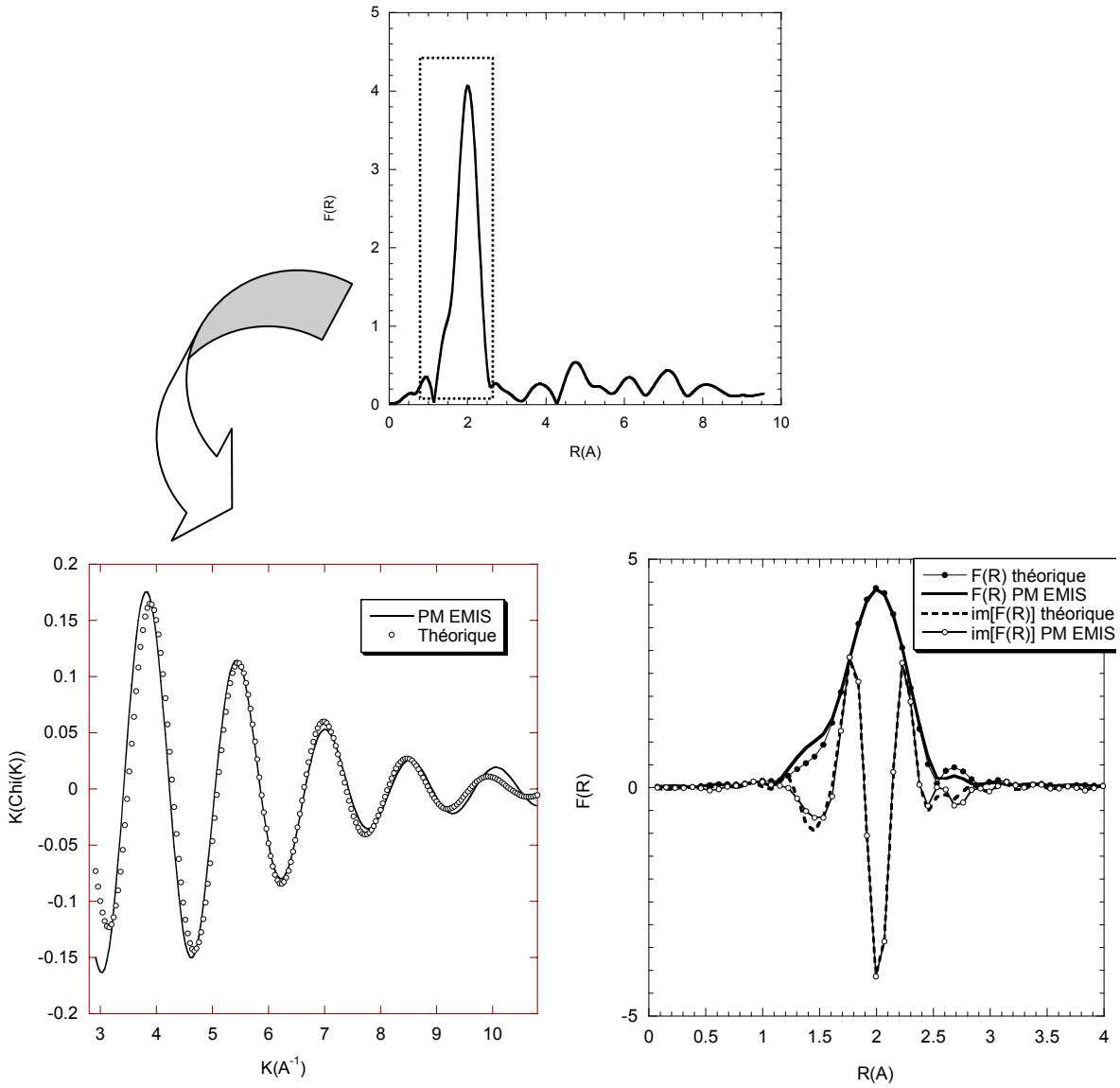


Figure IV-9 : a/ Simulation du spectre EXAFS des PM EMIS à partir du pic principal de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison du pic principal des parties réelles et imaginaires des PM EMIS du spectre théorique calculé.

Cd- Cl	N	R (Å)			E_0	Chi²	Résidu
Couche 1	5.9	2.55	0.10	1.3	5.4	$7.6.10^{-2}$	$8.36.10^{-2}$

L'erreur est estimée à ± 0.05 pour Γ et ±2 eV pour ΔE_0. La précision sur Ri (distance Cd-atome voisins) et Ni (nombre d'atomes voisins) est de 0.02 Å et de 20% respectivement.

Tableau IV-10 : Paramètres de simulation de la première sphère de coordination du Cd pour les PM EMIS avec des atomes de Cl.

Les résultats de la modélisation montrent que le Cd présent dans les PM EMIS est associé à des atomes de Cl, comme le laissait prétendre la comparaison avec les composés de référence. La simulation avec d'autres types d'atomes légers (de type oxygène) n'a pas donné de bons résultats (résidu supérieur, aberrance des paramètres calculés…).

Le fait que l'on trouve des distances interatomiques différentes de celles de la référence peut s'expliquer par le fait que le $CdCl_2$ ait été formé à haute température en milieu plutôt sec ce qui peut influencer les distances interatomiques des composés.

2.6.2 Discussion sur la spéciation du Cd dans les poussières atmosphériques.

Nous avons parallèlement étudié la spéciation du Cd dans les PM EMIS d'un autre atelier d'agglomération (autre site sidérurgique dont le procédé de fabrication de l'aggloméré est quasiment identique). Les résultats obtenus montre que la principale phase porteuse du Cd est également un chlorure de type $CdCl_2$. La présence de cette espèce dans les deux types de PM EMIS atteste de la constance de cette phase dans les poussières générées par les ateliers d'agglomération sidérurgiques puisque la modélisation de la première sphère de coordination nous donne une couche d'atomes de Cl autour du Cd à une distance de 2.6 Å. On a donc une structure similaire avec une distance interatomique Cd-Cl aussi inférieure à celle du composé de référence. Cependant, la solubilité de l'espèce cadmiée dans les PM EMIS de l'autre site sidérurgique est plus importante puisque 90% sont extraits dans l'eau pure (F1). Les variations de distance interatomique (2.55 vs. 2.6 Å) peuvent être à l'origine de la moindre solubilité du $CdCl_2$ dans les PM EMIS de Fos/mer qui est extrait à 85% avec la fraction 2 (F2). En effet, les distances entre Cd et Cl étant plus courtes dans les poussières de notre étude, l'énergie de liaison entre les atomes est supérieure, et le composé s'en trouve donc moins soluble. De plus, il se peut que ce composé incorporé par exemple dans une autre phase moins soluble ce qui pourrait expliquer sa moindre solubilité.

Le $CdCl_2$ est un composé présent dans les procédés de haute température (incinérateur, sidérurgie…) formé par la coprésence de Cl (sous forme gazeuse principalement) et de Cd. La présence de KCl particulaire peut aussi expliquer la présence de $CdCl_2$, comme l'a montré Camerani et al. (2002) *(11)* dans les poussières issues d'usine d'incinération.

A haute température (>300°C), $CdCl_2$ est essentiellement présent sous forme gazeuse et sa volatilisation est totale lorsqu'on dépasse 400°C *(13)* (Figure IV-10). Lors du refroidissement du système, le $CdCl_2(g)$ précipite sous la même forme expliquant que l'on trouve du $CdCl_2$ particulaire dans les poussières d'émission de l'atelier d'agglomération.

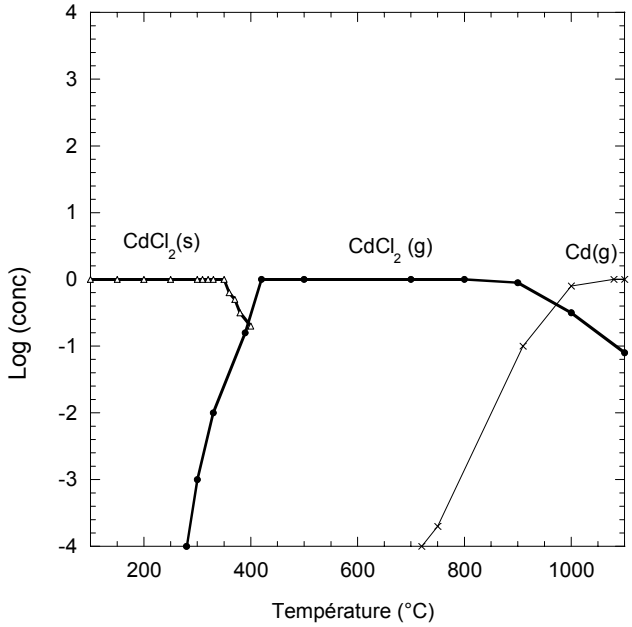


Figure IV-10 : Equilibre de phases cadmiées en fonction de la température *(13)*.

La combinaison des extractions séquentielles et de l'analyse EXAFS a permis d'avancer que le Cd contenu dans les poussières filtrées par les électrofiltres (PM EMIS) est principalement associé à des atomes de Cl pour former une phase proche de $CdCl_2$. Cette espèce a aussi été mise en évidence dans les poussières de même type d'un autre atelier d'agglomération confirmant la reproductibilité de nos résultats pour le Cd. Néanmoins, probablement dues aux conditions de formation intrinsèques, on note quelques petites différences structurales de cette phase (distances interatomiques) d'un site à l'autre pouvant expliquer la variation de solubilité observée dans ces deux cas.

2.7 Spectre d'Absorption X au seuil K du Zn

De la même manière que pour le Cd, une analyse EXAFS a été réalisée au seuil K du Zn (9660 eV) sur les PM EMIS avec un monochromateur Si (220). Les conditions d'acquisition sont présentées dans le chapitre 3.

Le figures ci-dessous (Figure IV-11 et Figure IV-12) présentent les spectres d'absorption des références et des PM EMIS.

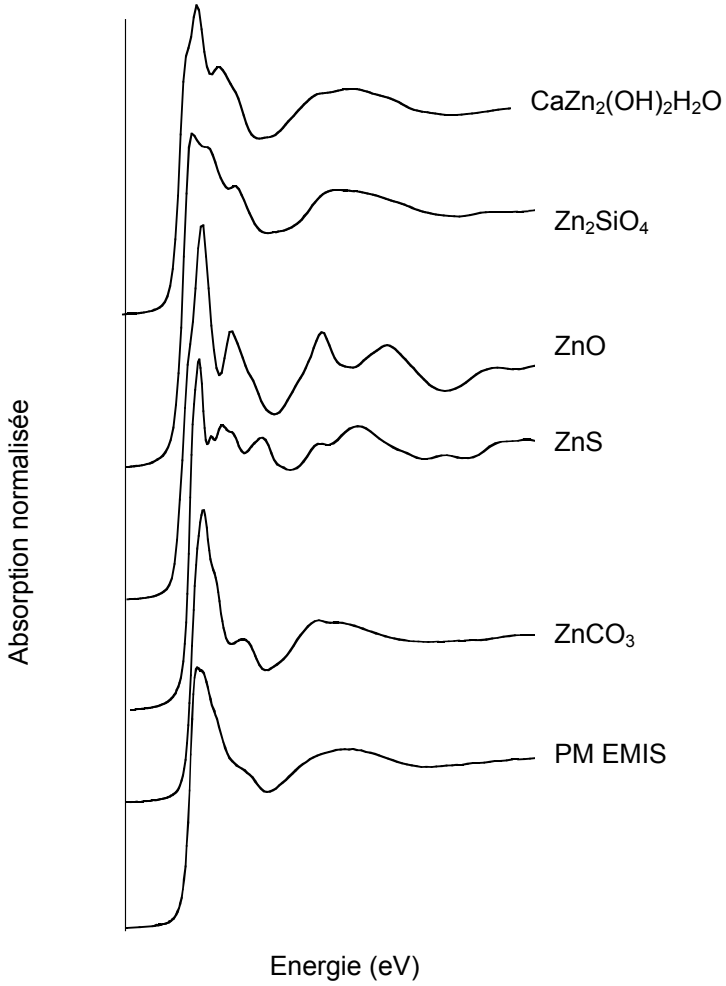


Figure IV-11 : Comparaison des spectres d'absorption des références et des PM EMIS

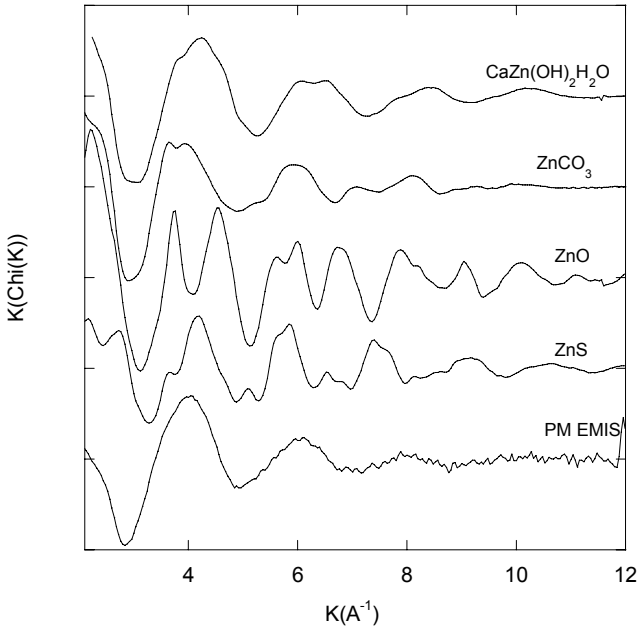


Figure IV-12 : Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Zn.

Le spectre d'absorption tout comme le signal EXAFS des PM EMIS ne montrent aucune ressemblance avec ceux des composés de référence indiquant que le Zn n'est pas associé de manière unique à de telles phases dans les poussières de l'atelier d'agglomération ou alors avec un degré d'ordre à moyenne distance bien inférieur (Figure IV-11). Le spectre d'absorption des PM EMIS présente en effet grossièrement qu'une seule oscillation après la raie blanche, témoignant d'une faible cristallinité.

A priori, aucune des références enregistrées ne correspond donc intégralement à la principale phase porteuse du Zn dans les PM EMIS. La simulation de la première sphère de coordination permettra sans doute de déterminer les premiers atomes voisins du Zn dans les PM EMIS ainsi que la symétrie dans laquelle il s'incorpore et par ce biais nous éclairer un peu plus sur sa spéciation.

2.7.1 Simulation de la première sphère de coordination du Zn dans les PM EMIS

Nous avons effectué préalablement la simulation des différentes paires atomiques telles que Zn-O ou Zn-S présentes dans les différentes références afin d'obtenir les valeurs de gamma (Γ) et de ΔE_0 pour chaque paire atomique (Cf. chapitre 3).

La première sphère de coordination (correspondant au pic principal de la transformée de Fourier) des PM EMIS a été modélisée (Figure IV-13) avec des atomes de soufre et d'oxygène selon les paramètres Γ et ΔE_0 des différentes liaisons issues des composés de référence. N'ayant pas de référence pour extraire les paramètres Γ et ΔE_0, nous avons modélisé le signal des PM

EMIS avec des atomes de Cl en appliquant les paramètres Γ calculés par le programme FEFF 8.0. La simulation avec les atomes de S et de Cl n'aboutissant pas à de bons résultats (sous-estimation des voisins, distances interatomiques aberrantes, σ trop faible, résidu trop élevé), nous ne présentons ici que les résultats obtenus avec les atomes d'O pour lesquels nous avons obtenu des résultats cohérents.

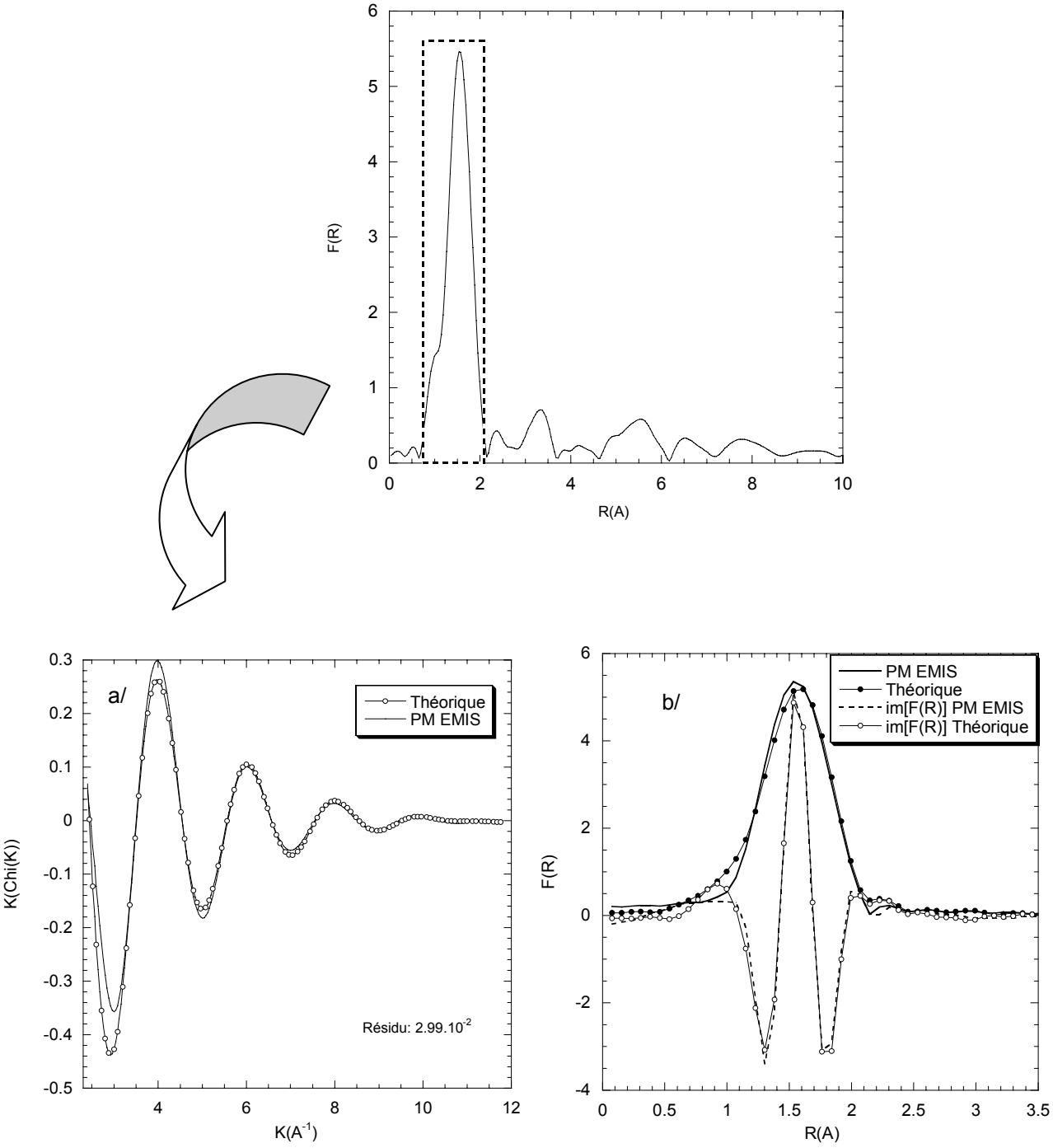


Figure IV-13 : a/ Simulation du pic principale de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale + 0.4 Å) du Zn dans les PM EMIS avec les paramètres de la liaison Zn-O. b/ Comparaison du pic principal des parties réelles et imaginaires des PM EMIS du spectre théorique calculé.

Tableau IV-11 : Paramètres de simulation de la première sphère de coordination du Zn dans les PM EMIS avec des atomes d'oxygène.

Liaison	N	R(Å)			E_0	Chi²	Résidu
Zn-O	5.2	2.00	0.107	0.7	4	0.23	$2.99.10^{-2}$

L'erreur est estimée à ± 0.05 pour Γ et ±2 eV pour ΔE_0. La précision sur Ri (distance Zn-atome voisins) et Ni (nombre d'atomes voisins) est de 0.02 Å et de 20% respectivement.

La simulation de la première sphère de coordination du Zn dans les poussières après les électrofiltres montre que son environnement atomique est constitué de 5.2 atomes d'oxygènes à une distance moyenne de 2.0 Å, suggérant une symétrie plutôt octaédrique.

La symétrie octaédrique dans les phases zincifères est principalement rencontrée pour les espèces de type sels ou carbonates dont les premiers voisins sont des oxygènes tels que $ZnSO_4$ (zincosite) ou $ZnCO_3$ (smithsonite). Les paramètres atomiques trouvés pour la liaison Zn-O sont d'ailleurs très proches de ceux de la zincosite (Cf. chapitre 3).

2.7.2 Discussion sur la spéciation du Zn

La spéciation du Zn dans les poussières sidérurgiques est plus compliquée que pour le Cd car il est associé à plusieurs types de phases selon les poussières prélevées (PM EMIS vs. PM EMIS TFA). La phase porteuse du Zn dans les PM EMIS n'a pas été définie, en raison principalement du nombre limité de composés de référence dans notre base de données, et par le fait que l'on n'ait pu identifier le type d'atomes présents dans la seconde sphère de coordination du Zn. Néanmoins, la simulation nous permet de dire que le Zn est plutôt en symétrie octaédrique, entouré d'atomes d'O, mais ne nous permet de conclure sur le type de phase porteuse.

Les extractions séquentielles appliquées aux composés de référence montrent que le $ZnSO_4$ est extrait à 80% avec la première fraction (F1) et que le $ZnCO_3$ est principalement solubilisé par la seconde (F2). Or, on a montré que le Zn dans les PM EMIS est solubilisé lors de la seconde étape indiquant que le Zn est facilement mis en solution en conditions peu agressives et qu'il s'agit plutôt d'une phase soluble.

Nous avons parallèlement étudié la spéciation du Zn dans les PM EMIS d'un autre site sidérurgique (Figure IV-14). Les spectres EXAFS sont identiques suggérant que les phases porteuses du Zn sont les mêmes d'un site à l'autre. La modélisation de la première sphère de

coordination du Zn dans les poussières du second site a donné les mêmes résultats que pour Fos. Néanmoins, ne pouvant pas extraire la seconde sphère de coordination de la transformée de Fourier (pas visible), nous ne pouvons conclure quant à la nature de la phase porteuse du Zn dans les PM EMIS.

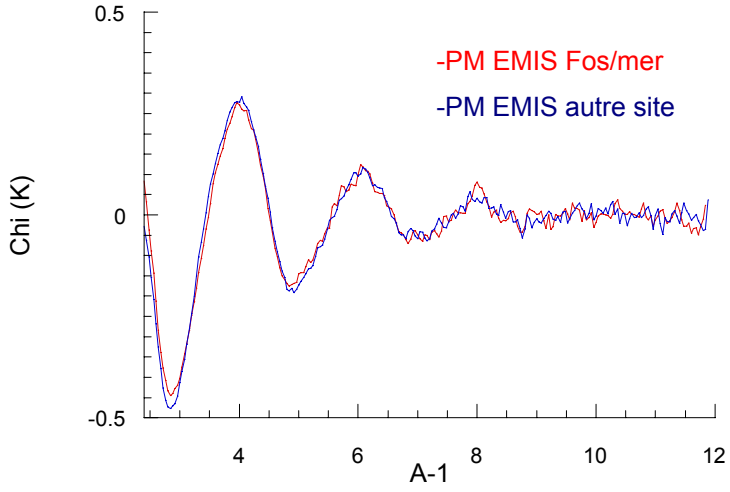


Figure IV-14 : Comparaison des signaux EXAFS des PM EMIS du site de Fos/mer et celles d'un autre site sidérurgique.

La spéciation du Zn n'a pas été définie de manière absolue par la spectroscopie EXAFS par manque de composés de références et une mauvaise cristallinité du composé qui n'a pas permis d'étudier la seconde sphère de coordination du Zn dans les PM EMIS. Cependant, les paramètres structuraux calculés par la simulation indiquent que le composé est plutôt octaédrique et que la première sphère de coordination du Zn est composée d'atomes d'oxygènes, permettant d'avancer que le composé est plutôt un type de sel (confirmé par sa forte solubilité observée dans les extractions séquentielles). Néanmoins, nous ne pouvons déterminer avec certitude la phase porteuse du Zn majeure dans les PM EMIS. L'étude de la spéciation du Zn dans les poussières issues d'un autre atelier d'agglomération a permis de mettre en évidence la constance de formes zincifères d'un site à un autre.

2.8 Spectre d'Absorption X au seuil K du Cr

Bien que le Cr ne figure pas parmi les éléments ciblés pour cette étude, il est émis par l'atelier d'agglomération (130 ppm) et peut être très toxique selon la forme sous laquelle il se trouve. Nous avons donc étudié la spéciation de cet élément dans les PM EMIS.

Le chrome présente deux états de valence dans l'environnement en quantité significative : le Cr^{3+} dit trivalent et le Cr^{6+} hexavalent. Le Cr hexavalent est principalement introduit dans l'environnement par les procédés industriels. Le Cr^{6+} est connu pour être un cancérigène de classe A contrairement au Cr^{3+}. Les comportements dans les sols du Cr^{6+} et du Cr^{3+} sont très différents ; en effet, le Cr^{3+} reste en surface des sols après dépôt, et sa solubilité ou sa mobilisation vers les couches plus profondes sont faibles. Le Cr^{6+} lui, est plus mobile et plus soluble, et peut alors contaminer les sols et les eaux souterraines *(14)*.

Le Cr^{6+} peut être réduit en Cr^{3+}; néanmoins, cette réaction nécessite des conditions anaérobies.

La méthode d'analyse XAS permet de déterminer aisément la valence du Cr en s'intéressant particulièrement à la région préseuil, c'est-à-dire le XANES qui s'étend de -20 à +50 eV autour du seuil d'excitation de l'élément. Cette zone peut être décomposés en deux parties :

- zone de prépic,
- zone d'absorption principale.

Dans le cas du Cr, la structure électronique du Cr^{6+} entraîne l'apparition d'un « prépic » avant le saut d'absorption. Ce prépic est plus ou moins important selon la proportion de Cr^{6+} dans l'échantillon. Au contraire, dans le cas du Cr^{3+}, ce prépic est très peu visible.

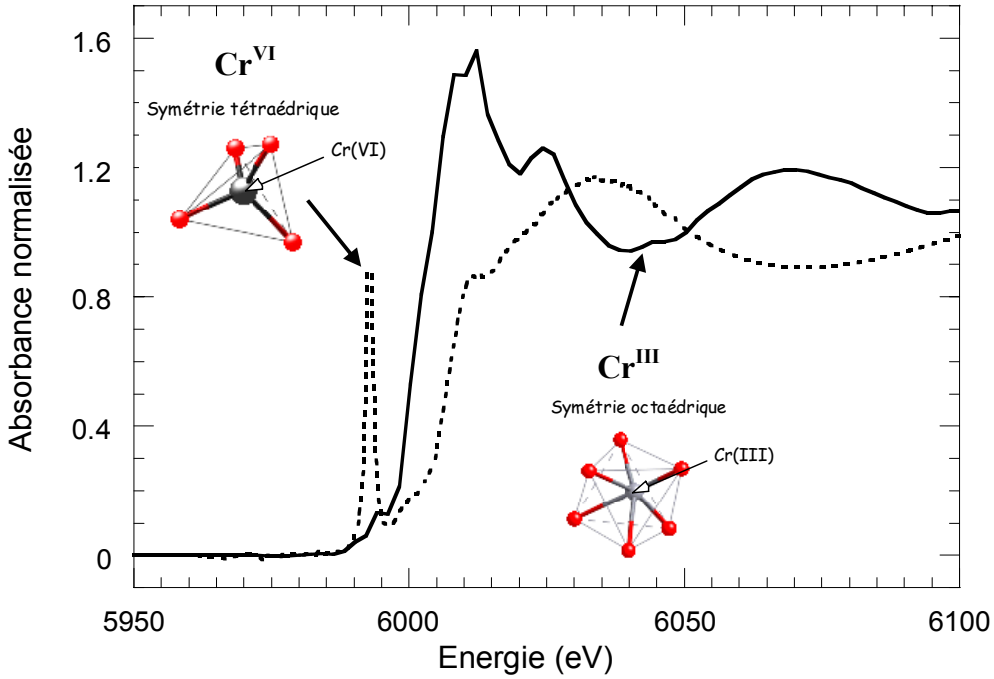


Figure IV-15 : XANES au seuil K du Cr de $K_2Cr^{6+}{}_2O_7$ et de $Cr^{3+}{}_2O_3$.

La hauteur du prépic est proportionnelle à la quantité de Cr^{6+} présent dans l'échantillon analysé (Figure IV-16), ce qui permet de déterminer quantitativement le rapport Cr^{6+}/Cr^{3+} après avoir préalablement établi une droite de calibration *(15-17)*.

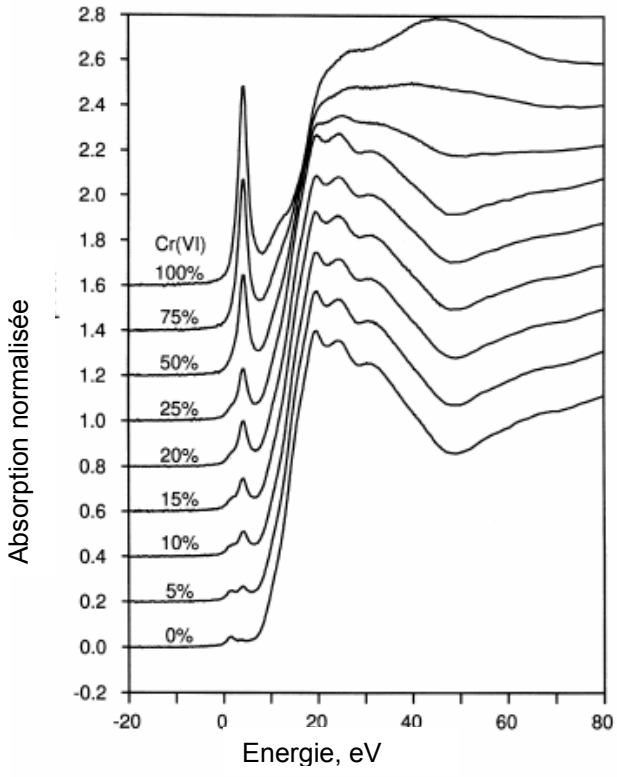


Figure IV-16 : Variation de la hauteur du prépic en fonction de la quantité de Cr^{6+} dans un mélange de phases *(16)*

2.8.1 Conditions expérimentales

Les expériences XAS ont été réalisées sur la ligne CRG BM-30b (FAME) à l'ESRF de Grenoble. Le Cr a aussi été analysé avec un cristal Si (220). La taille du faisceau était de 300*200µm. Les spectres ont été enregistrés en mode fluorescence lorsque les échantillons étaient dilués et en transmission pour les échantillons concentrés (composés de référence). La procédure de préparation des échantillons est la même que pour le Zn et le Cd présentée précédemment.

2.8.2 Détermination de la valence du Cr

Comme la valence du Cr est déterminable dans la première zone du spectre d'absorption, nous n'avons analysé que la région XANES des spectres. La figure ci-dessous montre que le spectre des PM EMIS ne présente pas de prépic intense et étroit, comme c'est le cas dans le composé de référence ne contenant que du Cr^{6+}, et que son saut d'absorption est décalé en énergie par rapport au Cr^{6+}.

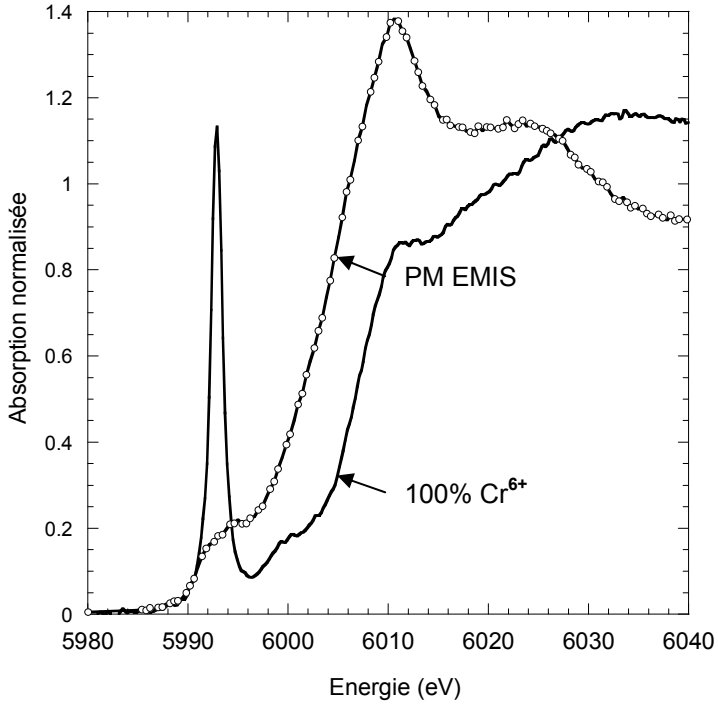
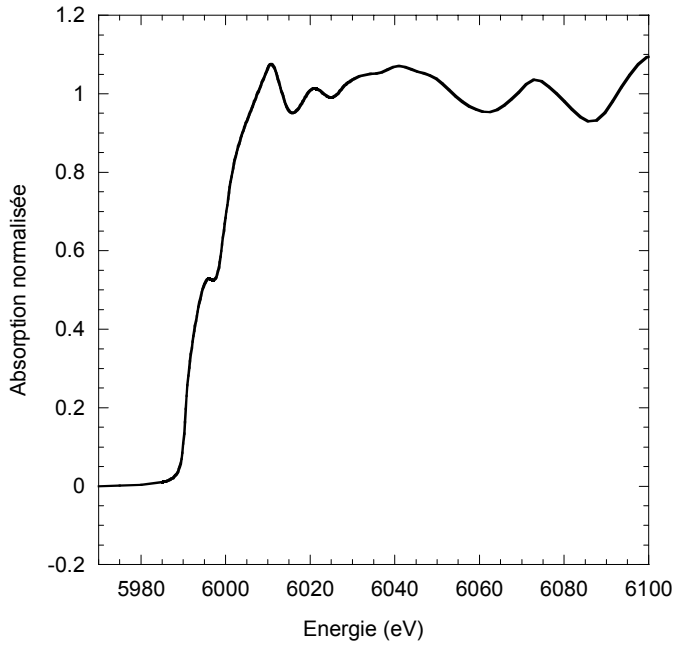


Figure IV-17 : XANES au seuil K du Cr contenu dans les poussières PM EMIS et d'un composé de Cr^{6+}.

Le spectre de l'échantillon présente néanmoins un épaulement avant seuil (5594 eV) qui peut témoigner de la présence, en faible quantité de Cr^{6+}. Or le faible épaulement de l'échantillon ne ressemble pas à un prépic dû à la présence de Cr^{6+} ; en effet, celui de l'échantillon est plus large et plus écrasé. De plus, le saut d'absorption de l'échantillon est décalé en énergie vers la gauche, tout comme le spectre du Cr^{3+} (Figure IV-15). Ceci permet d'avancer que les poussières PM EMIS contiennent en majorité du Cr^{3+} et non du Cr hexavalent (ou en quantité insuffisante pour être décelée par la technique (< 5%). En effet, le Cr^{6+} a peu de chance d'être formé durant le procédé de fabrication de l'acier car c'est un procédé essentiellement réducteur. Cette même observation a été faite dans les boues issues du convertisseur à oxygène, où le Cr est trivalent, ce qui confirme les résultats de notre étude *(18)*.

⇒ **Comment expliquer cet épaulement en début de spectre des PM EMIS ?**

Cet épaulement peut-être expliquer par la présence de Cr métal dans les échantillons ;
En effet, la Figure IV-18 a) nous présente le spectre d'absorption du Cr métal au seuil K du Cr.



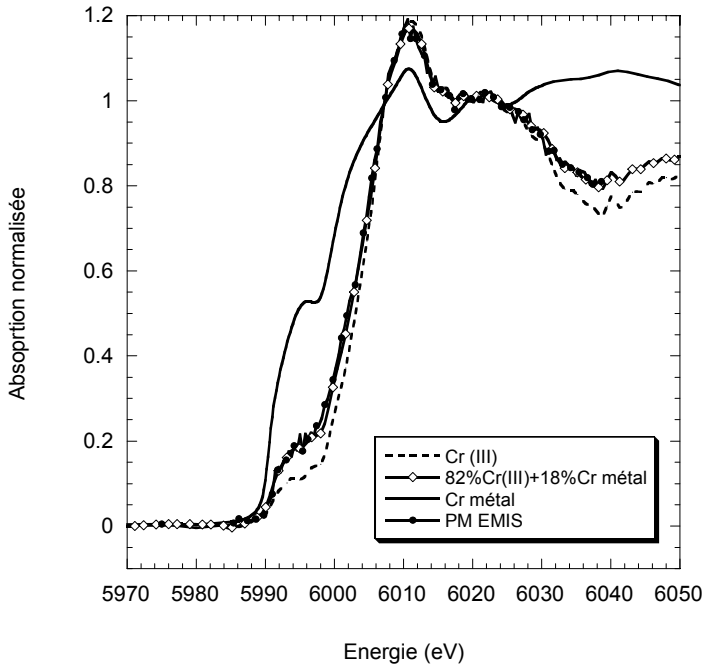


Figure IV-18 : a) Spectre d'absorption du Cr métal au seuil K du Cr ; b) Reconstitution du spectre d'absorption des PM EMIS avec 82% de Cr^{3+} et 18% de Cr métal.

Afin de déterminer la forme du Cr présent dans les PM EMIS, nous avons reconstitué le spectre expérimental des PM EMIS. Aussi, en combinant 82% du spectre d'absorption du Cr^{3+} avec 18% du spectre d'absorption du Cr métal, on obtient alors un spectre théorique très proche de celui des PM EMIS (Figure IV-18 b).

D'après nos résultats, nous pouvons affirmer que le Cr présent dans les poussières filtrées par les électrofiltres (PM EMIS) est présent principalement sous forme trivalente mais aussi (à hauteur de 18% environ) de Cr métal. Le Cr métal et le Cr trivalent étant très peu solubles, ceci explique et confirme la très faible solubilité du Cr dans les extractions séquentielles.

2.9 Discussion

L'étude de la spéciation du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières d'agglomération a permis d'affirmer que ces métaux sont plutôt associés à des phases solubles puisqu'ils sont majoritairement extraits par les deux premières attaques (F1 et F2).

Le Cd est associé à un chlorure (type **$CdCl_2$**) dans les poussières filtrées par les électrofiltres (PM EMIS) et probablement aussi par celles filtrées par le filtre à manche (PM EMIS TFA). Il est essentiellement apporté dans le procédé d'agglomération par les boues d'aciérie où il est plutôt associé à des carbonates ou des oxydes de fer. La hausse de la température sur la chaîne d'agglomération et la forte concentration en chlore entraîne une modification de la spéciation du Cd qui va alors s'associer au chlore pour former un type de chlorure que l'on retrouve ensuite dans les émissions. Il est cependant moins soluble que $CdCl_2$ probablement du fait de ses distances interatomiques plus courtes. Lors de la filtration des fumées par les électrofiltres, il est largement reconcentré (955.4 ppm) car pas retenu par les champs électriques. Le filtre à manche permet cependant un abattement important de la quantité (-90%) des Cd émis dans l'atmosphère.

⇒ Plusieurs auteurs ont étudié la spéciation du Cd dans des poussières collectées en milieu urbain sous influence industrielle. Ainsi, il a été montré que le Cd présent est principalement d'origine industrielle, de type sidérurgie *(19-21)* et facilement mis en solution par la procédure des extractions séquentielles *(19,20,22)*. Selon ces auteurs, cette grande solubilité traduit une association du Cd avec des sulfates ou des chlorures. Néanmoins, à notre connaissance, aucune de ces études n'a utilisé la spectroscopie EXAFS pour déterminer clairement l'environnement atomique du Cd sur des poussières urbaines ou industrielle. D'autre part, l'étude que nous avons effectuée sur les poussières PM EMIS d'un autre atelier d'agglomération (dont le procédé de fabrication est quasiment identique) permet d'avancer que la présence de $CdCl_2$ dans ce type d'émissions est constante et ne constitue pas un résultat ponctuel. Le $CdCl_2$ est reconnu pour être une phase potentiellement toxique du fait de sa grande mobilité *(23-25)* et devra faire l'objet d'attention particulière d'un point de vue environnemental et sanitaire.

⇒ **Le Zn** est principalement apporté par les produits recyclés introduits dans la chaîne d'agglomération. Il présente alors divers degrés de solubilité suggérant qu'il est associé à plusieurs phases. Au travers des électrofiltres, les phases ferrifères sont retenues et la solubilité du Zn contenu dans les poussières filtrées est alors plus importante indiquant

une spéciation moins variée, où les phases porteuses du Zn sont reconcentrées dans les poussières PM EMIS (la concentration en Zn est d'environ 1100 ppm). L'étude EXAFS étant en partie tributaire des composés de références présents dans la base de données, et la mauvaise cristallinité des phases ne permet de déterminer avec certitude la spéciation du Zn dans les PM EMIS. Toutefois, l'étude des poussières PM EMIS prélevées dans un autre site sidérurgique a montré que la spéciation du Zn est la même d'un site à un autre ce qui attestant que les résultats obtenus sur Zn dans les PM EMIS de Fos sont représentatifs dans ce type d'émissions et ne constituent pas un résultat ponctuel.

Dans les émissions atmosphériques, la spéciation du Zn varie en fonction des lieux de prélèvements. Aussi, par exemple dans des poussières urbaines prélevées non loin d'une fonderie de plomb, le Zn est principalement présent sous forme de ZnS *(26,27)*. Sous influence du trafic automobile, le Zn présent dans les poussières atmosphériques est plutôt présent sous forme de ZnO (usure des pneus) *(28)*. En revanche, dans les sols contaminés par des poussières d'origine métallurgiques le Zn est plutôt associé à des oxydes de fer ($ZnFe_2O_4$), des sulfures (ZnS) ou des silicates (Zn_2SiO_4) *(29-31)*. Ainsi, on voit que la spéciation du Zn dépend réellement de la nature des émetteurs et qu'elle peut être multiple ce qui explique la difficulté à la déterminer dans les poussières sidérurgiques de l'atelier d'agglomération.

$\Rightarrow$ **Le Pb** quant à lui est aussi majoritairement apporté par les produits recyclés. Sa solubilité est alors très faible indiquant une spéciation de type silicates, ou oxydes complexe (de Fe par exemple). Lors de la fabrication de l'acier, le Pb se retrouve essentiellement concentré dans les fumées. Les échantillons prélevés en début de filtration (champ A) et en fin de filtration (champ C) ainsi qu'en sortie des électrofiltres (PM EMIS) témoigne de la faible action des champs électriques successifs sur les phases plombifères. Néanmoins, la quantité de poussières étant considérablement réduite par les électrofiltres (de 400 mg à 100 mg/Nm^3), on peut penser qu'il en est de même pour le Pb en terme de masse. Le Pb est encore peu soluble dans le champ A, alors que son degré de solubilité croît dans les poussières du champ C. Ceci confirme donc l'association d'une partie du Pb avec des phases ferrifères (observé dans les extractions séquentielles) qui sont retenues dès leur passage dans le premier champ. Les phases plombifères non retenues sont concentrées dans les poussières en sortie de filtration (27516 ppm). Ces phases sont des carbonates essentiellement (mis en évidence par la DRX ; Ainsi, l'utilisation de la technique XAS ne s'est pas avérée nécessaire). Secondairement, lors de leur passage dans le filtre à manche, le

$PbCO_3$ réagit avec le $CaSO_4$ (traitement de désulfuration) pour donner **$PbSO_4$** que l'on retrouve dans les PM EMIS TFA. La solubilité du Pb est donc relativement importante dans les poussières d'émission. Néanmoins, l'étude de PM EMIS issues d'un autre site sidérurgique a montré que le Pb est sous forme de $PbSO_4$, ce qui est différent du site de Fos/mer. L'hypothèse émise pour cette variation de spéciation d'un site à un autre est que la quantité de SO_2 émise par l'autre site est bien plus importante qu'à Fos/mer, ce qui peut alors influencer la spéciation du Pb sensible aux phases gazeuses présentes et qui va donc s'associer plus facilement au S pour former un sulfate.

La spéciation du Pb a été beaucoup étudiée, surtout à l'émission de fonderie de Pb *(26,27,32)*. Dans ce genre de procédé à haute température, $PbSO_4$ est très présent dans les émissions atmosphériques *(27,32,33)* provenant principalement de la galène (PbS) présente dans les matières premières qui s'oxyde peu à peu. En revanche, on ne trouve pas de $PbCO_3$ contrairement à ce qu'on aurait pu attendre en raison de la forte concentration en calcite *(27)*. Dans notre étude menée à Fos, nous ne trouvons pas de Pb sulfuré (PbS) dans les matières premières, et ce sont les teneurs en SO_2 et la présence de gypse ($CaSO_4$) après le procédé de désulfuration qui permettent de former le $PbSO_4$ que l'on retrouve dans les poussières après filtration par le filtra à manche (PM EMIS TFA).

$\Rightarrow$ **La valence du Cr** a été déterminée par XANES: il s'agit essentiellement de **Cr^{3+}**. On note également la présence de 18% environ de **Cr métal**. D'après notre étude le Cr^{6+} n'est pas présent (ou si faiblement qu'il n'est pas détectable par la technique). Les apports de Cr se font essentiellement par les produits recyclés (boues d'aciérie, recyclages d'usine, fines de retour). Il est peu concentré dans les émissions par rapport aux autres métaux étudiés.

Une étude similaire ultérieure à la nôtre a été effectuée sur des poussières sidérurgiques issues de l'atelier d'agglomération de Dunkerque *(34)*. Là aussi, le Cr est principalement présent sous forme trivalente (de 75 à 85%). La quantité de Cr^{6+} est cependant estimée entre 15 et 25% ce qui est supérieur à ce que nous avons trouvé. Les auteurs ne discutent cependant pas sur l'éventuelle présence de Cr métal dans ces poussières.

Ainsi, on constate que bien que les différents systèmes de filtration soient efficaces au regard des quantités de poussières émises dans l'atmosphères, la solubilité et la concentration du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières après filtration est plus grande, ce qui peut entraîner un impact environnemental et sanitaire. Une observation similaire avait déjà été faite par Sawell et

al., 1988 *(35)* qui ont montré que les cendres volantes non filtrées (issues d'usine d'incinération d'ordures ménagères) contiennent du Cd, du Zn et du Pb en faibles concentrations sous formes peu solubles, alors que les cendres volantes filtrées contiennent ces métaux en plus grandes concentration dont la mise en solution en condition peu agressives (conditions environnementales normales) est rapide. **Ainsi, la solubilité de ces métaux est-elle liée à leur spéciation, au pH environnant et à la taille des particules auxquels ils sont associés *(35)*.**

3 Bilan de la spéciation du Cd, du Pb et du Zn dans les produits de la chaîne d'agglomération

Afin de mieux comprendre l'origine des fortes concentrations en Cd, Pb et Zn, les figures suivantes (Figure IV-19, Figure IV-20 et Figure IV-21) présentent sous forme de bilan la répartition des teneurs en éléments tout au long de la chaîne d'agglomération et l'évolution de leur spéciation.

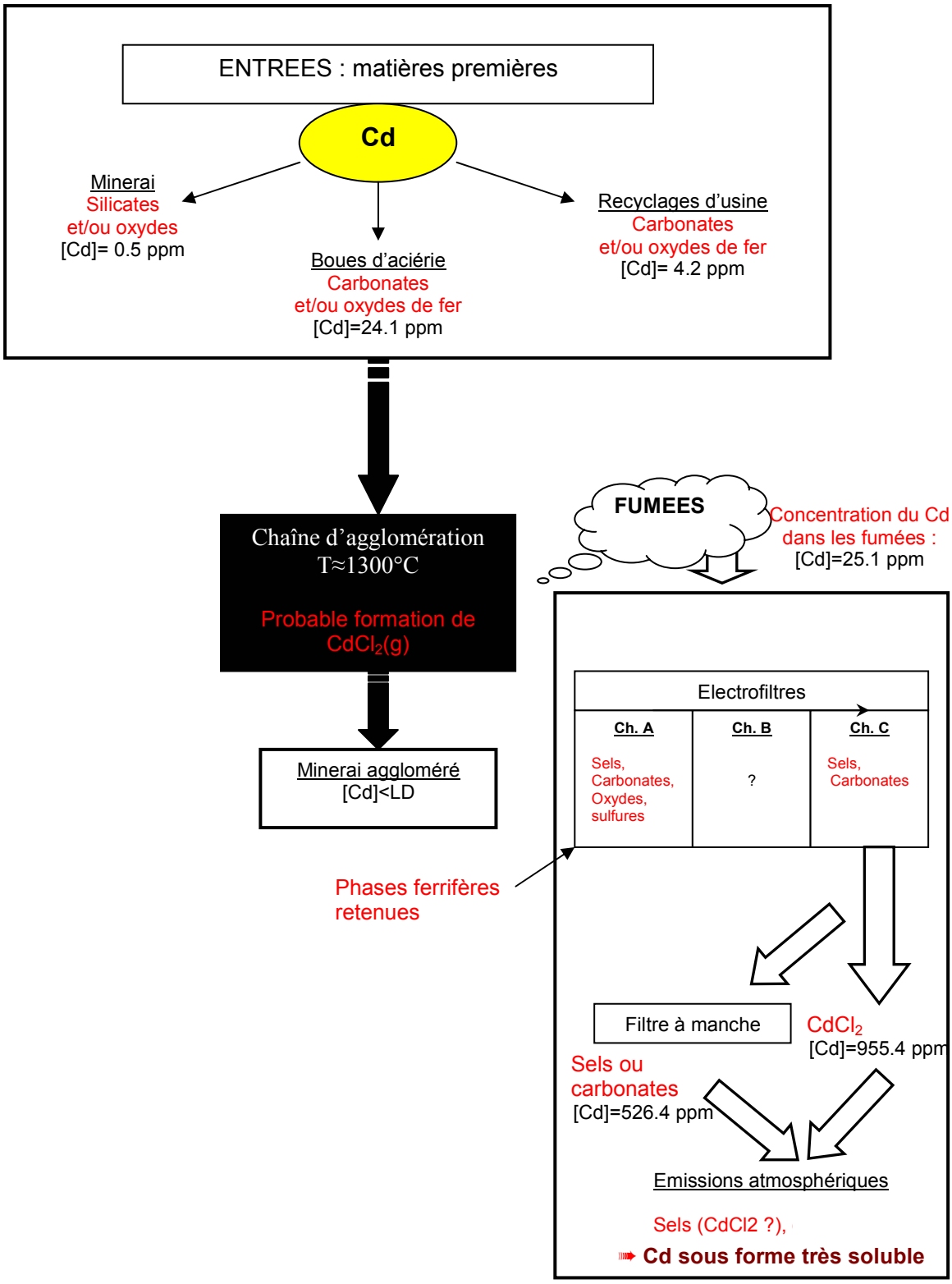


Figure IV-19 : Schéma bilan de la spéciation du Cd dans l'atelier d'agglomération.

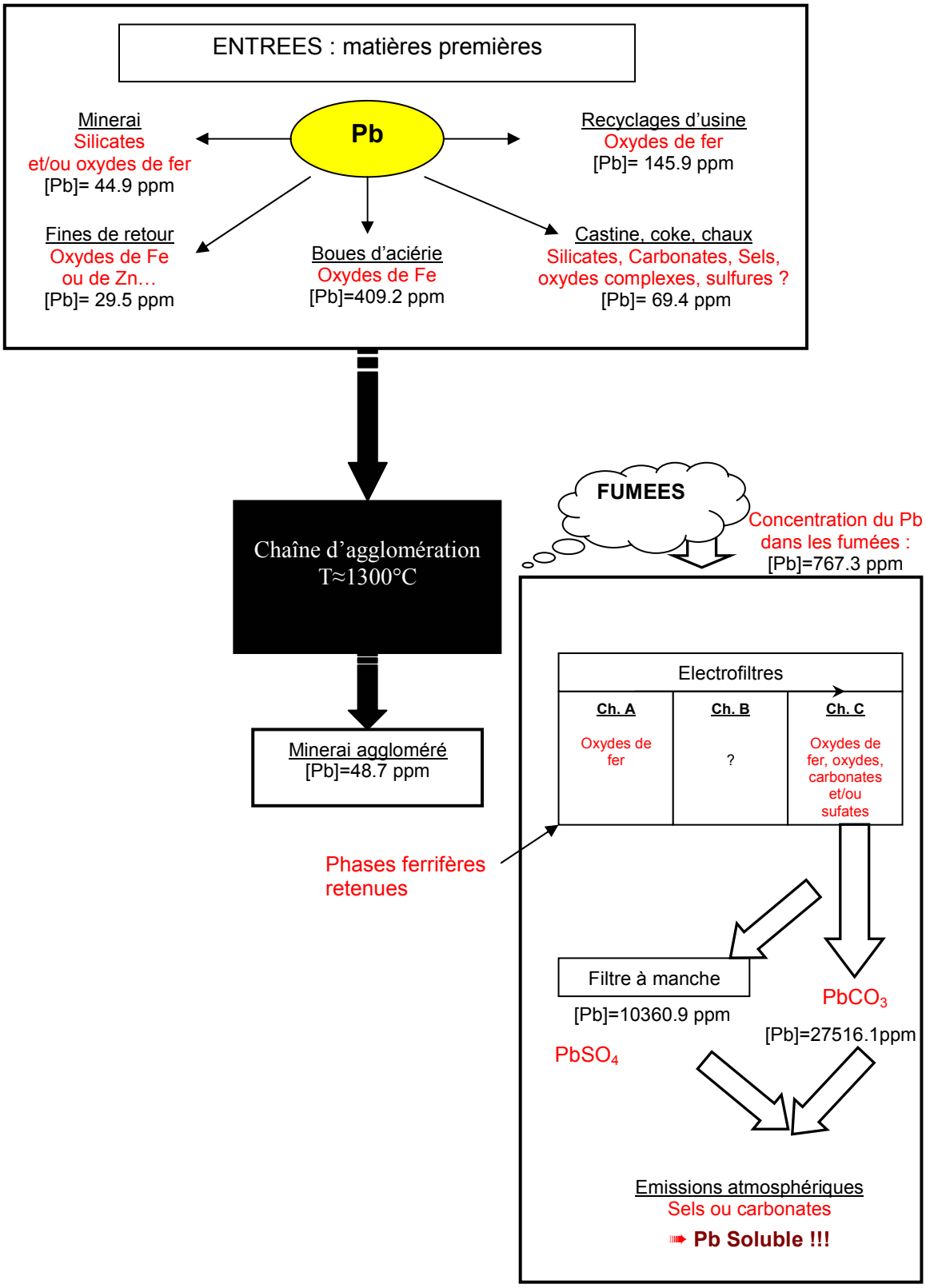


Figure IV-20 : Schéma bilan de la répartition en Pb dans la chaîne d'agglomération

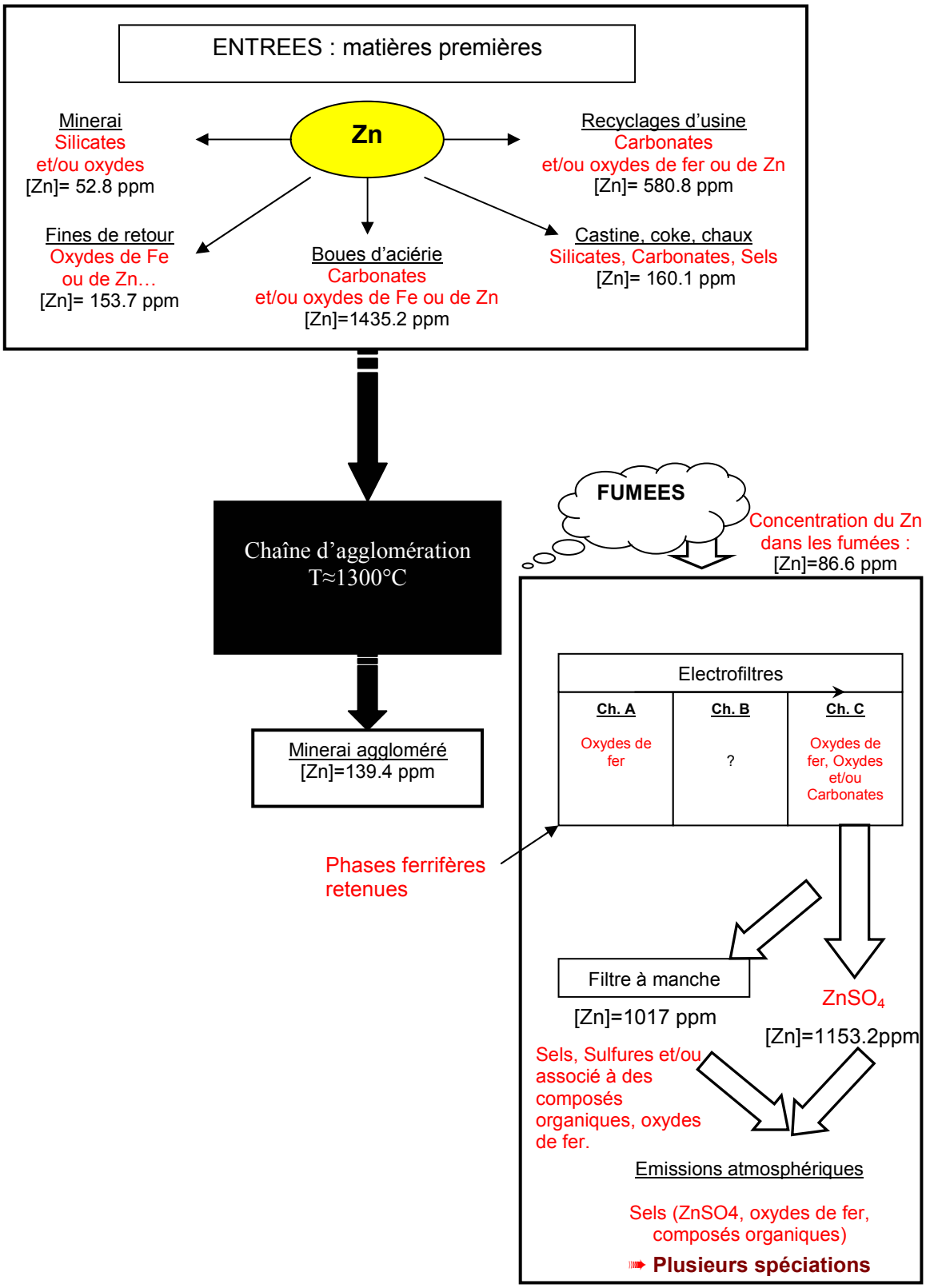


Figure IV-21 : Schéma bilan de la répartition en Zn dans la chaîne d'agglomération.

Cette étude réalisée sur les produits issus de l'atelier d'agglomération a permis de mettre en évidence que la spéciation du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières atmosphériques est très différente de celles déterminées ou soupçonnées dans les produits introduits. En effet, les phases porteuses des trois métaux dans les produits introduits dans le procédé sont plutôt de type oxydes de Fe ou silicates, ne se solubilisant pas (ou peu) en conditions peu agressives. En revanche, dans les poussières générées ces éléments sont associés à des phases de type chlorure, sulfates ou autre espèces solubles. Ces phases sont susceptibles d'être dissoutes par les eaux de pluie ou d'infiltration peu ou pas acides, ce qui peut entraîner un danger potentiel si les métaux associés sont entraînés dans les eaux de circulation ou les nappes phréatiques sous forme libres potentiellement toxiques. De même, l'inhalation de poussières contenant de telles phases peut entraîner de part leur composition en plus de leur taille des réactions inflammatoires diverses.

Aussi, la spéciation du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières atmosphériques semble présenter de part leur forte solubilité d'une part et le caractère toxique de ces phases d'autre part (5,36,37) un risque environnemental et sanitaire. Néanmoins, afin de confirmer ces points une étude sur l'effet de ces particules sera nécessaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) **Sacramento de Magalhaes, M.; Gomes Bradao, P. R.,** Microstructures of industrial sinters from Quadrilatero Ferrifero's iron ores, Minas Gerais State, Brazil. *Mineral Engeneering* **2003**, *16*, 1251-1256.

(2) **Scarlett, N. V. Y.; Madsen, I. C.; Pownceby, M. I.; Chrsitensen, A. N.,** In situ X-ray diffraction analysis of iron ore sinter phases. *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 362-368.

(3) **Duchêne, J. M.** "Elaboartion du métal primaire - Coke Métallurgique," Sciences et techniques.

(4) **Carrière Berthe** "Carrière de Florennes, Sidérurgie," 2003.

(5) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Hedgecock, C.; Vincent, R.,** Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicol Appl Pharmacol.* **2000**, *166:111 –9*.

(6) **Ahn, Y. C.; Lee, J. K.,** Physical, chemical and electrical analysis of aerosol particles generated from industrial plants. *Aerosol sciences* **2006**, *In Press*.

(7) **Levy, J. I.; Hammit, J. K.; Spengler, J. D.,** Estimation of the mortality impacts of particulate matter: what can be learned from between-study variability. *Environ. Health Perspect.* **1999**, *108*, 109-117.

(8) **Calcabrini, A.; Meschini, S.; Marra, M.; Falzano, L.; Colone, M.,** Fine environmental particulate engenders alterations in human lung epithelial A549 cells. *Environmental Research* **2003**, *95*, 82-91.

(9) **Rietveld, H.,** A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 65-71.

(10) **Raguin, J.** "Protection de l'environnement: technologie; la sidérurgie," Techniques de l'ingénieur.

(11) **Camerani, M. C.; Steenari, B. M.; Sharma, R.; Beckett, R.,** Cd speciation in biomass fly ash particles after size separation by centrifugal SPLITT. *Fuel* **2002**, *81*, 1739-1753.

(12) **Fernandez Alvarez, F.; Ternero Rodriguez, M.; Fernandez Espinosa, A. J.; Gutierrez Daban, A.,** Physical speciation of arsenic, mercury, lead, cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *In Press, Corrected Proof*.

(13) **Verhulst, D.; Buekens, A.; Spencer, P. J.; Eriksson, G.,** Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. *Environmental Science and Technology* **1996**, *30*, 50-56.

(14) **Prokisch, J.; Katz, S.; Kovácsa, B.; Gyori, Z.,** Speciation of chromium from industrial wastes and incinerated sludges. *J. of Chromatography A* **1997**, *774*, 363-371.

(15) **Hansel, M.; Boddington, C. A.; Young, D. J.,** Internal oxidation and carburisation of heat-resistant alloys. *Corrosion Science* **2003**, *45*, 967-981.

(16) **Huggins, F. E.; Najih, M.; Huffman, G. P.,** Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Fuel* **1999**, *78*, 233-242.

(17) **Shaffer, R. E.; Cross, J. O.; Rose-Pehrsson, S. L.; Elam, W. T.,** Speciation of chromium in simulated soil samples using X-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *442*, 295-304.

(18) **Proctor, D. M.; Fehling, K. A.; Shay, E. C.; Wittenborn, J. L.; Green, J. J.; Avent, C.; Bigham, R. D.; Connolly, M.; Lee, B.; Shepker, T. O.; Zak, M. A.,** Physical and chemical characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and electric arc furnace Steel industry slag. *Environmental Science and Technology* **2000**, *34*, 1576-1582.

(19) **Fernandez, A. J.; Ternero, M.; Barragan, F. J.; Jimenez, J. C.,** An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere - Global Change Science* **2000**, *2*, 123-136.

(20) **Fernandez Espinosa, A. J.; RodriguezTernero, M.; Fernandez Alvarez, F.,** Source characterisation of fine urban particles by multivariate analysis of trace metals speciation. *Atmospheric environment* **2004**, *38*, 873-886.

(21) **Samara, C.; Kouimtzis, T.; Bournis, N.; Tsani, E.,** Characterization of airborne particulate matter in Thessaloniki, Greece. Part II. A multivariate modeling approach for the source apportionment of heavy metal concentration within total suspended particles. *Toxicological and Environmental chemistry* **1990**, *41*, 221-232.

(22) **Heal, M. R.; Hibbs, L. R.; Agius, R. M.; Beverland, I. J.,** Total and water soluble trace metal content of urban backgroung PM10, PM2.5 and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric environment* **2005**, *39*, 1417-1430.
(23) **Valverde, M.; Fortoul, T. I.; Diazbarriga, F.; Mejia, J.; Rojas del Castillo, E.,** Induction of genotoxicity by cadmium chloride inhalation in several organs of CD-1 mice. *Mutagenesis* **2000**, *15*, 109-114.
(24) **Ikediobi, C. O.; Badisa, V. L.; Ayuk-Takem, L. T.; Latinwo, L. M.; West, J.,** Response of antioxidant enzymes and redox metabolism to Cd-induced oxidative stress in CRL-1439 normal rat liver cells. *International Journal of molecular medicine* **2004**, *14*, 87-92.
(25) **Yilmaz, M.; Gül, A.; Karaköse, E.,** Inverstigation of acute toxicity and the effect of Cadmium chloride metal salt on behavior of the guppy (*Poecilia reticulata*). *Chemosphere* **2004**, *56*, 375-380.
(26) **Choël, M.; Deboudt, K.; Flament, P.; Lecornet, G.; Perdrix, E.; Sobanska, S.,** Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmospheric environment* **2006**, *40*, 4439-4449.
(27) **Sobanska, S.; Ricq, N.; Laboudigue, A.; Guillermo, R.; Bremard, C.; Laureyns, J.; Merlin, J. C.; Wignacourt, J. P.,** Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter. *Environ. Sci. Technol* **1999**, *33*, 1334-1339.
(28) **Al-Masri, M. S.; Al-Kharfan, K.; Al-Shamali, K.,** Speciation of Pb, Cu and Zn determined by sequential extraction for identification of air pollution sources in Syria. *Atmospheric environment* **2006**, *40*, 753-761.
(29) **Roberts, D. R.; Scheinost, A. C.; Sparks, D. L.,** Zinc Speciation in a Smelter-Contaminated Soil Profile Using Bulk and Microscopic Techniques. *Environ Sci Technol* **2002**, *36*, 1742-1750.
(30) **Manceau, A.; Lanson, B.; SChlegel, M.; Eybert-Berard, L.; Hazemann, J. L.; Chateigner, D.; Lamble, G. M.,** Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soil by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* **2000**, *300*, 289-343.
(31) **Scheinost, A. C.; Kretzschmar, R.; Pfister, S.; Roberts, D. R.,** Combining Selective Sequential extractions, X-Ray Absorption Spectroscopy, and Principal Component Analys for Quantitative Zinc Speciation in Soil. *Envron. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 5021-5028.
(32) **Ettler, V.; Johan, Z.; Baronnet, A.; Jankovsky, F.; Gilles, C.; Mihaljevic, M.; Sebek, O.; Strnad, L.; Bezdicka, P.,** Mineralogy of Air-Pollution-Control Residues from a Secondary Lead Smelter: Environment Implications. *Environmental Science and Technology* **2005**, *39*, 9309-9316.
(33) **Harrison, R. M.; William, C. R.; O'Neil, I.,** Characterization of Airborne Heavy Metals within a primary Zinc-Lead Smelting Works. *Environmental Science and Technology* **1981**, *15*, 1197-1204.
(34) **Milochova, M.; Bychkov, E.** In *Journées sidérurgiques internationales ATS*: PAris, 2006.
(35) **Sawell, S. E.; Bridle, T. R.; Constable, T. W.,** Heavy metal leachibility from solid waste incinerator ashes. *Waste Management and Research* **1988**, *6*, 227-238.
(36) **Fortoul, T. I.; Saldivar O., L.; Espejel-Maya, G.; Bazarro N., P.; Mussali-Galante, P.; Avila-Casado, M. d. C.; Colin-Barenque, L.; Avila-Costa, M.-R.,** Inhalation of cadmium, lead or its mixture: Effects on the bronchiolar structure and its relation with metal tissue concentrations. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2005**, *19*, 329-334.
(37) **Coin, P.; Stevens, J. B.,** Toxicity of Cadmium Chloride in vitro: indices of cytotoxicity with the pulmonar alveolar macrophage. *Toxicology and Applied Pharmacology* **1986**, *82*, 140-150.

LISTE DES FIGURES

Figure IV-1 : Distribution du Cd, du Zn et du Pb dans les extractions séquentielles. *F1 : Extraction à l'eau ; F2 : Extraction à l'hydroxylamine ; F3 : Extraction à l'acétate de sodium ; F4 : Extraction au peroxyde d'hydrogène ; F5 : Extraction à l'eau régale et acide fluorhydrique.* 103

Figure IV-2 : Distribution granulométrique des particules produites lors de l'agglomération. .. 106

Figure IV-3 : a/ Variation de la résistivité des particules à l'atelier d'agglomération selon les trois champs électriques ; b/ teneurs en éléments alcalins dans les trois champs électriques. 113

Figure IV-4 : Répartition granulométrique du Cd et du Pb dans la fraction fine des PM EMIS. Les résultats sont exprimés en % par rapport à la concentration en Cd et en Pb déterminée pour les classes granulométriques étudiées. 115

Figure IV-5 : Photos MEB des poussières prélevées à différents stades de filtration. A1, 2) EF chp A ; B) EF chp B ; $C_{1,2}$) EF chp C ; $D_{1,2}$) PM EMIS ; $E_{1,2}$) PM EMIS TFA 117

Figure IV-6 : Répartition du Cd, du Zn et du Pb dans les différentes fractions des extractions séquentielles. a) EF chp A ; b) EF chp C ; c) PM EMIS ; d) PM EMIS TFA 119

Figure IV-7 : Spectres XANES des composés de référence et des PM EMIS au seuil K du Cd.121

Figure IV-8 : Signal EXAFS des PM EMIS comparées aux composés de références au seuil K du Cd. 122

Figure IV-9 : a/ Simulation du spectre EXAFS des PM EMIS à partir du pic principal de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison du pic principal des parties réelles et imaginaires des PM EMIS du spectre théorique calculé..... 124

Figure IV-10 : Equilibre de phases cadmiées en fonction de la température *(13)*. 126

Figure IV-11 : Comparaison des spectres d'absorption des références et des PM EMIS..... 127

Figure IV-12 : Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du Zn. 128

Figure IV-13 : a/ Simulation du pic principale de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale + 0.4 Å) du Zn dans les PM EMIS avec les paramètres de la liaison Zn-O. b/ Comparaison du pic principal des parties réelles et imaginaires des PM EMIS du spectre théorique calculé. 129

Figure IV-14 : Comparaison des signaux EXAFS des PM EMIS du site de Fos/mer et celles d'un autre site sidérurgique. 131

Figure IV-15 : XANES au seuil K du Cr de $K_2Cr^{6+}{}_2O_7$ et de $Cr^{3+}{}_2O_3$. 133

Figure IV-16 : Variation de la hauteur du prépic en fonction de la quantité de Cr^{6+} dans un mélange de phases *(16)* 133

Figure IV-17 : XANES au seuil K du Cr contenu dans les poussières PM EMIS et d'un composé de Cr^{6+}. 134
Figure IV-18 : a) Spectre d'absorption du Cr métal au seuil K du Cr ; b) Reconstitution du spectre d'absorption des PM EMIS avec 82% de Cr^{3+} et 18% de Cr métal..... 136
Figure IV-19 : Schéma bilan de la spéciation du Cd dans l'atelier d'agglomération. 141
Figure IV-20 : Schéma bilan de la répartition en Pb dans la chaîne d'agglomération..... 142
Figure IV-21 : Schéma bilan de la répartition en Zn dans la chaîne d'agglomération. 143

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV-1 : Récapitulatif des échantillons prélevés à l'atelier d'agglomération. 98
Tableau IV-2: Phases minérales identifiées par la DRX dans les produits introduits dans le procédé d'agglomération et le produit fini. 99
Tableau IV-3 : Teneurs en métaux contenus dans les produits d'entrée et de sortie de l'atelier d'agglomération. 100
Tableau IV-4 : Associations potentielles de phases minérales avec les métaux analysés d'après les résultats des extractions séquentielles..... 105
Tableau IV-5 : Répartition des particules (PM EMIS) prélevées après les électrofiltres selon les différents seuils de coupures de l'impacteur en cascade. 107
Tableau IV-6 : Phases minérales identifiées par la DRX dans les poussières de l'atelier d'agglomération. 108
Tableau IV-7 : Concentration en éléments dans les poussières de l'atelier d'agglomération prélevées à différents stades de filtration. Les écart-types varient entre 0.3 et 17.4. 110
Tableau IV-8 : Bilan de matière pour les éléments analysés le long de la chaîne de traitement des fumées. Les masses sont données pour 1 Nm^3 d'air (données Arcelor). 111
Tableau IV-9 : Association potentielle de phases minérales avec les métaux analysés d'après les résultats des extractions séquentielles. 120
Tableau IV-10 : Paramètres de simulation de la première sphère de coordination du Cd pour les PM EMIS avec des atomes de Cl. 124
Tableau IV-11 : Paramètres de simulation de la première sphère de coordination du Zn dans les PM EMIS avec des atomes d'oxygène. 130

V. ETUDE DES POUSSIERES DU CONVERTISSEUR A OXYGENE ET DE L'ACIERIE ELECTRIQUE

V Etude des poussières du convertisseur à oxygène et de l'aciérie électrique

V Etude des poussières du convertisseur à oxygène et de l'aciérie éléctrique

1 LES ÉMISSIONS DU CONVERTISSEUR À OXYGÈNE (FILIÈRE INTÉGRÉE) 150
1.1 Granulométrie 150
1.2 Minéralogie des particules 151
1.3 Morphologie des particules 151
Analyse élémentaire 152
1.4 152
1.5 Bilan de matière 153
1.6 Solubilité du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières. 154
1.7 Spectroscopie d'Absorption X 156
1.7.1 Etude par Spectroscopie d'Absorption X au seuil K du Cd des poussières UF BOF. 156
1.7.1.a Simulation numérique 159
1.7.1.a.a Première sphère de coordination du Cd 160
1.7.1.a.b Seconde sphère de coordination du Cd 161
1.7.1.b Discussion 163
1.7.2 Spectre d'Absorption X au seuil L_{III} du Pb pour les poussières UF BOF 164
1.7.2.a Conditions expérimentales 164
1.7.2.b Comparaison des XANES 164
1.7.2.c Comparaison des spectres EXAFS et transformées de Fourier 166
1.7.2.d Simulation de la première sphère de coordination du Pb 167
1.7.2.e Simulation de la seconde sphère de coordination 169
1.7.2.f Discussion 170
1.8 Spéciation du Zn dans les poussières UF BOF et F BOF 171
1.9 Conclusion sur la spéciation du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières du convertisseur à oxygène 184
2 ETUDE DES ÉMISSIONS DE L'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE 186
2.1 Minéralogie des particules 186
2.2 Granulométrie 187
2.3 Analyse MEB-EDS 188
2.4 Analyse élémentaire 189
2.4.1 Par minéralisation 189
2.4.2 Par micro fluorescence X 190
2.5 Solubilité du Cd, du Zn et du Pb selon les extractions séquentielles 191
2.6 Conclusion 194
3 COMPARAISON DES ÉMISSIONS ISSUES DES ACIÉRIES DES DEUX FILIÈRES SIDÉRURGIQUES 195

1 Les émissions du convertisseur à oxygène (filière intégrée)

Rappelons dans un premier temps le nom et la correspondance des échantillons étudiés.

Tableau V-1 : Echantillons étudiés pour la spéciation du Zn, du Cd et du Pb.

Nature de l'échantillon	Lieu de prélèvement	Nom donné
Poussières non filtrées	Avant le filtre à manche	UF (*Unfiltere*d) BOF
Poussières filtrées	Après le filtre à manche	F (*Filtered*) BOF

1.1 Granulométrie

Une analyse granulométrique a été effectuée sur les poussières du convertisseur à oxygène. Les poussières ont été suspendues dans une solution d'éthanol à 99% puis ultrasonnées pendant 2 à 5 minutes. La distribution volumique donnée par le granulomètre admet l'hypothèse que les particules sont assimilées à des sphères de densité identique.

Tableau V-2 : Distribution granulométrique des particules prélevées au convertisseur à oxygène.

Diamètre	<1 µm	1-2.5 µm	2.5-5µm	5-10 µm	10-50 µm	50-100µm	>100µm
UF BOF	1.4%	2.6%	8.6	14.3 %	66.8%	5.9	0.4
F BOF	10.5%	17.6%	16.4	15.6%	27.1%	7.7	5.1

La proportion des fines particules augmente après le passage au travers du filtre à manche. En effet, avant filtration, les particules de taille inférieure à 5µm représentent 12.6% du volume total, alors qu'après, leur proportion est de 44.5% (F BOF). Le filtre à manche retient donc les plus grosses particules au profit des petites qui passent au travers de la maille. Le fait que l'on observe une hausse de la proportion de particules supérieures à 100 µm est dû à la distribution en volume, ce qui exagère la proportion des grosses particules (important volume) même si leur quantité est faible. Leur présence après filtration peut être expliquée par des phénomènes d'agrégation des fines particules. On a donc un déplacement de la taille des particules vers les plus fines après le passage au travers du filtre à manche.

1.2 Minéralogie des particules

La caractérisation minéralogique des poussières a été effectuée par DRX au CEREGE. Les différentes phases détectées sont présentées dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Phases minérales identifiées par la DRX dans les poussières générées par le convertisseur à oxygène

Echantillons	Phases majeures	Phases mineures
UF BOF	Hématite (Fe_2O_3), Magnétite (Fe_3O_4) Spinelle	Calcite ($CaCO_3$), Graphite (C)
F BOF	Hématite (Fe_2O_3), Magnétite (Fe_3O_4) Spinelle	Calcite $CaCO_3$, Graphite (C)

En accord avec Machemer et al., (2004) *(1)* et Kornarski et al., (2001) *(2)*, les poussières sont majoritairement composées d'oxydes de fer, de calcite et de graphite. La composition des poussières n'est pas modifiée par la traversée du filtre à manche puisque l'on retrouve les mêmes phases minéralogiques avant et après le filtre à manche. Une phase de type spinelle (autre que la magnétite) a été détectée mais la précision sur l'identification des pics n'est pas évidente. En effet, les pics de la ferrite de Zn et de la ferrite de Mn par exemple sont très proches de ceux des oxydes de Fe, ce qui ne permet pas d'affirmer à ce stade précisément quel type de spinelle est présent dans les poussières.

1.3 Morphologie des particules

La morphologie des particules UF BOF et F BOF a été déterminée par MEB-EDS et révèle la présence de nombreuses sphérules de Fe (Fe essentiellement, mais on note aussi la présence de Mn, Ca, et Zn) parmi d'autres particules de forme peu caractéristique (essentiellement des carbonates) (Figure V-1). Ces sphérules de Fe sont caractéristiques des procédés à haute température. Elles ont une taille comprise entre 0.5 et 20 µm dont la majorité est inférieure à 10 µm. Leur surface est plutôt lisse, mais présente souvent des petits agrégats de particules submicroniques collés dessus. Ces sphérules de Fe ont déjà été observées par Kelebeck et al, (2004) *(3)* ou Kornarski et al., (2001) *(2)*. Elles sont observées dans les deux types de poussières,

avant et après filtration. Cependant on note une décroissance de leur taille après le passage au travers du filtre à manche (F BOF) puisqu'en majorité, elles sont inférieures à 5 µm.

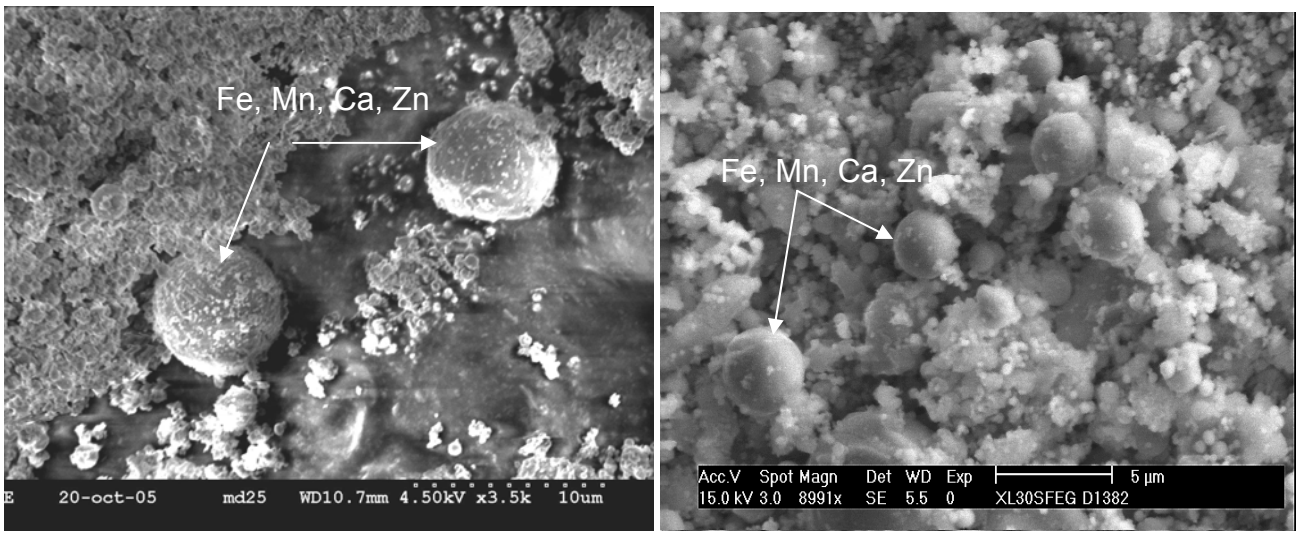


Figure V-1 : Image MEB des poussières UF BOF (a) et F BOF (b).

De part leur concentration en Zn, ces sphérules se distinguent clairement de celles présentes dans les poussières de l'atelier d'agglomération qui elles, bien qu'elles soient riches en Fe, ne contiennent pas du tout de Zn.

1.4 Analyse élémentaire

L'attaque chimique a été réalisée par le protocole détaillé (Cf. chapitre 3), c'est-à-dire HCl+ HNO_3+ HF. Les résultats obtenus pour les deux types de poussières (UF BOF et F BOF) sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau V-4):

Tableau V-4 : Concentrations en métaux dans les poussières issues du convertisseur à oxygènes prélevées avant et après filtration.

Echantillon	Fe g/kg	Ca g/kg	Mn mg/kg	K g/kg	Mg g/kg	Zn mg/kg	Pb mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg
Avant filtre	430.2	53.2	12500	5.9	3.1	3100	923.5	804.5	595.2	138.7
Après filtre	336.2	45.4	14440	6.6	26.6	8121	1232.9	302.0	477.5	130.7

Les poussières sont très riches en Fe (de 33 à 43%). Les concentrations observées sont proches de celles données par Machemer et al., (2004) *(1)* notamment pour Mn, Pb, Mg, Cr, et Cu. En revanche, la concentration en Cd et en Pb est bien inférieure à la nôtre (2.3 et 150 ppm

contre 477.5 et 1232.9 ppm). Ces variations de concentrations peuvent être dues à la nature des matières premières (surtout des ferrailles recyclées) qui influencent la teneur en métaux des poussières. Fe, Ca, Cr, Cd et Cu présentent une sensible diminution de leur concentration dans les F BOF, alors qu'au contraire, Mn, K, Mg, Zn, et Pb présentent une concentration entre 1.1 et 8.5 fois plus importante qu'avant filtration. Ces observations suggèrent que ces métaux sont associés avec les fractions les plus fines que le filtre ne parvient pas à retenir *(1)*.

1.5 Bilan de matière

Afin d'établir clairement l'influence de la filtration des poussières sur les métaux, nous présentons un bilan de matière en terme de masse dans 1 Nm^3 d'air. Ces valeurs sont approximatives, mais donnent une idée de l'abattement du filtre.

Tableau V-5 : Bilan de matière pour les éléments avant et près filtration des poussières. Les masses sont exprimées pour 1 Nm^3 d'air . (*données Arcelor)

Eléments	Avant filtration	Après filtration
Poussières	300 mg*	6 mg*
Fe	129 mg	2 mg
Ca	160 mg	0.27 mg
Mn	4 mg	86µg
K	2 mg	40 µg
Mg	0.93 mg	160 µg
Zn	930 µg	49 µg
Pb	280 µg	7 µg
Cr	241 µg	2 µg
Cd	180 µg	3 µm
Cu	42 µg	0.8 µg

Le filtre à manche mis en place retient environ 90% des poussières émises par le procédé. Le Tableau V-5 ci-dessus montre son efficacité tant au niveau des poussières en réduisant de façon significative leur concentration, mais aussi au niveau des métaux (abattement supérieur à 95%). Aussi, même si en termes de concentration massique, les poussières après filtre sont très

riches en Mn ou Zn, la quantité absolue de ces éléments émise dans l'atmosphère est réduite considérablement grâce au filtre.

Le filtre à manche présente donc une efficacité importante au regard de la quantité de poussières et des plus grosses particules puisque la quantité de poussières émise est largement inférieure (6 mg/Nm^3) à la quantité limite réglementaire (50 mg/Nm^3). Bien que leur quantité ait été largement diminué par les filtres, les métaux, concentrés dans les poussières après filtration peuvent présenter un danger sanitaire (ingestion/inhalation de fines particules…).

1.6 Solubilité du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières.

Le protocole est identique à celui employé pour les poussières de l'atelier d'agglomération. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

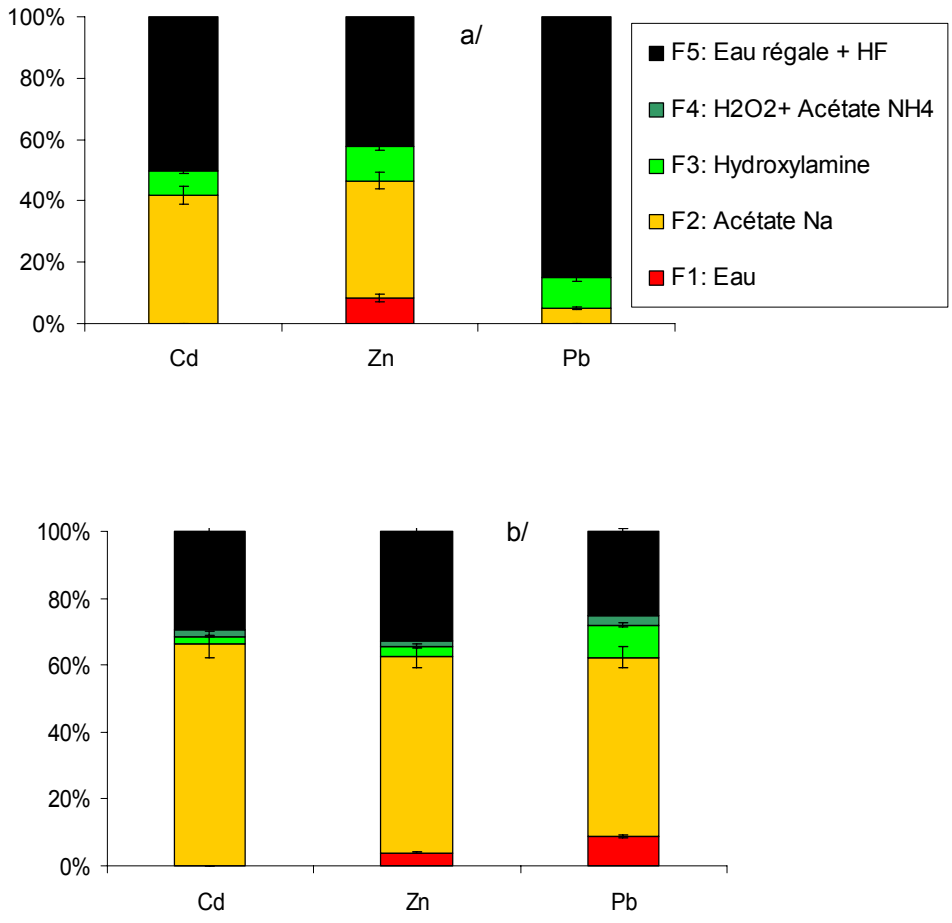


Figure V-2 : Solubilité du Cd, du Zn et du Pb dans selon les étapes des extractions séquentielles. a/ Poussières UF BOF ; b/ Poussières F BOF.

En comparant la distribution présente dans les poussières avant (UF BOF) et après filtre (F BOF), on remarque que Cd, Zn et Pb présentent un degré de solubilité plus important après le filtre à manche. Cette observation est valable surtout pour le Pb. En effet, il est essentiellement dissous (80%) par la dernière attaque dans les UF BOF alors que 60% sont solubilisés avec la seconde fraction après filtre (F BOF). Cette forte solubilité des métaux issus des émissions du convertisseur à oxygène a été montré dans les boues produites lors du procédé *(3)*.

Le filtre à manche laissant passer les poussières les plus fines, la solubilité des métaux avant et après filtration permettent d'avancer que les phases les plus solubles (plus abondantes dans les PM EMIS TFA) sont associées aux fractions les plus fines et sont donc concentrées après leur passage au travers du filtre, comme dans le cas des poussières de l'atelier d'agglomération. Le tableau suivant reprend les possibles phases porteuses de ces métaux d'après leur degré de solubilité et les tests effectués sur les composés de référence.

Tableau V-6 : Récapitulatif des possibles phases porteuses du Cd, Zn et Pb dans les poussières du convertisseur à oxygène d'après les résultats des extractions séquentielles.

Echantillons	Cd	Zn	Pb
Poussières UF BOF	Oxydes de fer, Oxydes Carbonates	Oxydes de fer, Oxydes Carbonates sels	Oxydes de fer Oxydes
Poussières F BOF	Oxydes de fer, Carbonates	Oxydes de fer, Carbonates	Oxydes de fer Oxydes Carbonates sels

1.7 Spectroscopie d'Absorption X

1.7.1 Etude par Spectroscopie d'Absorption X au seuil K du Cd des poussières UF BOF.

Les conditions d'acquisition des spectres expérimentaux et des composés de référence au seuil K du Cd sont détaillées dans le chapitre 3.

Les régions XANES des références et des poussières UF BOF sont présentées dans la

Figure **V-3**. Le spectre des poussières UF BOF présente une raie blanche de forte intensité ce qui indique que le Cd est présent en symétrie octaédrique, ce qui élimine l'éventualité que le Cd se trouve associé à un sulfure CdS.

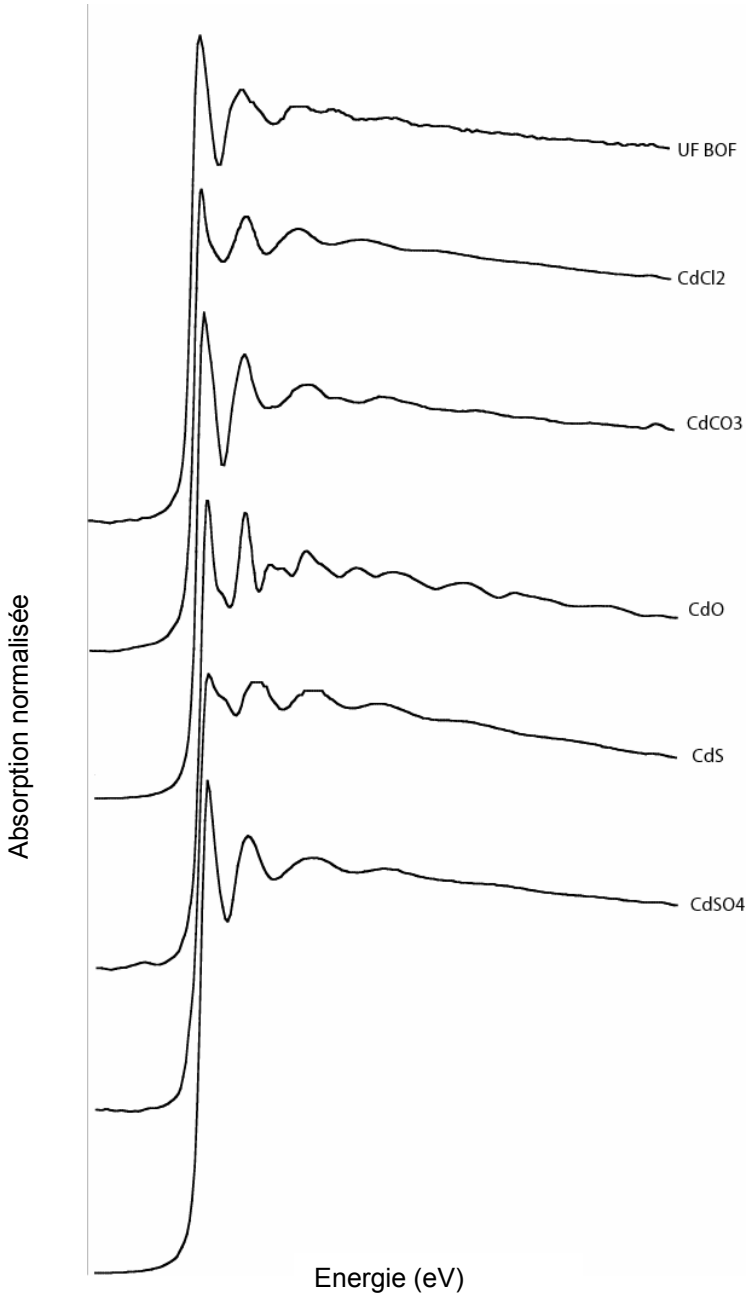


Figure V-3 : Spectre d'absorption des composés de références et du spectre des poussières UF BOF.

La comparaison des signaux EXAFS montre que celui des poussières UF BOF ressemble à celui du $CdCO_3$ et présente deux types d'oscillations (Figure V-5):

- l'une composée d'oscillations de faible fréquence qui décroissent rapidement témoignant de la présence d'atomes légers (de type oxygène, chlore…) autour du Cd.
- l'une composée d'oscillations de plus haute fréquence dont une des oscillations est visible à 6.30 $Å^{-1}$ suggérant une interférence liée à la présence d'une autre

oscillation (i.e. une autre paire atomique) *(4)*. Cette oscillation à 6.30 $Å^{-1}$ est aussi observée pour le $CdCO_3$.

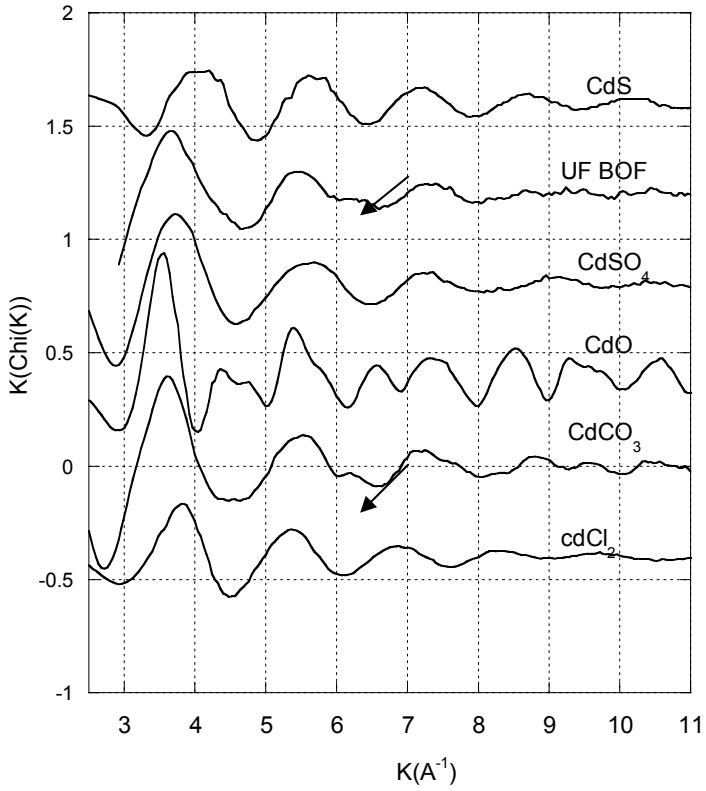


Figure V-4 : Comparaison des signaux EXAFS des composés de référence et des poussières UF BOF au seuil K du Cd.

1.7.1.a Simulation numérique

La simulation numérique a pu être appliquée aux deux premières sphères de coordination du Cd (Figure V-5) pour les poussières UF BOF. Ne sont présentées ici que les modélisations des deux premières sphères de coordination avec les atomes qui donnent les meilleurs résultats.

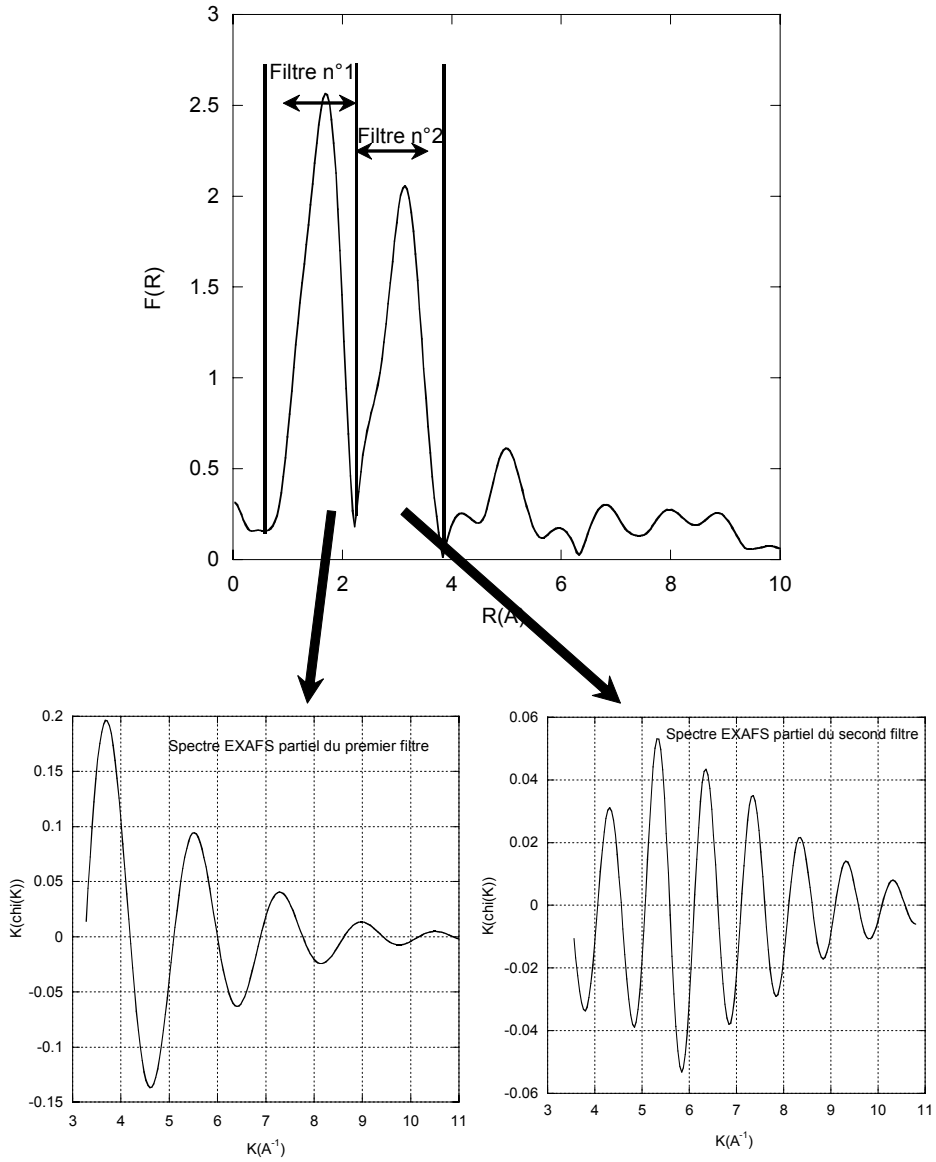


Figure V-5 : Illustration de la séparation des filtres des spectres EXAFS partiels à partir de la transformée de Fourier des poussières UF BOF.

1.7.1.a.a Première sphère de coordination du Cd

La première sphère de coordination du Cd dans les poussières UF BOF a été modélisée avec des atomes d'oxygène. Les paramètres Γ et ΔE_0 ont été extraits des paires atomiques issues des composés de référence. Le filtre a été extrait du pic principal de la transformée de Fourier.

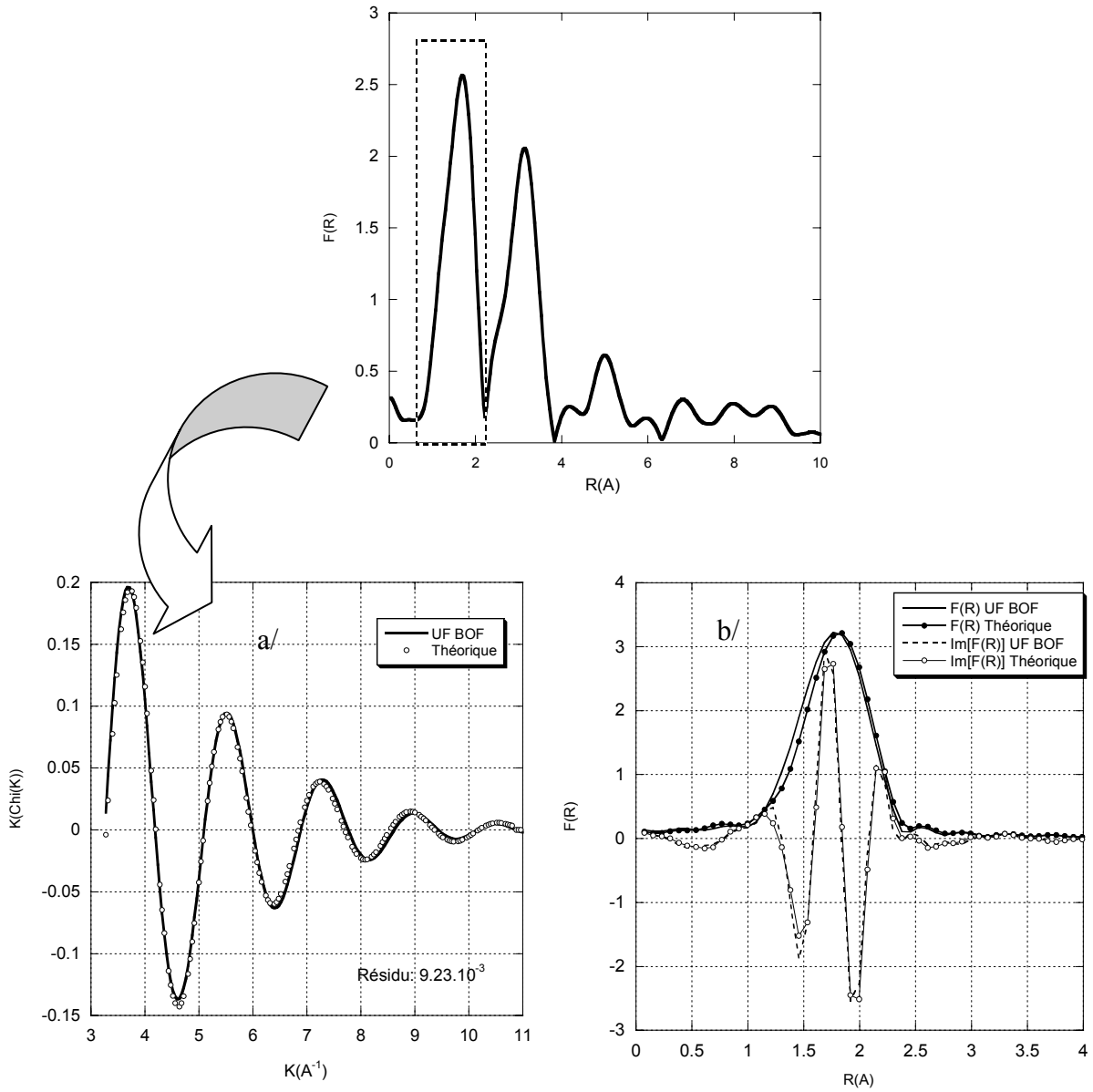


Figure V-6 : a/ Simulation du spectre EXAFS des poussières UF BOF à partir du pic principal de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison des parties réelles et imaginaires des poussières UF BOF et du spectre théorique calculé.

Tableau V-7 : Paramètres calculés obtenus pour la seconde sphère de coordination du Cd avec des atomes de Fer

Cd- O	N	R (Å)			E_0	Chi²	Résidu
Couche 1	5.9	2.28	0.10	1.0	5.2	$1.37.10^{-3}$	$9.23.10^{-3}$

L'erreur est estimée à ± 0.05 pour Γ et ±2 eV pour ΔE_0. La précision sur Ri (distance Cd-atome voisins) et Ni (nombre d'atomes voisins) est de 0.02 Å et de 20% respectivement.

La modélisation de la première sphère de coordination du Cd est satisfaisante avec une couche d'oxygènes. Le nombre d'atomes présents confirme bien que le Cd est en symétrie octaédrique comme nous l'avait fait pressentir la hauteur de la raie blanche. La distance Cd-O déterminée est la même que celle de $CdCO_3$ ou que de $CdSO_4$. Toutefois, la solubilité du Cd selon le protocole des extractions séquentielles n'est pas en total accord avec le fait qu'il n'y ait qu'une seule phase porteuse du Cd. En effet, on peut voir sur la Figure V-2 que la moitié seulement est facilement extraite (Fraction 2). L'autre moitié est solubilisée par la dernière attaque (eau régale + HF) portant à croire que le Cd est aussi associé à une phase bien moins soluble que la première. Nous tentons donc de modéliser la seconde sphère de coordination du Cd.

1.7.1.a.b Seconde sphère de coordination du Cd

Le Cd étant en partie libéré par la dernière extraction dans le protocole des extractions séquentielles, il est fort probable qu'il soit lié à des phases peu solubles de type hématite ou magnétite. Ci-dessous, nous présentons les résultats de la simulation de la seconde sphère de coordination du Cd dans les poussières UF BOF obtenus avec des atomes de Fe (Figure V-7 et Tableau V-8). (La modélisation avec d'autres types d'éléments (Cd, C…) n'a pas donné de résultats satisfaisants).

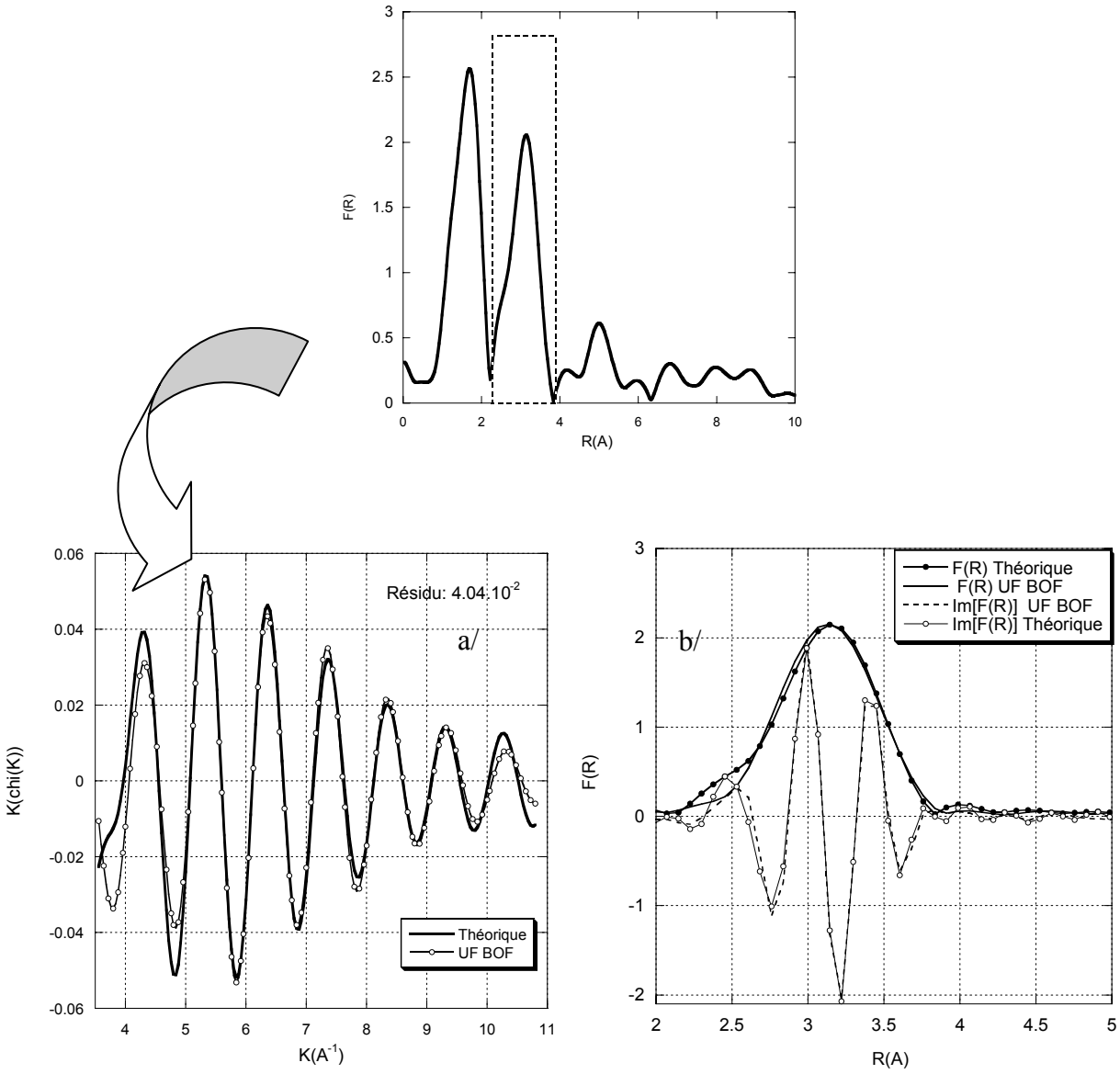


Figure V-7 : a/ Simulation du spectre EXAFS des poussières UF BOF à partir du second pic de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison des parties réelles et imaginaires des poussières UF BOF et du spectre théorique calculé.

Tableau V-8 : Paramètres calculés obtenus pour la seconde sphère de coordination du Cd avec des atomes de Fer

Cd- Fe	N	R (Å)			E_0	Chi²	Résidu
Couche 2	2.28	3.56	0.097	0.9	6.32	$5.28.10^{-2}$	$4.04.10^{-2}$

1.7.1.b Discussion

Le nombre de voisins N étant fortement corrélé à Γ (constante du libre parcours moyen λ =k/ Γ) (Cf. l'équation EXAFS du chapitre 3), nous ne pouvons déterminer avec justesse le nombre exact d'atomes voisins présents dans la seconde sphère de coordination du Cd. Afin d'avoir une idée concernant le mode de rétention du Cd sur les oxydes de Fe, nous nous fions plutôt à la distance interatomique (R) caractéristique. D'après Spadini et al., *(4)* et Randall et al., *(5)*, une distance Cd-Fe de 3.56 Å indique une liaison Cd-Fe par sommet (bidentate mononucléaire) où le Cd est chimisorbé à l'oxyde de Fer.

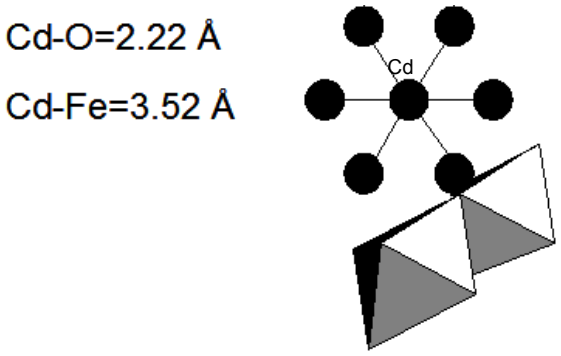


Figure V-8 : Liaison par sommet entre les octaèdres de Fe et l'octaèdre de Cd *(4)*.

Ainsi, la moitié du Cd contenu dans les poussières UF BOF est associée à des oxydes de fer (D_{Cd-Fe}=3.56 Å). La très faible solubilité du Cd selon la procédure des extractions séquentielles peut être expliquée par cette chimisorption avec des oxydes de fer. En effet, Gomez Ariza et al., (2000) *(6)* a montré que la solubilité du Cd associé à des oxydes de fer amorphes est bien plus forte (libéré avec la fraction 3 caractéristique des oxydes de Fe mal cristallisés et des oxydes de Mn) que celle du Cd associé à des oxydes de Fe de type hématite (où dans ce cas le Cd est libéré par la fraction 5 :HF/HNO_3/HCl) *(7)*. L'hématite étant l'oxyde de Fe prédominant dans les poussières UF BOF détectée par la DRX, nous pouvons donc envisager qu'une partie du Cd est associé à l'hématite, expliquant ainsi sa très faible solubilité.

L'autre part du Cd plus facilement soluble (libéré avec la fraction 2) semble être présent dans les poussières UF BOF sous forme de carbonate ($CdCO_3$). En effet, les spectres d'absorption et EXAFS sont très proches. De plus la présence de six atomes d'oxygène autour du Cd est en accord avec ce point (D_{Cd-O}=2.28 Å ; N_O=5.94). Malheureusement, les seconds voisins du Cd (atomes légers :C) n'étant pas visibles pour être modélisés et étant masqués par le signal des

atomes de Fe, nous ne pouvons confirmer de façon certaine la présence de $CdCO_3$. Cependant les tests des extractions séquentielles effectuées sur les composés de référence du Cd montrent que cette hypothèse est en accord avec la solubilité du $CdCO_3$ testé préalablement (extrait avec la fraction 2) (Cf. chapitre 3).

Ainsi, les différents degrés de solubilité du Cd contenu dans les poussières du convertisseur à oxygène prélevées avant filtration (UF BOF) sont liés aux différentes formes sous lequel il est présent. Comme cela était pressenti d'après les extractions séquentielles, le Cd présente deux spéciations différentes dans les poussières UF BOF que sont le $CdCO_3$ et un complexe où Cd est chimisorbé à Fe_2O_3.

1.7.2 Spectre d'Absorption X au seuil L_{III} du Pb pour les poussières UF BOF

1.7.2.a Conditions expérimentales

Les conditions d'acquisition des spectres des poussières UF BOF et des composés de référence plombifères sont décrites dans le chapitre 3.

1.7.2.b Comparaison des XANES

Les spectres XANES au seuil L_{III} du Pb sont sensibles à la première sphère de coordination *(8)*. Plusieurs études ont montré l'efficacité de l'étude du XANES à différencier la géométrie des sites de Pb en fonction du degré de distorsion et/ou du nombre de premiers atomes voisins *(8,9)*. L'évolution de la symétrie du site du Pb est très sensible à la spéciation du Pb. Nous utilisons donc cette technique pour déterminer les espèces de Pb présente ou non dans les poussières non filtrées générées par le convertisseur à oxygène (UF BOF).
Les spectres XANES normalisés des références sont comparés à celui des poussières UF BOF et sont présentés sur la Figure V-9.

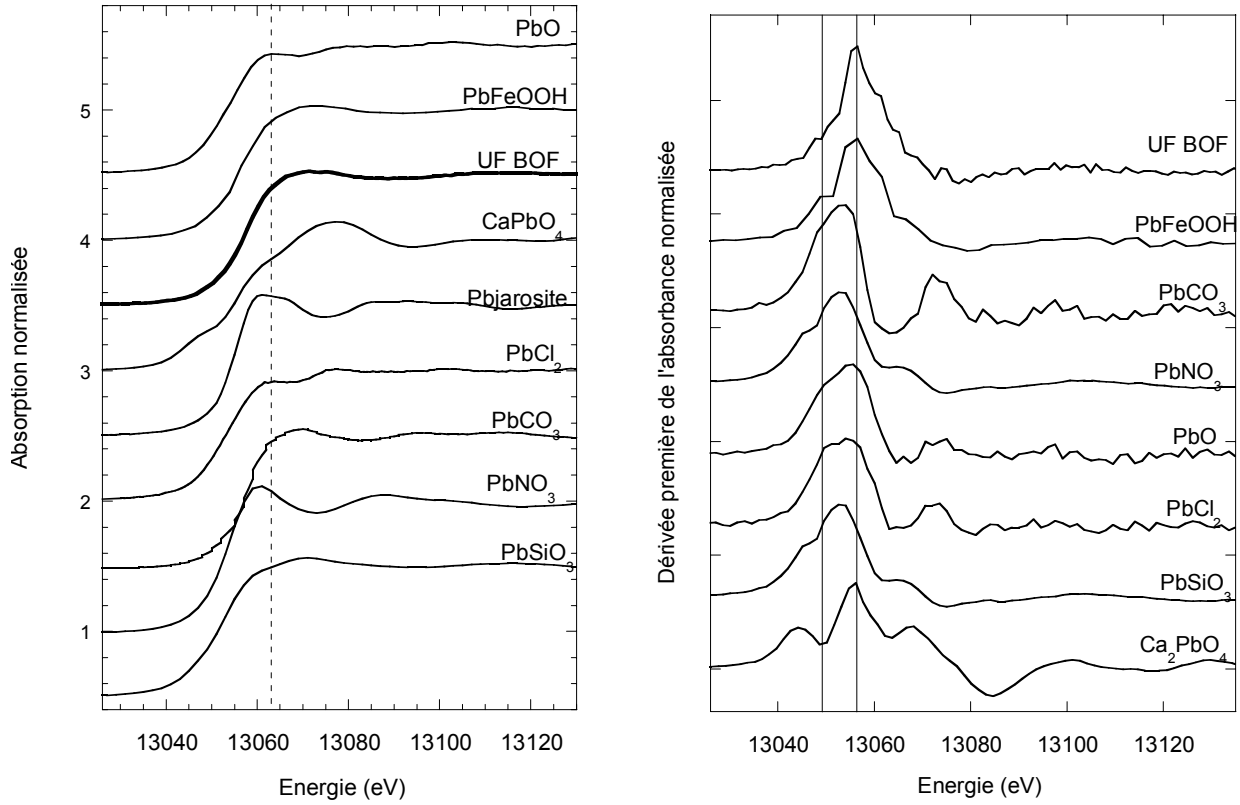


Figure V-9 : a/ Comparaison des spectres XANES des composés de référence et des poussières UF BOF ; b/ Comparaison des dérivées premières de la région XANES des spectres des composés de référence et des poussières UF BOF.

La première information découlant de l'observation des spectres XANES est la similarité entre les poussières UF BOF et la phase PbFeOOH. La valeur du seuil se situe vers 13068 eV. Les spectres XANES de $PbCO_3$, Pbjarosite et $PbNO_3$ présentent un seuil autour de 13060 eV. Le Ca_2PbO_4, dans lequel Pb est sous la forme Pb (IV) a été comparé aux autres composés.

Les différences observées entre les XANES de PbFeOOH, PbO, $PbSiO_3$ d'une part et de $PbNO_3$ et Pbjarosite d'autre part sont dues à la coordination du Pb. Dans le premier groupe de composés, Pb(II) a une coordination pyramidale et se situe au sommet de la pyramide car ses deux électrons libres repoussent les atomes d'oxygènes. Dans le second groupe, les atomes d'oxygènes sont répartis isotropiquement autour de l'atome de Pb.

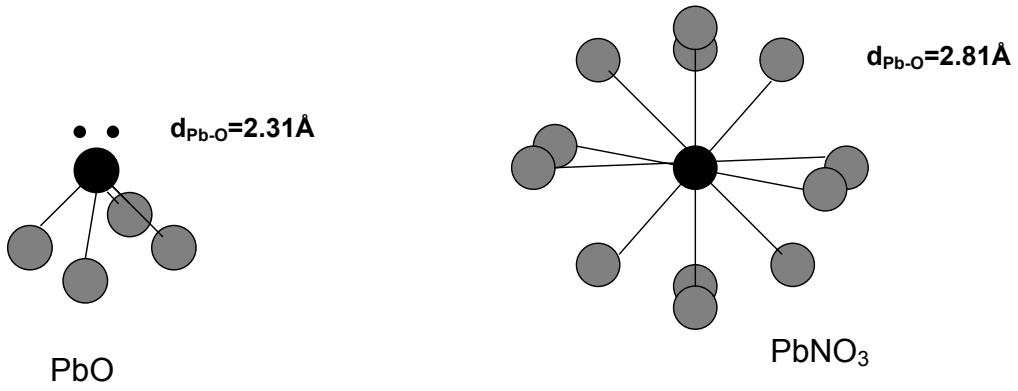


Figure V-10 : Configuration géométrique du Pb : illustration de la distribution isotropique (ex : $PbNO_3$) et pyramidale (ex : PbO) des oxygènes autour du Pb *(10)*

Pour accentuer les différentes formes des seuils liées à la géométrie du Pb, les dérivées premières de chaque XANES ont été calculées et sont présentées dans la Figure V-9b.

Les courbes dérivées montrent un épaulement à 13045-13050 eV, un pic maximal à 13055-13060 eV, et enfin un pic autour de 13075 eV. Leur présence a été mise en évidence et justifiée dans les travaux de Bargar et al., 1997 *(8)*. La comparaison avec les composés modèles semble montrer que l''ordre local autour du Pb dans UF BOF est similaire à celui de PbFeOOH.

1.7.2.c Comparaison des spectres EXAFS et transformées de Fourier

Dans les poussières UF BOF, la phase porteuse du Pb se rapproche fortement du composé PbFeOOH où Pb (II) se trouve en symétrie pyramidale (Cf. Figure V-10). Les spectres EXAFS et les transformées de Fourier correspondantes ont été comparées dans la Figure V-11 ci-après :

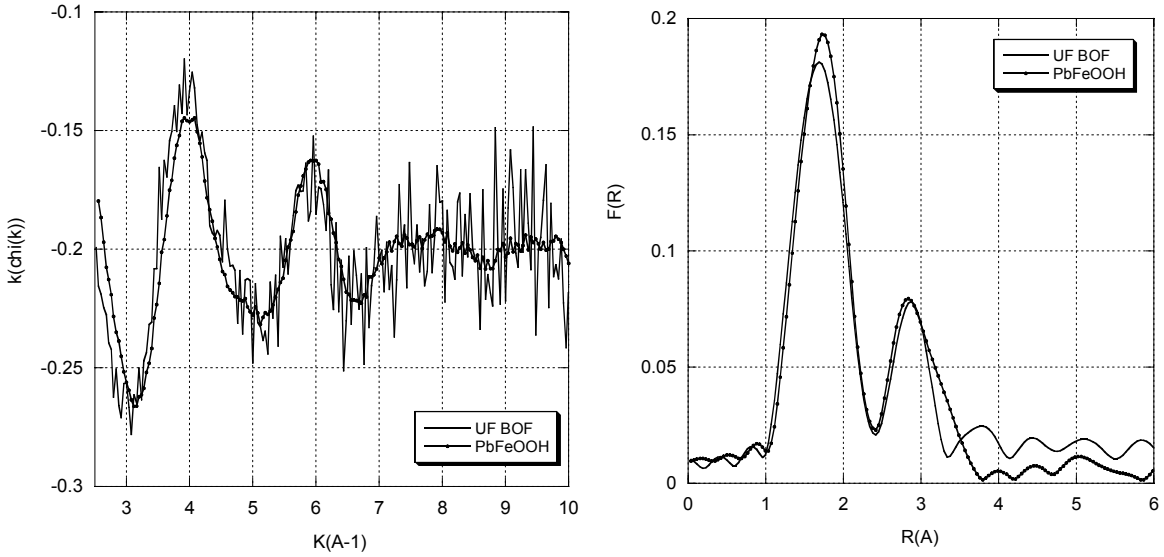


Figure V-11 : Comparaison des spectres EXAFS (a) et des transformées de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) (b) au seuil L_{III} du Pb des poussières UF BOF et de la référence PbFeOOH.

Les spectres EXAFS résultent de la présence d'atomes voisins autour du Pb : le signal EXAFS est influencé par la nature, le nombre et les distances des atomes voisins. Deux signaux EXAFS de même amplitude et de même phase indiquent alors deux environnements atomiques semblables. Les oscillations des spectres EXAFS de PbFeOOH et UF BOF sont en phase jusqu'à 6.5 $Å^{-1}$ (Figure V-11). Au-delà, les spectres sont difficilement comparables en raison du bruit.

La comparaison des caractéristiques des atomes voisins est plus explicite sur les transformées de Fourier des spectres EXAFS. Chaque pic observable correspond à la probabilité de trouver une couche d'atomes à une distance donnée, à la phase de rétrodiffusion prête. Le premier et plus important pic correspond aux atomes de la première sphère de coordination. La nature des autres pics visibles jusqu'à 4.30 Å est, à ce stade indéterminée. Rappelons que pour estimer les distances réelles, il faut ajouter environ 0.4 Å aux distances indiquées par la pseudo-fonction de distribution radiale (ou transformée de Fourier). Les distances de couches d'atomes voisins du Pb semblent être peu différentes dans les deux types d'échantillon.

1.7.2.d Simulation de la première sphère de coordination du Pb

Les simulations des spectres EXAFS donnent des indications sur l'environnement atomique de l'atome absorbeur jusqu'à une distance de 4 à 5 Å. A de telles distances, la détection, par exemple d'atomes de Fe autour du Pb signifie que les liaisons chimiques sont

impliquées et que le Pb est retenu de manière structurale dans ces phases. En revanche la non-détection d'atome de fer dans les simulations impliquera une rétention du Pb du type physisorption, mode de rétention moins énergétique.

La première sphère de coordination a été modélisée avec des atomes d'oxygènes. Les paramètres Γ et ΔE_0 ont été extraits des paires atomiques issues des composés de référence plombifères (Cf. chapitre 3).

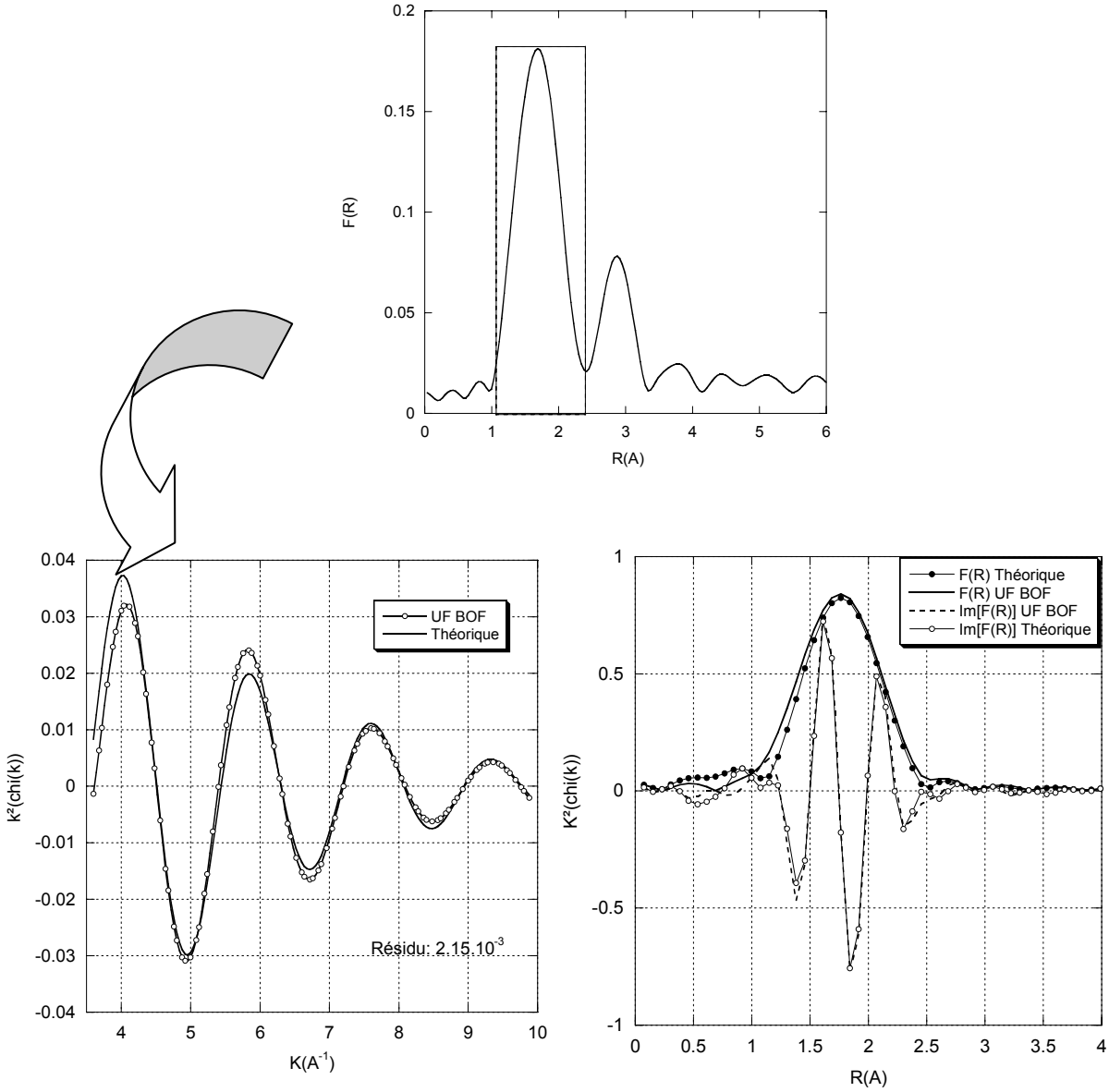


Figure V-12 : a/ Simulation du spectre EXAFS des poussières UF BOF à partir du premier pic de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison des parties réelles et imaginaires des poussières UF BOF et du spectre théorique calculé.

Tableau V-9 : Paramètres calculés pour la première sphère de coordination du Pb dans les poussières UF BOF avec des atomes d'oxygène.

Pb-O	N	R (Å)			E_0	Chi²	Résidu
Couche 1	0.9	2.24	0.073	0.9	10.7	$2.93.10^{-3}$	$2.15.10^{-3}$

Les valeurs obtenues pour N et R sont proches de celles observées pour la référence PbFeOOH. En raison de la distorsion des oxygènes autour de Pb, nous ne pouvons pas discuter de la valeur de N.

1.7.2.e Simulation de la seconde sphère de coordination

La modélisation du second pic de la Transformée de Fourier est présentée dans la Figure V-12. Celle-ci a été effectuée uniquement avec des atomes de Fe en second voisin.

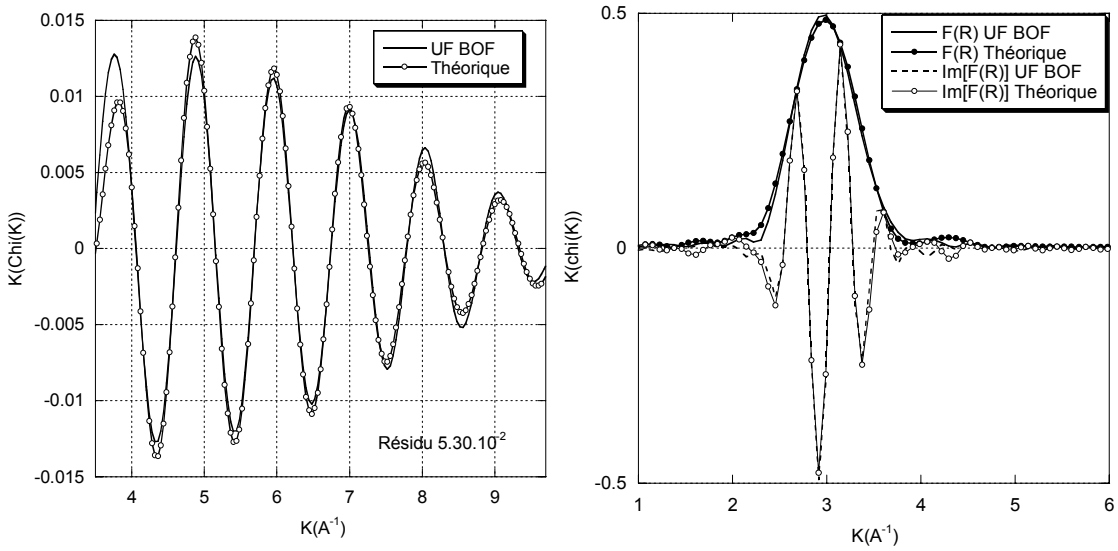


Figure V-13 : a/ Simulation du spectre EXAFS des poussières UF BOF à partir du second pic de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison des parties réelles et imaginaires des poussières UF BOF et du spectre théorique calculé.

Tableau V-10 : Paramètres calculés pour la seconde sphère de coordination du Pb dans les poussières UF BOF avec des atomes de Fe.

Pb-Fe	N	R (Å)			E_0	Chi²	Résidu
Couche	0.7	3.40	0.10	0.7	1.7	$1.20.10^{-3}$	$5.30.10^{-2}$

1.7.2.f Discussion

La valeur obtenue pour le nombre d'atomes d'oxygène autour du Pb dans les poussières UF BOF est sous-estimée, suggérant une géométrie asymétrique. Les enregistrements des spectres au seuil L_{III} du Pb ayant été réalisés à température ambiante, l'estimation du nombre d'atomes d'oxygènes de la première sphère de coordination a pu être affectée par l'importance du désordre thermique (l'approximation harmonique n'est plus réellement valable), ce qui peut entraîner une sous-estimation du nombre de premiers voisins autour du Pb *(8)*. Aussi, dans l'avenir, le recours à un cryostat pour de nouvelles analyses au seuil L_{III} du Pb sera recommandé.

Cependant, les distances interatomiques et la nature des atomes voisins (O et Fe) obtenus pour la référence PbFeOOH sont très proches de celles obtenues pour les poussières UF BOF indiquant que le Pb peut être présent sous une forme semblable, c'est-à-dire associé à un oxyde de Fe. Une éventuelle association avec une forme de goethite est peu probable étant donné les températures auxquelles sont formées les poussières. Les oxydes de fer sont plutôt de type hématite ou magnétite comme on l'observe par la DRX.

De plus, la faible solubilité du Pb observée dans les extractions séquentielles (libéré avec la fraction 5) suggère que le Pb est n'est pas associé à un oxyde de Fe amorphe qui serait dans ce cas libéré par la fraction 3 *(6)*. La prédominance d'hématite observée par la DRX dans les poussières UF BOF laisse penser que le Pb est associé à ce type de phase mieux cristallisée. En effet, Xiao-Quan et al., (1993) *(7)* ont montré qu'associé à un oxyde de Fe de type hématite, la solubilité du Pb est fortement diminué et il est alors extrait avec la fraction 5 ($HF/HNO_3/HCl$).

Ainsi, la distance Pb-Fe de 3.40 Å obtenue pour les poussières UF BOF laisse prédire un complexe bidentate mononucléaire de la forme suivante (Figure V-14) où le Pb est chimisorbé aux octaèdres de Fe.

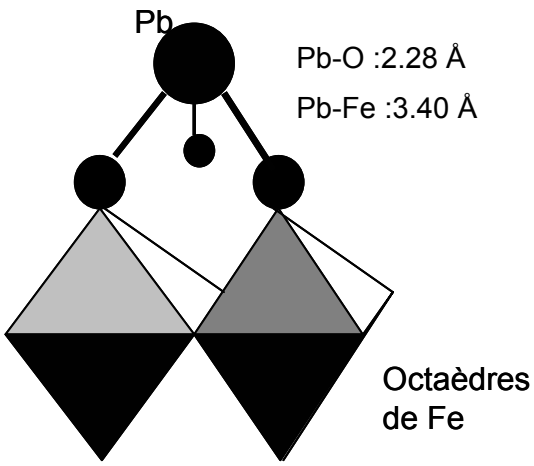


Figure V-14 : Illustration du complexe Pb-FeOOH présent dans les poussières UF BOF.

1.8 Spéciation du Zn dans les poussières UF BOF et F BOF

L'étude de la spéciation du Zn dans les poussières issues du convertisseur à oxygène a fait l'objet d'un article soumis à la revue scientifique *Chemosphere*. L'article reprend la caractérisation des poussières UF BOF et F BOF présenté plus haut dans ce chapitre. La spéciation du Zn dans les poussières UF BOF a été déterminée par le recoupement de plusieurs techniques d'analyses que sont la DRX, les extractions séquentielles, l'EXAFS. L'étude a permis de conclure que le Zn dans les poussières non filtrées UF BOF est présent sous trois formes principales que sont le $ZnCO_3$ (smithsonite), le ZnO (zincite) et le $ZnFe_2O_4$ (franklinite) de solubilités différentes. Le Zn contenu dans poussières F BOF présentant une solubilité proche de celles des poussières UF BOF, on peut affirmer que sa spéciation n'a pas été modifiée par le passage au travers du filtre à manche, mais que seules les proportions de chaque phase ont évolué.

Determination of Zinc speciation in steel plant flying dust

M.L. Sammut[1]., J. Rose[1]., A. Masion[1], E. Fiani[2], M Depoux[3], A. Ziebel[3], J.L Hazemann[4]., O Proux[5] D. Borschneck[1], Y. Noack[1].

[1]*Cerege, Aix-Marseille Université , CNRS, CDF, IRD Europôle méditerranéen de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France*

[2]*ADEME, BP 406, Square Lafayette, 49004 Angers Cedex, France*

[3]*Arcelorc Méditerranée, 13776 Fos sur Mer Cedex, France*

[4]*Laboratoire de cristallographie, CNRS 38042, Grenoble cedex 9, France*

5 Lab. de Géophysique Interne et Tectonophysique, UMR CNRS - Université Joseph Fourier, 38400 Saint-Martin-d'Hères, France

*sammut@cerege.fr

Abstract

Airborne particulate matter (PM) is becoming a big issue as an environmental and human health risk. The Basic Oxygen Furnace (BOF) is one of the most important atmospheric dust producers of the steel process. It emits dust enriched in heavy metal such as Zn which is assumed to contribute to the toxic potential of atmospheric PM *(11)*. Dust collected before and after the filtration system was analyzed to determine Zn speciation. Analytical tools such as EXAFS or ICP-AES and chemical leaching (sequential extractions adapted to iron and steel dusts) were used. Results obtained for determining Zn speciation show an excellent agreement between EXAFS analysis and sequential extractions. Zn in BOF dust presents several speciations from $ZnFe_2O_4$, $ZnCO_3$ to ZnO. These forms are observed in dust collected before and after filtration but in different proportions. Indeed, dust after filtration contains more soluble Zn phases that may play a role in the toxic character of emissions.

1. Introduction

Atmospheric pollution generated by heavy metals associated to airborne particles is one of the most worrisome problems nowadays in the scientific community. Indeed, such particles may be transported over considerable distances in uncontrollable and unpredictable manner. The toxicity of the particles is strongly related to the presence of heavy metals and metalloids. Particulate matter (PM) has a direct incidence on health through respiration because of its small size and heavy metal composition, which may interfere with biochemical mechanisms *(12)*. However, the toxicity of inorganic pollutant largely depends on their chemical nature rather than their concentration *(13,14)*, the less soluble forms being generally regarded as less toxic.

Consequently, meaningful assessment of a thorough analysis of the speciation of heavy metal is a prerequisite for their environmental impact and their potential toxicity *(15,16)*.

A steel industry is an important emitter of atmospheric particulate matter. The basic oxygen furnace (BOF) is one of the most important dust producers of the steel process. BOF corresponds to the step where the pig iron and added materials like scrap and limestone are mixed and purified by an oxygen flux at 1450°C in a converter to decrease the carbon content. This step leads to the formation of primary steel. This phase of the process emits gases which are cleaned and recycled, and dust which is filtered and contains a majority of inorganic components.

In addition to Fe, Mn, and Pb, the presence of Zn in the BOF dust emissions has been clearly demonstrated *(17-19)*. Zn comes from recycled scrap used as a secondary source of iron in the BOF process. These materials generally originate from a variety of sources (cars, cans, bridge, building…) and are usually galvanized, which explains their high content of Zn *(3)*. Zn is assumed to contribute to the toxic potential of atmospheric PM *(11)*. Several studies demonstrated that Zn speciation has an important influence on lung lesions: soluble Zn phases, e. g. Zn sulphate, aggravate lung inflammation, contrary to less soluble Zn species *(20,21)*.

Contrary to the steel mill electric arc furnace emissions *(22-24)*, very little is known about heavy metal speciation in the dust of BOF *(1)*. Some authors have studied steel emission by the way of soils around steel plants contaminated by emitted particles. They showed that a significant amount of Zn (> 20%) is associated with carbonates or exchangeable Zn phases while another part of Zn is associated with iron oxides *(25,26)*. However, most available studies on steel plant particle emissions focused on the total metal concentration *(19)*. This is explained by difficulties in characterizing heavy metal speciation in emitted particles that arise from the small quantity of dust collected on filters, their heterogeneity and the low concentration of trace metals.

In this study, a number of analytical tools (EXAFS, ICP-AES, XRD…) or chemical protocol (sequential extractions) were used to determine the speciation of Zn in BOF dust and whether the filtration influence this speciation in emissions. To our knowledge, this study is the first to describe Zn speciation before and after the filtration system of BOF.

Keywords: Dust particles, Zinc, Basic oxygen furnace, emissions, EXAFS

2. Material and methods

2.1 Studied site and samples collection

The steel plant is implanted in south of France and produces about 5 millions tons of steel per year. It generates about 7000 tons of dust per year of which 900 tons are emitted by the BOF.

The filtration system is a bag house that retains about 70% of produced dust. Despite this system, the effective filtering of microscopical sized particles and aerosols is a major problem for which no solution exists yet *(27)*.

Unfiltered particles (noted UF BOF) come from the central part of the bag house, before passing through the filtration system. Filtered particles (noted F BOF) were collected in the stack on 85 mm diameter Teflon air filters using a sampling probe located just after the bag house. Samples have been collected during three campaigns and presented a good reproducibility in term of mineralogy. In addition to the analysis of raw particles of the UF BOF sample, HCl (5%)-washed UF BOF particles were also prepared in order to dissolve the most soluble Zn phases and to observe residual Zn phases.

2.2 X-Rays diffraction (XRD)

Dust have been recorded using a Philips PW 3710 X-Ray diffractometer running at 40 kV and 40 mA using a Co (K_{alpha}) radiation (λ=1.79Å) with a secondary flat monochromator.

2.3 Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM-EDX)

The SEM analysis coupled to EDX microanalysis of individual dust particles was performed at 20 kV with a Philips 515 apparatus equipped with an Oxford EDX microprobe. The SEM and EDX elemental analysis were obtained from 50 isolated particles dispersed on aluminium with a carbon coating.

2.4 Particles size analysis

Size characterization of the dust particles was investigated by laser granulometric analyses using a Malvern Mastersizer S which permitted particles size measurement in the range of 0.05 µm - 900 µm. The dust sample was dispersed in alcohol to avoid potential hydrophobic problems and sonicated during 10 minutes.

2.5. Chemical extractions

Many investigators have adapted the chemical extractions protocol developed by Tessier *et. al (28)*, on systems like polluted soils *(29,30)*, incinerator ashes *(31,32)* or urban dust *(33,34)*. These sequential methods have often been criticized because such operationally-defined species do not necessary reflect the exact nature of the heavy metal-containing

entities. Despite these problems, these sequential extractions provide a pragmatic approach for discerning heavy metal chemical fractionation and solubility.

The protocol in the present work is adapted from Espinoza and Van Herck protocols *(33,35)* where sequential extractions were applied on urban particles and industrial sludge.

The fractions and experimental conditions are detailed in table 1. The same extraction protocol was also applied on a number of Zn reference compounds (sulphate, chlorides, carbonates, oxides, and sulfides) in order to assess its relevance. These compounds were found in particles emitted from industrial sites *(36,37)* and may be present in the dust from the steel industry.

Sequential extractions on the dust samples were performed with the same liquid/solid ratio than for the reference compounds. After each extraction, samples were centrifuged at 4000 rpm for 20 minutes. Supernatants were collected for soluble ion analysis. Concentrations of heavy metals in solution were measured by Inductive coupled Plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

In addition to these sequential extractions, particles washed with HCl were analyzed in order to keep only less soluble Zn phases (table 1). Particles were put in a HCl solution (5%) and stirred during 2 hours at room temperature. Then, particles were rinsed with pure water and dried at room temperature while the HCl solution was analyzed by ICP-AES.

Table 1- Speciation scheme for steel plant air particulate matter using chemical extraction

Step	Fraction	Reagents	Experimental conditions	Extracted metals
S1	Exchangeable	60 ml of H_2O ultrapure pH 7	Stirred during 3h at 60°C.	Soluble metals in water
S2	Carbonated	20 ml of 1M CH_3COONa in 2 ml CH_3COOH at pH 5	Stirred during 3h at room temperature.	Carbonated metals and bound to some oxides
S3	Oxide	25 ml of 0.25M NH_2OH. HCl at pH 5.5	Stirred during 4h at room temperature.	Metals bound to reducible phases
S4	Reduced	7.5 ml of 30% H_2O_2 + 15 ml of 2.5 M NH4AcO at pH 3	Heated at 95°C until evaporation and 3h at room temperature.	Metals bound to phases easily soluble under oxidizing conditions such as sulfides.
S5	Residual	4ml of HNO3 + 4ml of HCl + 2 ml HF at pH 1	Heated at 120 °C during 3h.	Metals present in crystalline structure of primary and secondary minerals, soluble under hard acid conditions
	HCl-washed sample	Diluted HCl (5%)	Stirred during 2h at room temperature	Metals associated to soluble, carbonated, and soluble oxides phases.

2.6. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

EXAFS spectroscopy provides information about the local structure and bonding around the absorbing element *(38)*.

Our EXAFS experiments were conducted on the XAS CRG BM 30b French beamline (FAME) at the ESRF radiation source (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France). Storage ring operated at 6 GeV with a current of 200 mA. Beam size was 200µm*200µm. Experimental measurements were made at the zinc K-edge (9660 eV) with a Si (220) monochromator on grinded particles mixed with 30% of BN to increase pellets resistance. XAS spectra were recorded in the fluorescence mode with a high purity 30 multi-element Ge fluorescence detector. The sample pellet was placed at a 45° angle with respect to the incident beam. All spectra were calibrated in energy against the edge position of a thin zinc foil. Spectra were recorded from -100 eV to 800 eV around the threshold energy with a step of 1eV. Eight crystalline standards containing Zn with different atomic environments were also analyzed. We focused this analyze on the UF BOF samples (UF BOF dust and HCl-washed UF BOF dust).

EXAFS treatment

EXAFS spectra were processed using a standard edge step normalization procedure. The standard procedure for data reduction was used to analyze the EXAFS measurement data using a series of programs developed by Michalowicz *(39)*. The analysis of XAFS spectra is well described in the literature *(e. g. (38,40)*; the EXAFS region ($\chi_{(E)}$), is converted into a reciprocal space and then subjected to a Fourier Transform to calculate a radial structure function (RSF) which is a one dimensional representation of the local structure that surrounds the absorbing element. Presence of peaks in the RSF represents the probability of radial atomic distribution around Zn.

The EXAFS technique was performed on UF BOF particles and the HCl-washed UF BOF sample. Speciation of zinc was determined by a linear combination of known compounds in a least square fitting of unknown EXAFS spectra *(41,42)*. The fractional contribution of each reference spectrum to the fit is directly proportional to the percentage of zinc present in this form in the particles. Fit was optimized by minimizing the residue of the fit, defined at the normalized root square difference between the data and the fit. Linear decomposition with more than 3 or 4 individual components is generally not justified, especially for minor components. The accuracy on individual contributions is difficult to evaluate precisely. Individual components should ideally sum to S= 100 ±15 percent, but sometimes good fits are obtained with S values as low as 70% *(43)*.

3. Results

3.1 Particle size distribution

Particles size distribution (in volume) is presented in table 2. F BOF dust presents a larger size distribution than the UF BOF. Indeed, the proportion of fine particles (<5µm) decreases after passing through the bag house. Before the filter system, the proportion particles smaller than 5 µm is only 12.6 % whereas the proportion is 44.5% for the F BOF dust. These results show that the bag house retains the coarser fractions for the benefit of finer particles.

Table 2: Size distribution of UF BOF and, F BOF particles samples. Particle size distribution of BOF samples are given in volume percent for particle size ranges representing the volume mean diameter of equivalent spheres.

Size	<1 µm	1-2.5 µm	2.5-5µm	5-10 µm	10-50 µm	50-100µm	>100µm
UF BOF sample	1.4%	2.6%	8.6	14.3 %	66.8%	5.9	0.4
F BOF sample	10.5%	17.6%	16.4	15.6%	27.1%	7.7	5.1

3.2 Mineralogical and chemical analysis of the BOF dust

Table 3: Main mineralogical phases observed by X-rays diffraction for BOF dust.

Samples	Primary phases	Secondary phases
UF BOF dust	Fe_2O_3, Fe_3O_4, spinel	$CaCO_3$, C
F BOF dust	Fe_2O_3, Fe_3O_4, spinel	$CaCO_3$, C
HCl-washed UF BOF dust	Fe_2O_3, Fe_3O_4	spinel

The main components detected by XRD in the UF and F BOF samples are predominantly Fe oxides, hematite (Fe_2O_3) and magnetite (Fe_3O_4) as well as calcite ($CaCO_3$) and graphite (C) (Table 3). Iron oxides are not dissolved by HCl washing as we find the same oxides than in the raw UF BOF dust. Spinel phases other than magnetite were also detected but the accurate identification of such phases by the standard XRD method is generally not easy. For instance, the peaks for Zn or Mn ferrites are very close to those of the Fe oxides thus making their identification difficult.

Chemical analysis of UF BOF and F BOF samples obtained by ICP-AES are presented in table 4.The measured concentrations indicate that Fe, Ca, Mn, K, Cd and Cu are not associated with any particular size fraction. Cr, whose concentration is 2.5 times higher before filtration appears to be linked to the coarser particles, whereas Mg, Pb and Zn are enriched in the filtered, i.e. finer size fraction.

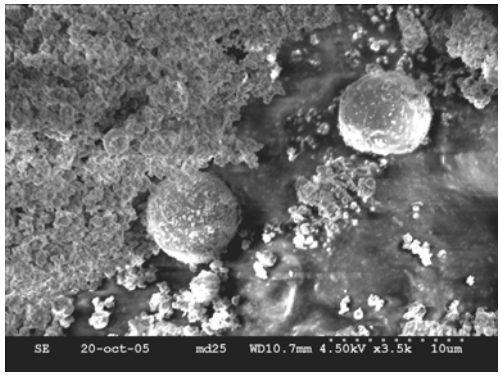
Table 4: Element concentration in UF BOF and F BOF analyzed by ICP-AES

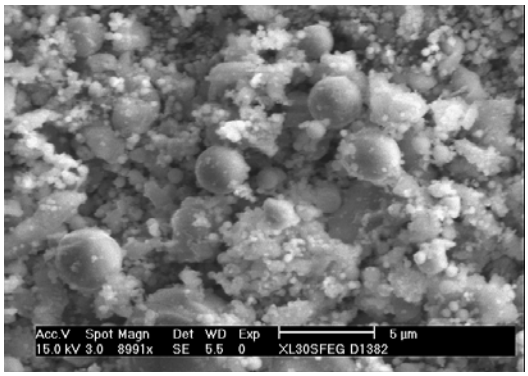
sample	Fe g/kg	Ca g/kg	Mn mg/kg	K g/kg	Mg g/kg	Zn mg/kg	Pb mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg
UF BOF	430.2	53.2	12500	5.9	3.1	3100	923.5	804.5	595.2	138.7
F BOF	336.2	45.4	14440	6.6	26.6	8121	1232.9	302.0	477.5	130.7

3.3 Morphology

Morphology analysis of UF BOF and F BOF particles (Figure 1 and b) by SEM EDX revealed the presence of Fe spherules among other angular particles (mainly carbonates and other Fe containing salts). A simple image analyze with statistical counting showed that these spherules have a size between 0.5 and 80µm, the majority (70%) being smaller that 10 µm (figure 1). Their surface is generally smooth and partially coated with agglomerated submicron particles. Some other large particles were also observed. Kelebeck et al., *(3)* who studied BOF sludge also observed such iron spherules. Fe spherules are present in the both UF BOF and F BOF dust. However, they are finer in the F BOF sample than in the UF BOF sample as a majority of them (80%) is smaller than 5µm.

Figure 1- a) SEM image of iron spherules observed in UF BOF sample; b) F BOF sample.





3.4 Sequential extractions

Chemical extractions applied on the reference compounds are essential to assess the relevance of the protocol and to check the efficiency of each step on Zn phases (Figure 2).

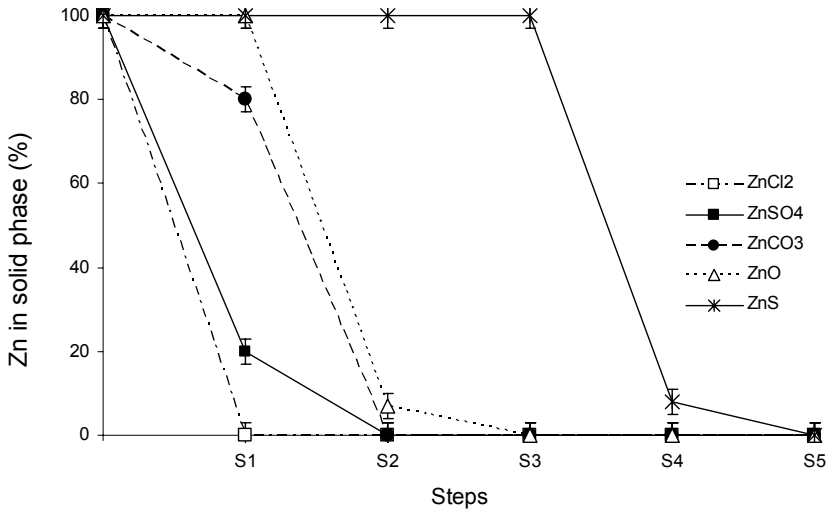
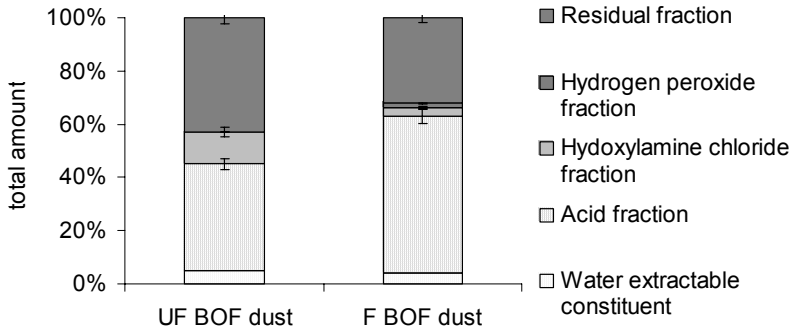


Figure 2: Solubilization of Zn reference compounds during the sequential extractions.

We first observe that different Zn species have varied behaviours for each step. $ZnCl_2$ and $ZnSO_4$ which are the compounds with the highest solubility product (Ks: 10^{-7} and $10^{-3.5}$ at 25°C), are readily soluble in water (S1). Specificity of the fourth step (S4) is also correct because ZnS is mainly dissolved in this extraction (Ks_{ZnS}: 10^{-25} at 25°C). However, the second step (S2) dissolves ZnO in the same time than $ZnCO_3$ (Ks_{ZnO}: $10^{-11.2}$; Ks_{ZnCO3}: 10^{-11} at 25°C). This observation shows that there is a lack of specificity for this step (S2) on Zn phase. These results show that this protocol on Zn reference compounds is necessary to interpret results obtained on dust.

Figure 3 presents the distribution in the five fractions of Zn for UF and F BOF samples and the Zn solubilization after HCl washing of UF BOF particles.



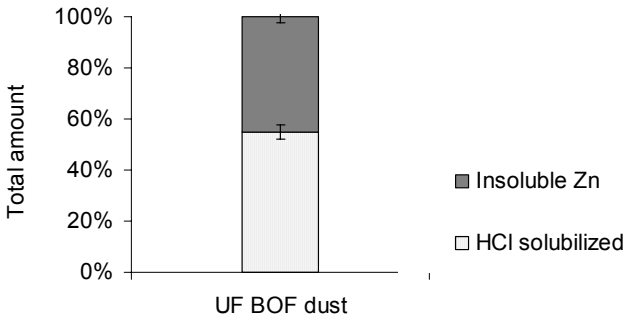


Figure 3- a) Chemical distribution of Zn in the five fractions of sequential extractions for UF BOF and F BOF; b) Zn solubilization after HCl washing of UF BOF sample

In the UF BOF sample, 40 % of Zn is released with the second extraction step (see Table 1) while 12 % are dissolved with the third one and 43% with the final step. The amount of Zn in the other fractions is low. Washing by HCl dissolved about 55% of the total Zn amount.

Zn contained in the F BOF dust is more soluble than in the UF BOF since 60 % are dissolved with the second fraction (Zn carbonates and Zn Oxides) whereas 32% are dissolved with the last step. The amount of Zn in the other fractions is negligible.

3.5 Zn K edge EXAFS results

Zn-K edge EXAFS spectra of the reference compounds ($ZnCO_3$, $ZnSiO_4$, $ZnFe_2O_4$, ZnO, $ZnSO_4.H_2O$, CSH Zn (Ca-Zn silicate hydrate) *(44)*, $Zn(OH)_2$, $CaZn_2(OH).{}_2H_2O$ were compared to the UF BOF and HCl-washed UF BOF samples (Figure 4).

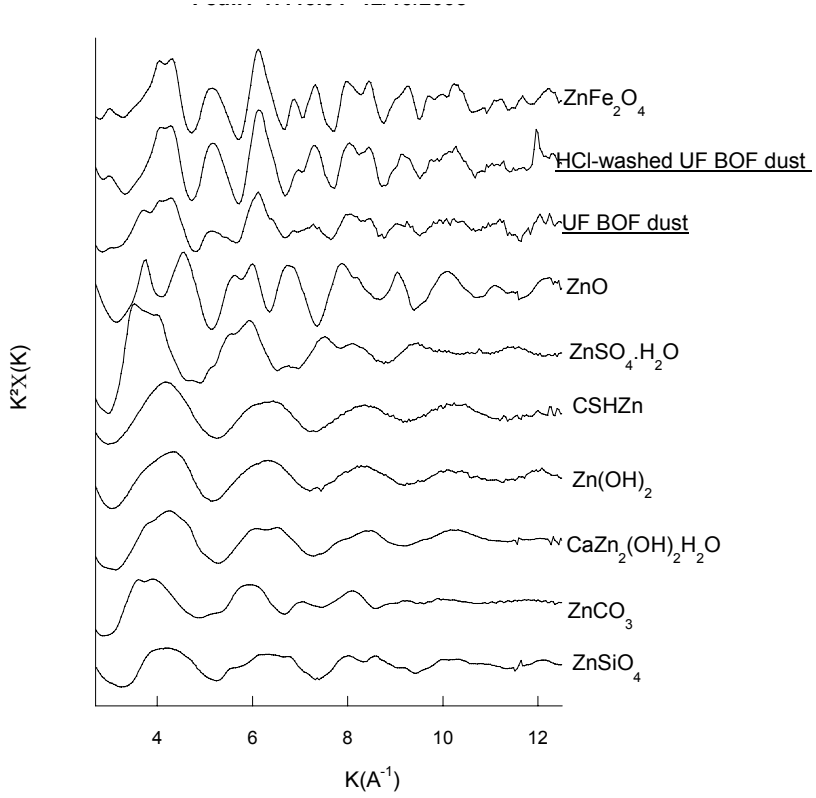


Figure 4: Raw K² χ(K) EXAFS data for the Zn reference minerals and for the UF BOF sample and HCl-washed UF BOF sample.

The EXAFS signal is a weighted average from the contribution of all metals species present in the sample. Spectra of the bulk and HCl washed dust are clearly different (Figure 4). Indeed, the HCl-washed UF BOF sample spectrum is similar to $ZnFe_2O_4$ in terms of amplitude and frequency. The signal of the bulk sample has not similarity with any of reference compounds, thus suggesting a mixture of several Zn species.

Manceau et al., *(41)* showed that major species having a part in the EXAFS spectra can be retrieved from a linear combination procedure of a known mixture of reference compounds.
In this study, linear combinations were performed using the contribution of 2 or 3 individual compounds from our database (Figure 5).

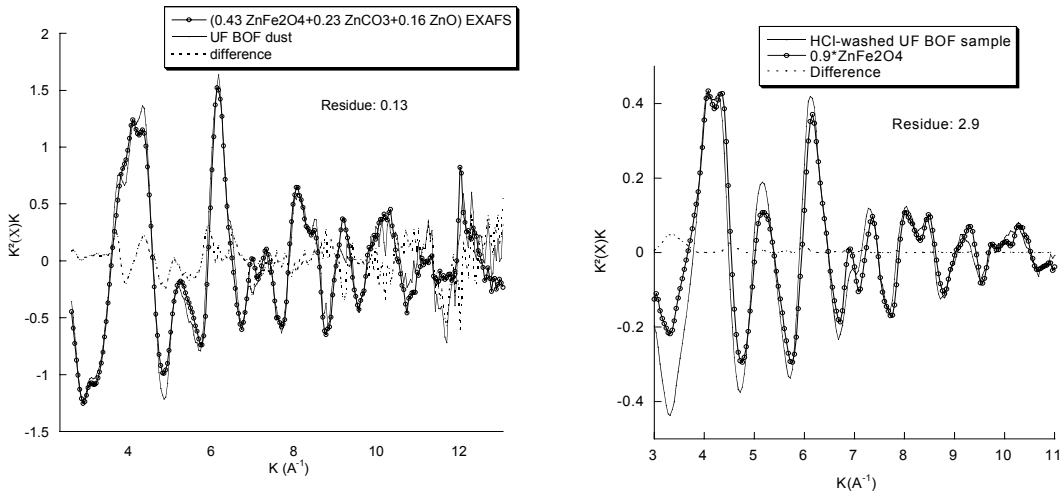


Figure 5: a) Zn-edge EXAFS of the UF BOF dust sample and calculated spectrum consisting of $0.46\times ZnFe_2O_4+0.23\times ZnCO_3+0.16\times ZnO$; b) Zn-edge EXAFS of the HCl-washed UF BOF sample and calculated spectrum consisting of $0.9\times ZnFe_2O_4$.

The best fit (residue 0.13) of the UF BOF dust spectrum was obtained with a combination of 3 reference compounds of 46 % of $ZnFe_2O_4$, 23 % of $ZnCO_3$ and 16 % of ZnO.

In case of HCl-washed UF BOF dust, best fit was obtained with 90% of $ZnFe_2O_4$. Adding other Zn phases did not improve the fit. This suggests that the main Zn phase contained in the HCl-washed UF BOF dust is $ZnFe_2O_4$.

Although linear combination is a mathematical procedure which is a good method to calculate spectra, the linear combination with more than 3 components is generally not justified, especially for minor components *(43,45)*, that explains we did not add more phases in our combination and that the sum of compounds is 85% instead of 100%.

4. Discussion

Particle characterization

Mineralogical species and BOF dust are mainly Fe oxides (magnetite and hematite) but calcite and graphite are also abundant. Iron ores used in the steel making process, is mainly composed of iron oxides such as magnetite and hematite *(1,2,18)*. Several processes have been proposed to explain Fe presence in dust *(46)*: (i) the evaporation of Fe due to the impact of the oxygen blowing; (ii) the evaporation of Fe accelerated by oxidation close to the metal surface.

SEM-EDX detected spherical particles mainly composed of Fe which is characteristic of high temperature processes such as BOF. Majority of the particles in F BOF is smaller than 5 µm which is in agreement with earlier reports *(47)* showing that the majority of Fe spherules from BOF emission are smaller than 3µm. Composition analysis of these spherules showed that they are mainly composed of Fe or Fe/Ca mixture as reported previously *(1,47)*.

Metals like Zn, Cd, Mn and Pb mainly come from scrap recycled in the steel manufacturing. Zn, Mg, Pb are largely concentrated in F BOF sample showing that they are associated with the finer particles which are not retained by the bag house. However, although these elements are concentrated in the dust after filtration, their proportion in term of mass is largely decreased with the filter as 73% of Zn and Pb are retained. This proportion shows the influence of the granulometry and the ability of fine particle to get through the filter.

Zn speciation

The fitting of EXAFS spectrum with linear combination of the HCl-washed UF BOF dust suggests that the majority of insoluble fraction (i.e. about 45% of total Zn) corresponds to the franklinite ($ZnFe_2O_4$). Van Herk et al., *(35)* showed that after a HCl washing, franklinite is not dissolved contrary to ZnO. Franklinite has a normal spinel structure with Zn in tetrahedral coordination. Zn is incorporated in the franklinite ($ZnFe_2O_4$)-magnetite (Fe_3O_4) (observed by XRD) solid solution with a range composition of $Zn_{x\leq1}Fe_{3-x}O_4$. It is not surprising to find franklinite in this type of process because this compound is formed at high temperature ranging from 800 to 1300°C in an oxidizing atmosphere *(23)* and has been found in other industrial process like Zn smelters *(26)*.

The mineralogical composition of steel plant emissions is dominated by Fe species associated with cations *(48)*. Kelebek et al., *(3)* showed that the main crystalline phase present in BOF sludge are hematite (Fe_2O_3), Fe oxide (FeO), magnetite (Fe_3O_4) and Zn ferrite ($ZnFe_2O_4$), i.e. the same phases also found in our BOF dust. Since Fe oxides have varied solubility degrees, they may control the availability of toxic substances like heavy metals in the environment.

In UF BOF dust, sequential extractions show that 42% of total amount Zn is associated with the least soluble phase which is in accordance with the proportion (i.e. 46%) of $ZnFe_2O_4$ found with the linear combination. Two other major Zn bearing phases were determined in the UF BOF dust: $ZnCO_3$ (23%) and ZnO (16%). As $ZnCO_3$ and ZnO are dissolved by the same step (S2) (that represents 40% of total Zn), we are not able to distinguish the both phases by extraction procedure. This proportion fully corresponds to that determined by linear combination procedure in UF BOF dust, since the proportions of ZnO and ZnCO3 sum up to 39% (versus 40 % determined by the extractions).

Thanks to the optimization of extraction conditions before their application on Zn reference compounds, results of the sequential extractions protocol and linear combinations procedure are in remarkable agreement. This point marks the efficiency and the relevance of the extractions protocol that is largely discussed. Indeed, if the protocol is beforehand tested and optimized, it is an excellent method to approach behavior of elements and their speciation.

Sequential extractions show that the distribution of Zn in the F BOF dust is similar to the one found for the UF BOF dust. That suggests that the same Zn species are present in slightly proportions before and after filtration. F BOF dust presents a higher content of easily soluble Zn species released with the second step in sequential extractions. This increase of soluble phases in emitted dust can have an impact for environment and human health. Indeed, solubility of Zn is an important factor in its toxicity *(20)* and such phases can be released in acid soils for example. However, to check their sanitary impact and to predict if these particles may lead a potential toxicity due to the metal speciation, a toxicological study is in progress.

1.9 Conclusion sur la spéciation du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières du convertisseur à oxygène

L'étude menée sur les poussières prélevées avant et après filtration (UF BOF et F BOF) a permis de caractériser ces poussières et de déterminer ou d'approcher la spéciation du Cd, du Zn et du Pb. Ainsi, il a été montré que :

- Les poussières sont très riches en Fe, mais aussi en Mn et en Zn, dû à la composition des ferrailles introduite dans le procédé.
- Le **Cd** présente deux types de spéciation dans les UF BOF: l'une facilement mise en solution tendant a être **une forme de carbonate**, et l'autre où le Cd est **chimisorbé sur un oxyde de Fe de type hématite** ce qui lui confère une très faible solubilité. Dans les poussières filtrées (F BOF) la spéciation du Cd ne semble la même, si ce n'est que la proportion de phase soluble ($CdCO_3$) est plus importante (40% dans UF BOF vs 70% dans F BOF) ce qui suggère qu'une partie du Cd associé aux oxydes de Fe a été retenue par le filtre à manche, au profit de phase plus solubles porteuses du Cd (telles que les carbonates).
- La spéciation du Zn a été clairement déterminée dans les UF BOF où il est principalement sous forme de **$ZnFe_2O_4$, ZnO et $ZnCO_3$**. On ne constate pas de variation de solubilité notable dans les poussières F BOF (excepté une faible

diminution du Zn libéré avec la fraction 3), ce qui suggère que les phases porteuses du Zn sont sensiblement les mêmes que dans les poussières UF BOF.

- Enfin on a montré que dans les poussières UF BOF, Pb est principalement **chimisorbé sur un oxyde de Fe de type hématite**. En revanche, après filtration, la proportion de cette phase diminue au profit de phase plus soluble. Néanmoins, cette dernière n'a pas été étudiée.

Ainsi, la spéciation du Cd, du Zn et du Pb a été identifiée dans les poussières UF BOF. Les poussières filtrées F BOF ont été moins étudiées (faute de quantité de poussières) mais les phases porteuses de ces métaux sont, de façon générale, très proches voire identiques. La solubilité de ces métaux étant de façon générale assez importante (environ 70% libérés avec la fraction 2), elle peut entraîner une certaine toxicité *(13,20,21)* et il serait intéressant d'étudier l'impact sanitaire de ces émissions. Le Tableau V-11 suivant récapitule les spéciations envisagées ou déterminées pour les métaux étudiés avant et après filtration.

Tableau V-11 : Récapitulatif des formes chimiques du Cd, Zn et Pb dans les poussières UF BOF et F BOF. Les signes – et + correspondent à l'abondance relative de ces composés dans les poussières : ++ : composé très abondant, +: composé abondant, +/-phase observée en quantité moindre, ? Phase suspectée.

	UF BOF	**F BOF**
Spéciation du Cd	$CdCO_3$ + Cd-hématite +	$CdCO_3$ + Cd-hématite +/-
Spéciation du Zn	$ZnFe_2O_4$ + $ZnCO_3$ +/- ZnO+/-	$ZnFe_2O_4$ +/- $ZnCO_3$ + ZnO +
Spéciation du Pb	Pb-hématite ++	$PbCO_3$? $PbSO_4$? Autre phase soluble ? Pb-hématite +/-

2 Etude des émissions de l'aciérie électrique

Comme il est décrit dans le chapitre 2, une aciérie électrique a été étudiée. Cette unité produit des aciers inox et est équipée d'un filtre à manche comme système de dépoussiérage.

Rappelons les différents types d'échantillons étudiés et les abréviations données pour plus de clarté (Tableau V-12).

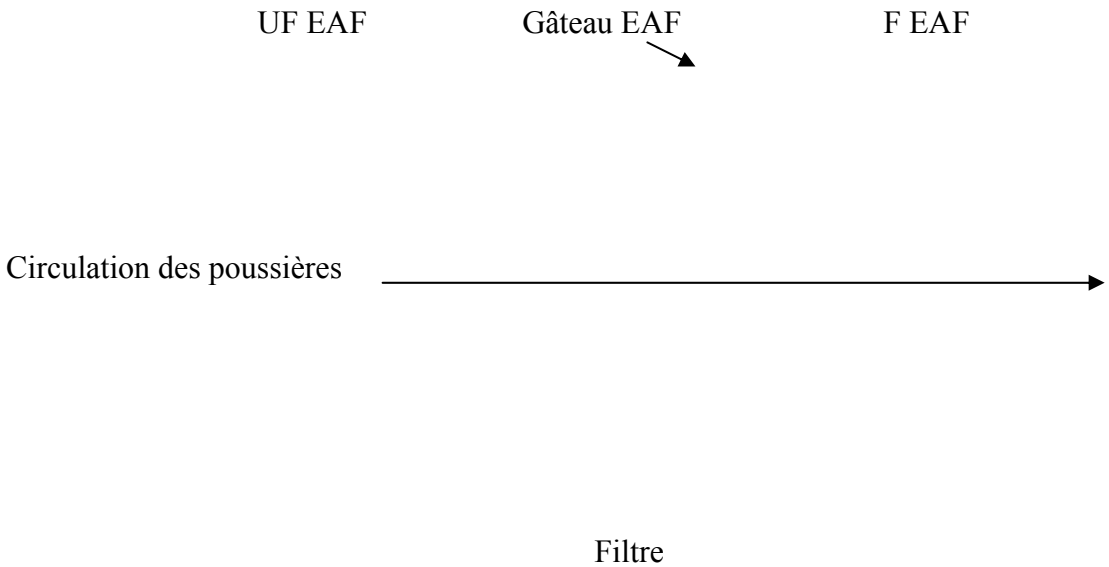


Tableau V-12 : Récapitulatif des échantillons prélevés sur les deux unités d'aciérie électrique

Nature de l'échantillon	Abréviation
Poussières Avant filtre	UF EAF
Poussières issues du Gâteau du filtre	Gâteau EAF
Poussières Après filtre	F EAF

2.1 Minéralogie des particules

La minéralogie des poussières a été déterminée par DRX effectuée au CEREGE sur les différents échantillons de l'aciérie électrique. Le tableau suivant présente les phases minéralogiques détectées dans chaque type de poussières.

Tableau V-13 : Composition minéralogique des poussières prélevées sur les sites A et B.

Echantillons	Sylvite (KCl)	Zincite (ZnO)	Fe-Zn oxyde	Hématite (Fe_2O_3)	Graphite (C)
UF EAF	x	x	x	x	x
Gâteau EAF	x	x	x	x	x
F EAF	x	x	x	x	

Tous les prélèvements, quelle que soit la place du prélèvement, contiennent de la zincite (ZnO). Ils contiennent également de la sylvite (KCl), de l'hématite (Fe_2O_3) et du graphite (C). Seul les poussières après filtration ne contiennent pas de graphite. Tous les prélèvements contiennent également un oxyde de Fe-Zn dont on peut penser qu'il s'agit de franklinite ou d'une autre phase contenant du Fe et du Zn. Néanmoins, comme il est expliqué plus haut, la DRX ne permet pas de distinguer clairement ces phases.

2.2 Granulométrie

Une analyse granulométrique (répartition volumique) a été réalisée sur les poussières avant filtration (UF EAF) et après filtration (F EAF) (Figure V-15).

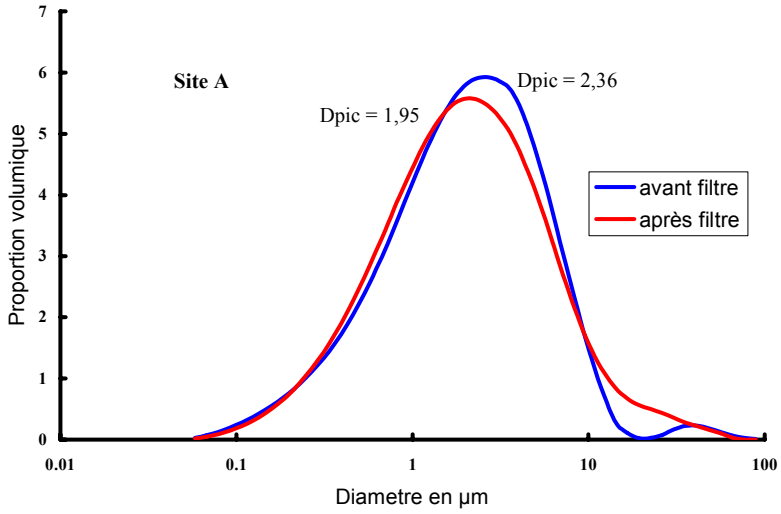


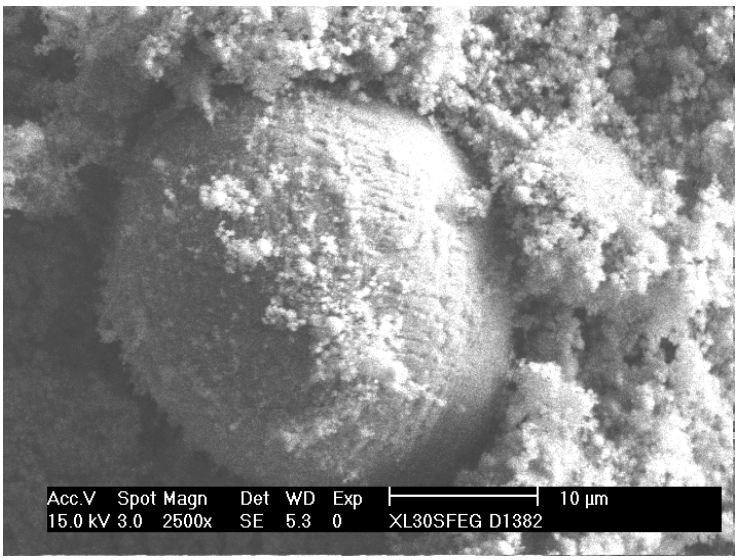
Figure V-15 : Répartition granulométrique pour les poussières avant et après filtration.

Les poussières d'aciérie électrique sont fines puisque le maximum de concentration ainsi que le diamètre aérodynamique moyen sont voisins de 2 µm pour les deux courbes avec

cependant un léger décalage vers les grosses particules pour le prélèvement amont. Ainsi, on assiste à une faible décroissance de la granulométrie des particules lors de leur passage au travers du filtre à manche. Cette diminution granulométrique montre l'efficacité du filtre à manche qui retient les plus grosses particules.

2.3 Analyse MEB-EDS

L'ensemble des prélèvements observés montre des particules de forme sphérique riches en Fe, contenant du Zn en concentration variable, avec un diamètre moyen inférieur à 2µm. De plus grosses particules ont aussi été observées, mais elles sont formées essentiellement de petits agglomérats de particules très fines *(22)*. Seuls les prélèvements avant le filtre à manche montrent des particules sphériques supérieures à 10 µm mais en quantité très faible (Figure V-16).



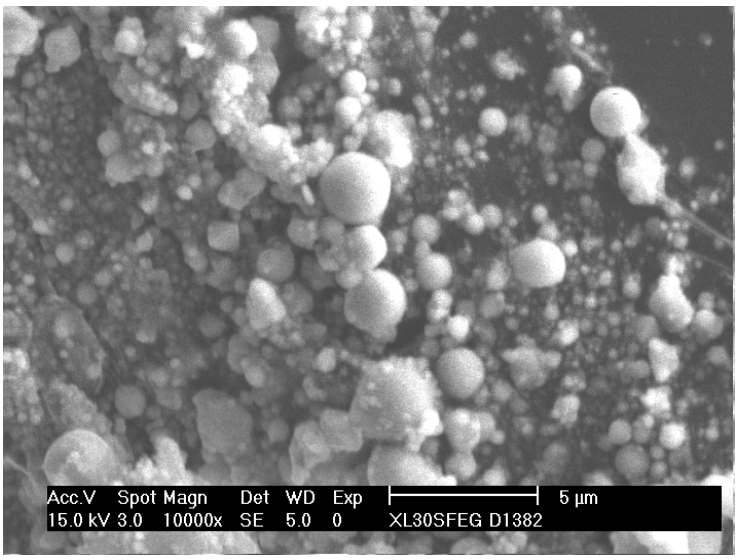


Figure V-16 : Photos MEB des poussières avant filtre UF EAF (en haut) et après filtre F EAF(en bas).

2.4 Analyse élémentaire

2.4.1 Par minéralisation

Par manque de matière, le protocole de minéralisation n'a pu être effectué sur tous les types de poussières. Le tableau suivant présente les poussières qui ont fait l'objet de ces analyses (Tableau V-14).

Tableau V-14 : Types de poussières pour l'analyse élémentaire par minéralisation

Site A
UF EAF
Gâteau EAF

L'attaque chimique a été réalisée par le même protocole que pour les analyses précédentes (HCl+ HNO_3+ HF). Les résultats figurent ci-après (Tableau V-15):

Tableau V-15 : Concentration (%) en éléments pour les poussières avant filtres (A AF) et du gâteau (A Gâteau) du site A et pour les poussières du gâteau (B Gâteau) du site B.

Echantillons	**K**	**Mg**	**Ca**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Pb**
UF EAF	5.2	1.3	<LD	<LD	2.0	1.2	15.5	1.4	0.2	30.8	0.3	3.8
Gâteau EAF	3.1	0.3	4.2	<LD	2.2	1.1	20.3	0.7	0.2	26.0	0.1	2.1

Les poussières avant filtre et du gâteau présentent des concentrations en éléments relativement proches. Fe et Zn sont largement prépondérants *(22,49)*.

2.4.2 Par micro fluorescence X

Pour les prélèvements après filtre uniquement, pour lesquels les quantités de matières étaient trop faibles pour quantifier les métaux par une analyse chimique, une analyse en micro-fluorescence X a permis de faire une analyse semi quantitative des éléments majeurs présents (Tableau V-16). L'analyse a été réalisée avec un faisceau d'électrons de 100 µm sur une large zone afin d'avoir une composition moyenne des poussières. Le tableau suivant présente les résultats obtenus par micro fluorescence X pour les poussières F EAF et reprend les valeurs obtenues par minéralisation pour les poussières avant filtration (UF EAF) et du gâteau (gâteau EAF) (Tableau V-16) pour une comparaison plus aisée.

Tableau V-16 : Teneur en éléments dans les poussières avant filtration (UF EAF), du gâteau (gâteau EAF) et après filtration (F EAF).

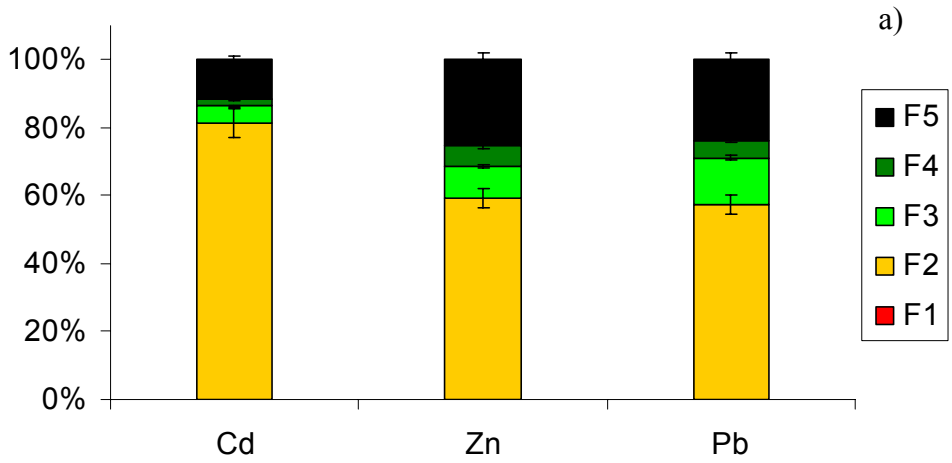
Eléments	UF EAF	Gâteau EAF	F EAF
Fe	15%	20%	27%
Zn	31%	26%	28%
Cr	2%	2%	8%
Mn	1%	1%	2%
Ni	1%	0.5%	1%
Ca	<LD	4%	7%

Les poussières filtrées présentent une hausse de concentration en Ca, Cr, et Fe. Les techniques d'analyse des concentrations étant différentes, nous ne pouvons discuter les faibles variations de teneurs du Mn, du Ni et du Zn. Bien que nous n'ayons pas de données sur les quantités de poussières avant et après la filtration, on peut supposer que grâce au filtre à manche, la quantité absolue de poussières après filtration a diminué, de même que pour les éléments qu'elles contiennent. Ainsi, l'augmentation de la concentration en Ca, Cr, et Fe dans les poussières F EAF n'indique pas forcément une augmentation en masse par rapport aux poussières UF EAF.

Le Fe et le Zn constituent encore après filtration les deux métaux les plus abondants *(22,49,50)*. Les concentrations sont proches de celles trouvées par Bruckard et al., (2005) *(22)* pour le Fe (27.1%), le Zn (23.1%). Néanmoins, bien que le Fe domine toujours la composition des poussières, la concentration en Zn, elle, peut varier de 7 à 40% selon la proportion de ferrailles galvanisée utilisées dans le procédé *(50)*.

2.5 Solubilité du Cd, du Zn et du Pb selon les extractions séquentielles

Les expériences ont été réalisées sur des masses de poussières comprises entre 6 et 50 mg selon la masse de poussières disponible. Trois répliques de chaque échantillon ont été effectuées excepté pour les poussières après filtre du fait de leur trop petite quantité. Les taux de recouvrement (somme des 5 fractions/attaque totale) pour les métaux analysés lors des extractions séquentielles varient ente 75 et 120%. Les recouvrements les moins bons ont été obtenus pour les échantillons de plus petite masse, et peuvent donc s'expliquer par un manque d'hétérogénéité des poussières ou par une perte de matière en raison de la délicate manipulation des petites quantités. Concernant les poussières après filtres qui n'ont pu être minéralisées (du fait de leur trop petite quantité), les proportions des métaux dans les différentes fractions des extractions séquentielles ont été recalculées par rapport à la somme des cinq fractions en supposant que les taux de recouvrement sont de 100%.



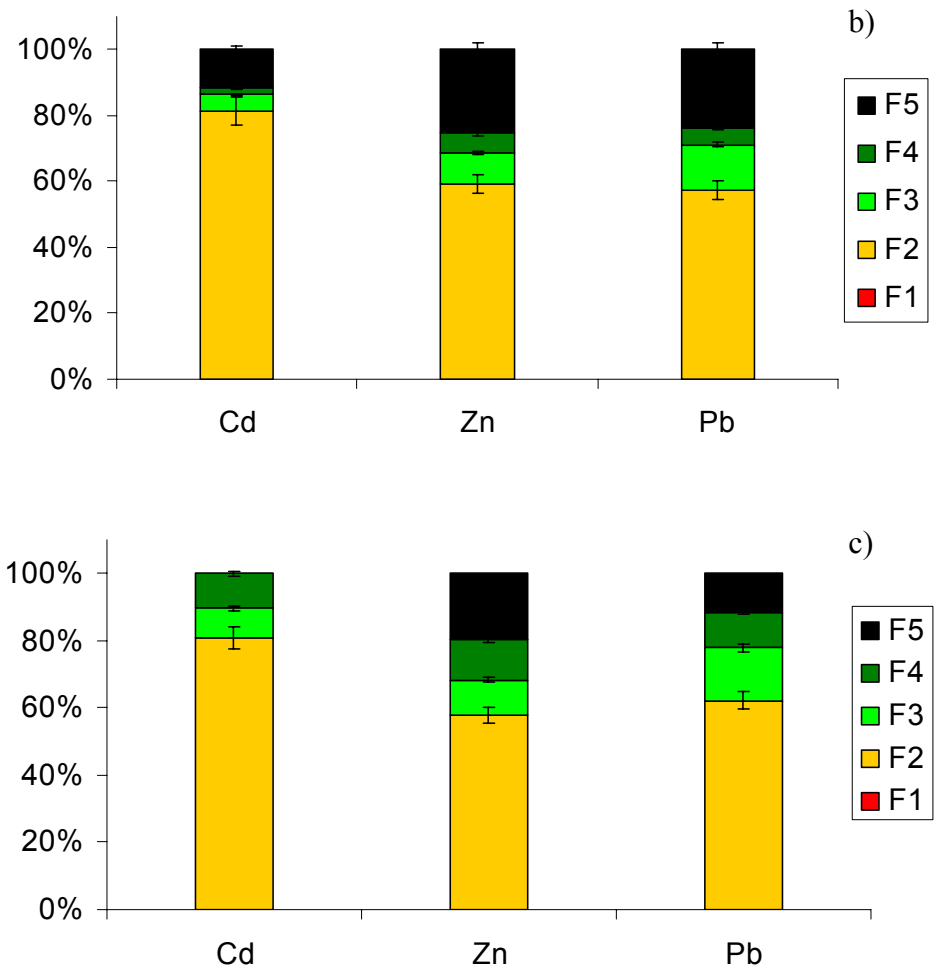


Figure V-17 : Répartition du Cd, Zn et Pb selon les différentes fractions des extractions séquentielles pour les poussières UF EAF (a), Gâteau EAF (b) et F EAF (c).

Pour les trois types de prélèvements, le Cd, le Zn et le Pb sont essentiellement libérés avec la fraction 2 (F2) (caractéristique des carbonates).

⇒ **Cd** est essentiellement extrait avec la fraction 2 (F2) à 80% dans les trois types de poussières suggérant la présence de phase carbonatée. Toutefois, une étude a détecté la présence de $3CdSO_4.2H_2O$ dans des poussières d'aciérie électrique *(24)*. Cette phase plutôt complexe est moins soluble que le $CdSO_4$ simple ($Ks_{CdSO4}=10^{-1}$) contre $Ks_{3CdSO4.2H2O}=10^{-6.7}$), ce qui peut expliquer, si la spéciation est la même, que le Cd soit extrait avec la seconde fraction et non avec la première puisque la constante de solubilité du $3CdSO_4.2H_2O$ avoisine celle du $CdCO_3$ ($Ks=10^{-7.3}$). Environ 15% du Cd sont extraits avec la fraction 5 (F5) dans les poussières non filtrées (UF EAF) et dans le gâteau (Gâteau EAF) indiquant qu'il est associé à une phase très peu soluble de type oxyde de Fe par exemple. Ce type de phase n'est pas présent dans les poussières

filtrées (F EAF) puisque aucune part du Cd n'est solubilisée par cette attaque. Cette différence de comportement entre les poussières filtrées et non filtrées indique que le filtre à manche a retenu les particules contenant les phases cadmiées les moins solubles. Ce point est confirmé par le fait qu'on les retrouve dans le gâteau. Nous avons réalisé parallèlement une étude sur des poussières F EAF d'une autre aciérie électrique produisant des aciers spéciaux et possédant un système de filtration identique. Les résultats des extractions séquentielles ont montré que dans ces poussières, Cd est principalement extrait avec la dernière fraction (F5) (75%) alors que la part libéré avec la fraction 2 (F2) représente moins de 10% du Cd total. Ce résultat indique une spéciation différente pour Cd entre les poussières F EAF issues des deux aciéries électriques. Cette différence peut être due soit à une différence de procédés nécessaire à la fabrication d'aciers spéciaux (température, condition redox…), soit à une variations de la composition des ferrailles introduites.

⇒ **Pb** est majoritairement extrait avec la fraction 2 (F2), quelle que soit le lieu de prélèvement des poussières, mais une part non négligeable est aussi extraite avec la fraction 3 (F3) (18%) caractéristique des oxydes. Une distribution similaire du Pb dans des poussières d'aciérie électrique a été observée par Laforest et al ., (2005) *(51)* où la majorité du Pb contenu dans les poussières après filtration est extraite avec la fraction 2 (F2 : solution d'acide acétique-acétate de sodium). Toutefois, ils considèrent que cette fraction solubilise aussi les hydroxydes en plus des carbonates, suggérant que le Pb peut aussi être présent sous la forme $Pb(OH)_2$. D'autres auteurs ont mis en évidence la présence d'oxyde de Pb (PbO) qui peut concorder avec nos résultats *(24,50,51)*. Afin de déterminer clairement la spéciation du Pb dans les poussières que nous avons étudiées, une analyse XAS serait nécessaire.

⇒ Enfin, **Zn** présente un comportement similaire à celui du Pb et varie peu entre les différents types de poussières de l'aciérie électrique. D'après les résultats de la DRX, le Zn est présent sous forme de zincite (ZnO) et associé à un oxyde de Fe. Les résultats des extractions séquentielles montrent peu de variations entre les poussières UF EAF et les poussières F EAF, puisque entre 20 et 30 % sont extraits avec la fraction 5 (F5) et que 60% sont solubilisés par la fraction 2 (F2). La proportion restante est solubilisée principalement avec la fraction 3 (F3). En corrélant ces résultats à ceux de la DRX, on peut envisager que la proportion de Zn libéré avec la fraction 2 (F2) correspond au ZnO (la zincite est solubilisée par la fraction 2 : Cf. chapitre 3) et que la part libérée avec la fraction 5 correspond à l'oxyde Fe-Zn. Cette

hypothèse paraît cohérente aux vues des études montrant que la zincite et la franklinite représente les deux principales phases porteuses du Zn *(22)*. La proportion du Zn extrait avec la fraction 3 suppose la présence de phases Fe-Zn mal cristallisées.

2.6 Conclusion

Fe et Zn sont les deux principaux éléments, quels que soit les lieux de prélèvement, représentant près de 50% de la masse de poussières.

Les résultats obtenus par les extractions séquentielles montrent des solubilités plutôt élevées pour Cd, Zn et Pb dans les poussières filtrées (F EAF). Leur comportement au regard des différentes attaques varie peu d'un type de poussières à un autre. Hormis Zn présent en quantité suffisante pour que ses phases soient détectées à la DRX, et dont les phases majeures ont été identifiées (ZnO et probablement $ZnFe_2O_4$) en accord avec les résultats des extractions séquentielles, nous n'avons pas pu déterminer précisément la spéciation du Pb et du Cd. En effet, la seule technique des extractions séquentielles suggère trop d'incertitudes pour conclure sur les phases porteuses de ces métaux. Ainsi, la forte solubilité du Cd pourrait indiquer qu'il se trouve associé à un sel ou un carbonate comme le laissent pressentir les tests effectués sur les composés de référence. Cette hypothèse est appuyée par une étude montrant que le Cd est associé à un sulfate complexe ($CdSO_4.2H_2O$) *(24)* dont le produit de solubilité est proche de celui du $CdCO_3$, ce qui pourrait expliquer l'extraction du Cd par la fraction 2 (F2). La solubilité du Pb extrait lui aussi majoritairement avec la fraction 2 (F2) peut suggérer la présence de $PbCO_3$ ou de $Pb(OH)_2$ *(51)*. Environ 15% du Pb sont extraits avec la fraction 3 indiquant la présence de PbO observé par ailleurs *(50,51)*.

D'autres métaux ont été étudié dans le cadre de cette étude tels que le Cu, le Ni, le Mn, le V ou le Cr (Annexe E). Hormis le Cu présentant une solubilité importante (libéré majoritairement avec la fraction 2), ces métaux sont essentiellement libérés par les fractions 4 et 5 (sulfures et phases très peu solubles) indiquant qu'ils sont associés à des phases plutôt réfractaires du type $MnFe_2O_4$; Mn_3O_4 ;. NiS_2 ; Ni_7S_6 ; MnS ou MnS_2 ; V_2O_5 ; Cr_2O_3 *(22)*. Néanmoins, afin d'approfondir et de conclure sur la spéciation des métaux dans les émissions d'aciérie électrique, une étude XAS serait nécessaire.

Le Tableau V-17 récapitule les différentes formes chimiques des métaux suggérées dans les émissions avant filtre et après filtre de l'aciérie électrique.

Tableau V-17 : Récapitulatif des phases porteuses du Cd, du Zn et du Pb envisagées pour les poussières générées par l'aciérie électrique. ? indique que la présence de ces composés n'a pas été observée, mais est supposée.

	UF EAF	Gâteau EAF	F EAF
Spéciation du Cd	$3CdSO_4.2H_2O$? Autres phases ?	$3CdSO_4.2H_2O$? Autres phases ?	$3CdSO_4.2H_2O$? Autres phases ?
Spéciation du Zn	$ZnFe_2O_4$ ZnO Autres ?	$ZnFe_2O_4$ ZnO Autres ?	$ZnFe_2O_4$ ZnO Autres ?
Spéciation du Pb	$PbCO_3/PbSO_4$? PbO ? $Pb(OH)_2$? Autres phases ?	$PbCO_3/PbSO_4$? PbO ? $Pb(OH)_2$? Autres phases ?	$PbCO_3/PbSO_4$? PbO ? $Pb(OH)_2$? Autres phases ?

3 Comparaison des émissions issues des aciéries des deux filières sidérurgiques

A titre comparatif, nous avons réalisé un tableau récapitulatif (Tableau V-18) des différentes spéciations du Cd, Zn et Pb dans les émissions filtrées de l'aciérie à oxygène et de l'aciérie électrique.

Tableau V-18 : Comparaison des émissions après filtration de l'aciérie électrique et de l'aciérie à oxygène.

	Aciérie (filière intégrée : oxygène)	Aciérie (filière électrique)
Métaux prépondérants	Fe (50%), Mn (1.2%), Zn (≈1%)	Fe (30%), Zn (30%)
Spéciation du Cd	$CdCO_3$; Cd-hématite	$3CdSO_4.2H_2O$?, ($CdCO_3$?), Cd-oxydes de Fe ? autres ?
Spéciation du Zn	$ZnFe_2O_4$, ZnO, $ZnCO_3$	ZnO, $ZnFe_2O_4$,
Spéciation du Pb	Pb-Hématite, $PbCO_3$? $PbSO_4$? autres phases solubles ?	$Pb(OH)_2$?, $PbSO_4$ ou $PbCO_3$?, (PbO) ?, Pb-oxyde de Fe ? autres ?

L'utilisation de ferrailles dans le procédé de fabrication de l'acier est largement responsable de la présence du Zn dans les émissions atmosphériques. En effet, les ferrailles galvanisées (riches en Zn) sont de loin celles de meilleure qualité pour la fabrication de l'acier *(52)* et sont largement utilisées dans les aciérie électrique. Cette forte utilisation se répercute sur la composition des émissions atmosphériques qui sont alors très enrichies en Zn.

Sa spéciation varie peu d'une filière à l'autre (intégrée vs. électrique) puisque l'on retrouve la présence de ZnO et de $ZnFe_2O_4$ dans les deux types de poussières. Seul le $ZnCO_3$ est présent dans l'aciérie à oxygène et est probablement dû à la présence de calcite ($CaCO_3$) introduite dans le procédé qui peut se combiner avec Zn. La solubilité du Zn est multiple étant donné la variété des phases porteuses du Zn dans chaque filière. Les espèces zincifères les plus solubles (extrait dans l'acétate de sodium et l'acide acétique à pH 6) correspondent au $ZnCO_3$ et/ou au ZnO. On ne note pas de présence de sels de Zn dans ce type d'émissions.

Cd présente un comportement au regard des extractions séquentielles proche dans les deux types d'émissions (aciérie intégrée et électrique). En effet, il est essentiellement solubilisé en présence d'acétate de sodium et d'acide acétique à pH 6, mais aussi (en moindre proportion) en conditions très agressives (pH 1). Le Cd est donc dans les deux cas associé à deux types de composés de solubilité différente. Dans le cas de l'aciérie à oxygène, il s'agit du $CdCO_3$ et du Cd chimisorbé sur un oxyde Fe. N'ayant pas approfondi l'étude sur les poussières d'aciérie électrique, nous ne pouvons émettre que des hypothèses sur la spéciation du Cd, suggérant qu'il est aussi associé à un carbonate et/ou un sulfate complexe *(24)* et à une phase plus réfractaire comme un oxyde de Fe (Hématite…).

Enfin, de la même façon que les deux autres métaux, le Pb présente une répartition selon les différentes attaques des extractions séquentielles proches dans les poussières d'émission filtrées d'un type d'aciérie à l'autre. En effet, la majorité est extraite avec la fraction 2 (F2) suggérant la présence de carbonate ($PbCO_3$), de sulfate de Pb ($PbSO_4$) ou d'une autre phase soluble non identifiée. On note d'autre part que la fraction 3 (F3) (solubilisant PbO) extrait entre 10 et 15 % du Pb et que la fraction 5 (F5) extrait entre 10 et 25% du Pb (respectivement dans les poussières F BOF et F EAF). Le Pb est donc associé avec différents types de phases de solubilité différentes qui semblent proches d'un type d'aciérie à l'autre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) **Machemer, S.,** Characterization of Aiborne and Bulk Particulate from Iron and Steel Manufacturing Facilities. *Environ Sci Technol* **2004**, *38*, 381-389.

(2) **Konarski, P.; Iwanejko, I.; Mierzejewska, A.; Diduszko, R.,** Morphology of working environment microparticles. *Vacuum* **2001**, *63*, 679-683.

(3) **Kelebek, S.; Yoruk, S.; Davis, B.,** Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching. *Minerals Engineering* **2004**, *17*, 285-291.

(4) **Spadini, L.; Manceau, A.; Schindler, P. W.; Charlet, L.,** Structure and stability of Cd^{2+} surface complexes on ferric oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, *168*, 73-86.

(5) **Randall, S. R.; Sherman, D. M.; Ragnarsdottir, K. V.; Collins, C. R.,** The mechanism of cadmium surfae complexation on ion oxihydroxide minerals. *Geochemica et Cosmochimica Acta* **1999**, *63*, 2971-2987.

(6) **Gomez Ariza, J. L.; Giraldez, I.; Sanchez-Rodas, D.; Morales, E.,** Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility charachterization using model phases. *Talanta* **2000**, *52*, 545-554.

(7) **Xiao-Quan, S.; Bin, C.,** Trace Metal Redistribution during Extraction of Model Soils by Acetic Acid/sodium Acetate. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3562-3568.

(8) **Bargar, J. R.; Brown, J., G. E.; Parks, G. A.,** Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: I. XAFS and bond-valence determination of mononuclear and polynuclear Pb(II) sorption products on aluminum oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, 2617-2637.

(9) **Xia, K.; Bleam, W. F.; Helmke, P. A.,** Studies of the nature of Cu^{2+} and Pb^{2+} binding sites in soil humic substances using X-Ray absorption spectroscopy. *Geochemica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, 2211-2221.

(10) **Benard, A.** "Le plomb et le chrome dans les ciments: spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation.," Aix-Marseille III, 2003

(11) **Gavett, S. H.; Madison, S. L.; Dreher, K. L.; Winsett, D. W.; McGee, J.; Costa, D. L.,** Metal and sulfate composition of residual Oil fly ashes determines airways hyperreactivity and lung injury in rats. *Environmental Research* **1997**, *72*, 162-172.

(12) **Fernandez Alvarez, F.; Ternero Rodriguez, M.; Fernandez Espinosa, A. J.; Gutierrez Daban, A.,** Physical speciation of arsenic, mercury, lead, cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *In Press, Corrected Proof.*

(13) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Hedgecock, C.; Vincent, R.,** Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicol Appl Pharmacol.* **2000**, *166:111 –9*.

(14) **Hayes, R. B.,** The carcinogenicity of metals on humans. *cancer causes and control* **1997**, *8*, 371-385.

(15) **Baize, D.,** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris, 1997.

(16) **Fernandez, A. J.; Ternero, M.; Barragan, F. J.; Jimenez, J. C.,** An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere - Global Change Science* **2000**, *2*, 123-136.

(17) **Oravisjarvi, K.; Timonen, K. L.; Wiikinkoski, T.; Ruuskanen, A. R.; Heinanen, K.; Ruuskanen, J.,** Source contributions to PM2.5 particles in the urban air of a town situated close to a steel works. *Atmospheric Environment* **2003**, *37*, 1013-1022.

(18) **Xie, R. K.; Seip, H. M.; Leinum, J. R.; Winje, T.; Xiao, J. S.,** Chemical characterization of individual particles (PM10) from ambient air in Guiyang City, China. *Science of The Total Environment* **2005**, *343*, 261-272.

(19) **Prati, P.; Putti, P.; Zucchiatti, A.; Lucarelli, F.; Mando, P. A.,** Study of particulate emissions near a steel plant in Genova by continuous sampling and PIXE hourly analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1999**, *150*, 428-432.

(20) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Vincent, R.,** Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicol Appl Pharmacol.* **1999**, *157*, 43-50.

(21) **Kodavanti, U.; Hauser, R.; Christiani, D.; Meng, Z.; McGee, J.; Ledbetter, A.; Richards, J.; Costa, D.,** Pulmonary responses to Oil fly ash particles in the rat differ by virtue of their specific soluble metals. *Toxicological Sciences.* **1998**, *43*, 204-212.
(22) **Bruckard, W. J.; Davey, K. J.; Rodopoulos, T.; Woodcock, J. T.; Italiano, J.,** Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts. *International Journal of Mineral Processing* **2005**, *75*, 1-20.
(23) **Leclerc, N.; Meux, E.; Lecuire, J. M.,** Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy* **2003**, *70*, 173-183.
(24) **Sofilic, T.; Rastovcan-Mioc, A.; Cerjan-Stefanovic, S.; Novosel-Radovic, V.; Jenko, M.,** Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hasardous Materials* **2004**, *B109*, 59-70.
(25) **Adamo, P.; Arienzo, M.; Bianco, M. R.; Terribile, F.; Violante, P.,** Heavy metal contamination of the soils used for stocking raw materials in the former ILVA iron-steel industrial plant of Bagnoli (southern Italy). *The Science of The Total Environment* **2002**, *295*, 17-34.
(26) **Roberts, D. R.; Scheinost, A. C.; Sparks, D. L.,** Zinc Speciation in a Smelter-Contaminated Soil Profile Using Bulk and Microscopic Techniques. *Environ Sci Technol* **2002**, *36*, 1742-1750.
(27) **Formo, A.; Moro, A.; Fernandez-Pello, G.; Muniz, M.; Jimenez, J.; Moro, A.,** Study of iron ores mixture granulationin the sintery process. *Revista de metalurgia* **2000**, *36*, 244-265.
(28) **Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.,** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 844-851.
(29) **Song, Y.; Wilson, M. J.; Moon, H. S.; Bacon, J. R.; Bain, D. C.,** Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry* **1999**, *14*, 621-633.
(30) **Wasay, S. A.; Barrigton, S.; TOokunaga, S.,** Retention form of heavy metals in three polluted soils. *Journal of Soil contamination* **1998**, *7*, 103-119.
(31) **Guerin, L.,** Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et elaboration des tests en vue de leur stockage ou de leur valorisation. Université de Toulon et du Var: Toulon, 2000.
(32) **Jervis, R. E.; Krishnan, S. S.; KO, M. M.; Vela, L. D.; Pringle, T. G.; Chan, A. C.; LuXing,** Biological incinerator emissions of toxics inorganics, their residues and their availability. *Analyst* **1995**, *120*, 651-657.
(33) **Fernandez Espinosa, A. J.; Ternero Rodriguez, M.; Barragan de la Rosa, F. J.; Jimenez Sanchez, J. C.,** A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment* **2002**, *36*, 773-780.
(34) **Varga, I.; Von Bohlen, A.; Zaray, G.; Klockenkämper, R.,** Chemical speciation of metals and sulphur in air dust by sequential leaching and total reflection X-ray fluorescence analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* **2000**, *18*, 293-302.
(35) **Van Herck, P.; Vandecasteele, C.; Swennen, R.; Mortier, R.,** Zinc and lead removal from blast furnace sludge with a hydrometallurgical process. *Envron. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3802-3808.
(36) **Fernandez, M. A.; Martinez, L.; Segarra, M.; Garcia, J. C.; Espiell, F.,** Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environment Science and Technology* **1992**, *26*, 1040-1047.
(37) **Sobanska, S.; Ricq, N.; Laboudigue, A.; Guillermo, R.; Bremard, C.; Laureyns, J.; Merlin, J. C.; Wignacourt, J. P.,** Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter. *Environ. Sci. Technol* **1999**, *33*, 1334-1339.
(38) **Koningsberger, D. C.; Prins, R.,** X-Ray absoprtion. John Wiley and Sons: New york, 1988.
(39) **Michalowicz, A.,** Méthode et programmes d'analyses des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Application à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques.; Université Paris Val de Marne: Paris, 1991.
(40) **Brown, G. E.; Calas, G.; Waychunas, G. A.; Petiau, J.,** X-ray absorption spectroscopy and its application in mineralogy and geoghemistry. F.C Hawthorne ed.; Mineral society of America, 1988; Vol. 18.
(41) **Manceau, A.; Boisset, M. C.; Sarret, G.; Hazemann, J. L.; Mench, M.; Cambier, P.; Prost, R.,** Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ Sci Technol* **1996**, *30*, 1540-1552.

(42) **Ostergren, J. D.; Brown, G. E.; Parks, G. A.; Tingle, T. N.,** Quantitative lead speciation in selected mine tailing from Leadville, CO. *Environ Sci Technol* **1999**, 1627-1636.
(43) **Manceau, A.; Lanson, B.; SChlegel, M.; Eybert-Berard, L.; Hazemann, J. L.; Chateigner, D.; Lamble, G. M.,** Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soil by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* **2000**, *300*, 289-343.
(44) **Rose, J.; Moulin, I.; Masion, A.; Bertsch, P. M.; Wiesner, M. R.; Bottero, J. Y.; Mosnier, F.; Haehnel, C.,** X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates. 2. Zinc. *Langmuir* **2001**, *17*, 3658-3665.
(45) **Kim, B. M., Henry, R.C.,** Extension of self-modeling curve resolution to mixture of more than three components. Part 2. Finding the complete solution. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1999**, *49*, 67-77.
(46) **Meyer, D.** "Aciérie de conversion," Technique de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques.
(47) **Moreno, T.; Jones Tim, P.; J., R. R.,** Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. *Science of The Total Environment* **2004**, *In Press, Corrected Proof*.
(48) **Cornell, R. M.; Scwertmann, U.,** The iron oxides, Structure, properties, reactions, occurence and uses. Weinheim, 1996.
(49) **Dutra, A. J. B.; Paiva, P. R. P.; Tavares, L. M.,** Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Minerals Engineering*, *In Press, Corrected Proof*.
(50) **Orhan, G.,** Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy* **2005**, *78*, 236-245.
(51) **Laforest, G.; Duchesne, J.,** Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, *In Press, Corrected Proof*.
(52) **Koros, P. J.; Hellickson, D. A.; Dudek, F. J.,** Issues in recycling galvanized scrap. *Iron and steelmaker* **1996**, *23*, 21-27.

LISTE DES FIGURES

Figure V-1 : Image MEB des poussières UF BOF (a) et F BOF (b)..... 152
Figure V-2 : Solubilité du Cd, du Zn et du Pb dans selon les étapes des extractions séquentielles. a/ Poussières UF BOF ; b/ Poussières F BOF. 154
Figure V-3 : Spectre d'absorption des composés de références et du spectre des poussières UF BOF. 157
Figure V-4 : Comparaison des signaux EXAFS des composés de référence et des poussières UF BOF au seuil K du Cd. 158
Figure V-5 : Illustration de la séparation des filtres des spectres EXAFS partiels à partir de la transformée de Fourier des poussières UF BOF. 159
Figure V-6 : a/ Simulation du spectre EXAFS des poussières UF BOF à partir du pic principal de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison des parties réelles et imaginaires des poussières UF BOF et du spectre théorique calculé..... 160
Figure V-7 : a/ Simulation du spectre EXAFS des poussières UF BOF à partir du second pic de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison des parties réelles et imaginaires des poussières UF BOF et du spectre théorique calculé. 162
Figure V-8 : Liaison par sommet entre les octaèdres de Fe et l'octaèdre de Cd *(4)*. 163
Figure V-9 : a/ Comparaison des spectres XANES des composés de référence et des poussières UF BOF ; b/ Comparaison des dérivées premières de la région XANES des spectres des composés de référence et des poussières UF BOF..... 165
Figure V-10 : Configuration géométrique du Pb : illustration de la distribution isotropique (ex : $PbNO_3$) et pyramidale (ex : PbO) des oxygènes autour du Pb *(10)* 166
Figure V-11 : Comparaison des spectres EXAFS (a) et des transformées de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) (b) au seuil L_{III} du Pb des poussières UF BOF et de la référence PbFeOOH. 167
Figure V-12 : a/ Simulation du spectre EXAFS des poussières UF BOF à partir du premier pic de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison des parties réelles et imaginaires des poussières UF BOF et du spectre théorique calculé..... 168
Figure V-13 : a/ Simulation du spectre EXAFS des poussières UF BOF à partir du second pic de la transformée de Fourier (distance non corrigée du déphasage Φ : distance

expérimentale+0.4 angströms) ; b/ Comparaison des parties réelles et imaginaires des poussières UF BOF et du spectre théorique calculé. 169
Figure V-14 : Illustration du complexe Pb-FeOOH présent dans les poussières UF BOF. 171
Figure V-15 : Répartition granulométrique pour les poussières avant et après filtration. 187
Figure V-16 : Photos MEB des poussières avant filtre UF EAF (en haut) et après filtre F EAF(en bas). 189
Figure V-17 : Répartition du Cd, Zn et Pb selon les différentes fractions des extractions séquentielles pour les poussières UF EAF (a), Gâteau EAF (b) et F EAF (c). 192

LISTE DES TABLEAUX

Tableau V-1 : Echantillons étudiés pour la spéciation du Zn, du Cd et du Pb. 150
Tableau V-2 : Distribution granulométrique des particules prélevées au convertisseur à oxygène. 150
Tableau V-3 : Phases minérales identifiées par la DRX dans les poussières générées par le convertisseur à oxygène 151
Tableau V-4 : Concentrations en métaux dans les poussières issues du convertisseur à oxygènes prélevées avant et après filtration. 152
Tableau V-5 : Bilan de matière pour les éléments avant et près filtration des poussières. Les masses sont exprimées pour 1 Nm^3 d'air . (*données Arcelor) 153
Tableau V-6 : Récapitulatif des possibles phases porteuses du Cd, Zn et Pb dans les poussières du convertisseur à oxygène d'après les résultats des extractions séquentielles. 155
Tableau V-7 : Paramètres calculés obtenus pour la seconde sphère de coordination du Cd avec des atomes de Fer 161
Tableau V-8 : Paramètres calculés obtenus pour la seconde sphère de coordination du Cd avec des atomes de Fer 162
Tableau V-9 : Paramètres calculés pour la première sphère de coordination du Pb dans les poussières UF BOF avec des atomes d'oxygène. 169
Tableau V-10 : Paramètres calculés pour la seconde sphère de coordination du Pb dans les poussières UF BOF avec des atomes de Fe. 170
Tableau V-11 : Récapitulatif des formes chimiques du Cd, Zn et Pb dans les poussières UF BOF et F BOF. Les signes – et + correspondent à l'abondance relative de ces composés dans les poussières : ++ :composé très abondant, +: composé abondant, +/-phase observée en quantité moindre, ? phase suspectée. 185

Tableau V-12 : Récapitulatif des échantillons prélevés sur les deux unités d'aciérie électrique 186
Tableau V-13 : Composition minéralogique des poussières prélevées sur les sites A et B. 187
Tableau V-14 : Types de poussières pour l'analyse élémentaire par minéralisation 189
Tableau V-15 : Concentration (%) en éléments pour les poussières avant filtres (A AF) et du gâteau (A Gâteau) du site A et pour les poussières du gâteau (B Gâteau) du site B..... 189
Tableau V-16 : Teneur en éléments dans les poussières avant filtration (UF EAF), du gâteau (gâteau EAF) et après filtration (F EAF). 190
Tableau V-17 : Récapitulatif des phases porteuses du Cd, du Zn et du Pb envisagées pour les poussières générées par l'aciérie électrique.(? indique que la présence de ces composés n'a pas été observé, mais est supposée. 195
Tableau V-18 : Comparaison des émissions après filtration de l'aciérie électrique et de l'aciérie à oxygène. 195

PARTIE II : ETUDE DE L'IMPACT DES POUSSIERES D'ATELIER D'AGGLOMERATION SUR DES SYSTEMES VIVANTS

Généralités

I GÉNÉRALITÉS 201

1 L'APPAREIL RESPIRATOIRE 205

1.1 Voies supérieures et bronchioles 205

1.2 Les alvéoles pulmonaires 206

1.3 Le surfactant pulmonaire 206

2 ASPECT TOXICOLOGIQUE DE L'IMPACT DES PARTICULES ATMOSPHÉRIQUES 207

2.1 Dépôt des particules dans l'appareil respiratoire (6) 208

2.2 Temps de résidence des particules dans le poumon (8) 209

2.2.1 Système immunitaire des voies aériennes 210

2.2.2 Système immunitaire alvéolaire 210

2.3 Particules grossières (PM_{10}), Particules fines ($PM_{2.5}$) et ultrafines ($PM_{0.1}$) 211

2.4 Mécanismes d'action 212

2.5 Rôle du corps de la particule 212

2.5.1 Rôle des composés organiques 212

2.5.2 Rôle des métaux 213

2.5.2.a Toxicité du Cd 214

2.5.2.b Toxicité du Zn 215

2.5.2.c Toxicité du Pb 216

II MATÉRIEL ET MÉTHODES 219

1 RAPPEL SUR LA CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE DES POUSSIÈRES D'ATELIER D'AGGLOMÉRATION 220

1.1 Composition élémentaire des particules 220

1.2 Composition minéralogique 220

1.3 Granulométrie 221

1.4 Etude de la spéciation 221

1.4.1 Cas du Cd 221

1.4.2 Cas du Pb 221

1.4.3 Cas du Zn 221

2 ETUDE DE L'IMPACT DES POUSSIÈRES D'USINE D'AGGLOMÉRATION SUR LA VIABILITÉ CELLULAIRE. 222

2.1 Culture cellulaire 222

2.2 Test WST-1 223

2.2.1 Préparation des plaques d'analyse 224

2.2.2 Lecture des résultats 224

2.3 Préparation des solutions 224

2.3.1 Poussières sidérurgiques 224

2.3.2 Composés de référence ... *226*
2.3.3 Contrôles et répliques ... *226*
3 RÉPONSE INFLAMMATOIRE PULMONAIRE APRÈS INHALATION DE POUSSIÈRES D'ÉMISSIONS D'USINE D'AGGLOMÉRATION. ... 227
3.1 Protocole expérimental ... ***228***
3.1.1 Préparation des solutions ... *228*
3.1.2 Dosage des métaux dans le sérum physiologique ... *229*
3.1.3 Significativité des résultats ... *230*
III RÉSULTATS ... **233**
1 ETUDE DE L'IMPACT DES POUSSIÈRES SIDÉRURGIQUES SUR LA VIABILITÉ CELLULAIRE ... 234
1.1 Influence de la concentration des poussières sidérurgiques ... ***234***
1.2 Influence du temps d'incubation sur la toxicité des poussières PM EMIS TFA ... ***235***
1.3 Tests effectués sur les composés de référence ... ***237***
1.3.1 $CdCl_2$ ... *237*
1.3.2 $PbSO_4$ ... *238*
1.3.3 $ZnSO_4$ ... *239*
1.3.4 $CdCl_2$ en présence de $ZnSO_4$ ... *240*
1.4 Conclusion ... ***242***
2 RÉPONSE INFLAMMATOIRE PULMONAIRE APRÈS INHALATION DE POUSSIÈRES D'ÉMISSIONS D'USINE D'AGGLOMÉRATION. ... 243
2.1 Comptage cellulaire ... ***243***
2.2 Dosage des métaux dans le LBA ... ***244***
2.3 Dosage des métaux dans le sang ... ***245***
2.4 Discussion ... ***247***
3 CONCLUSION DE L'ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE L'IMPACT DES POUSSIÈRES SUR DES SYSTÈMES VIVANTS. ... 248

1

L'appareil respiratoire

1.1 Voies supérieures et bronchioles

Les vertébrés assurent la ventilation pulmonaire au moyen de la respiration, c'est-à-dire par l'inspiration et l'expiration alternées de l'air. La ventilation maintient une concentration maximale de dioxygène et une concentration minimale de dioxyde de carbone dans les alvéoles. Les poumons sont ventilés par les mouvements thoraciques lors de l'inspiration et de l'expiration qui constituent un cycle respiratoire.

L'air passe par le nez (la voie habituelle au repos) ou par la bouche, pour traverser le pharynx et le larynx, qui constituent les voies aériennes supérieures. Il parvient ensuite au niveau de la trachée qui se divise en 2 bronches souches, pour se subdiviser de nombreuses fois, jusqu'à former les bronchioles terminales. Ensuite s'embranchent les bronchioles respiratoires, point de départ de la partie respiratoire. Celle-ci contient les alvéoles, où peuvent avoir lieu les échanges gazeux (Figure I-1).

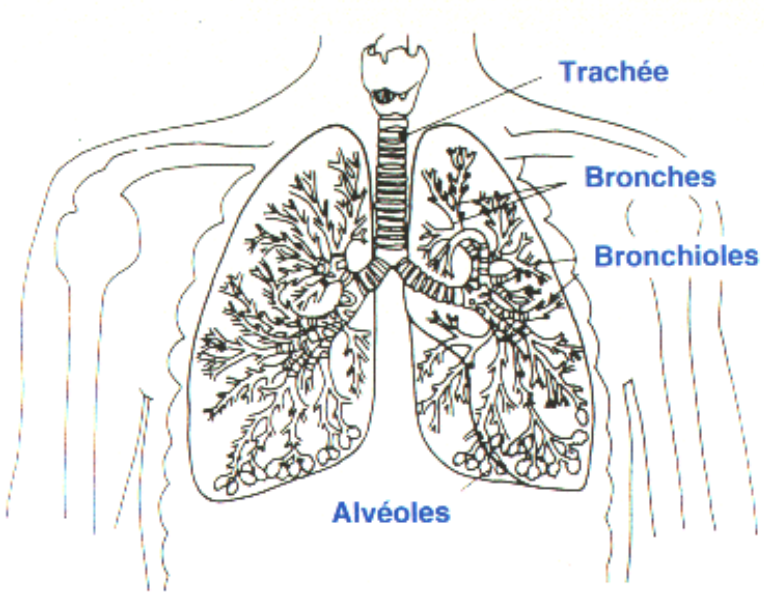


Figure I-1 : L'arbre respiratoire humain

Tout au long des voies respiratoires sont disposées des cellules sécrétant du mucus, des glandes et des cellules ciliées. Ceci permet de créer une couche de mucus tapissant les voies et permet aux particules (poussières, bactéries...) de s'y impacter. Le mouvement des cils des cellules ciliées déplace ce mucus en direction du pharynx, permettant son élimination

dans le tube digestif. Ceci constitue un mécanisme important de défense des poumons contre les agressions extérieures (remontée muco-cilliaire).

1.2 Les alvéoles pulmonaires

C'est dans les alvéoles, petits sacs terminant les voies respiratoires, que se produisent les échanges gazeux. Elles sont tapissées d'une paroi très fine (jusqu'à 0,2 μm) contenant les capillaires. La surface totale destinée aux échanges est d'environ 75 m . Ceci permet aux alvéoles d'assurer leur rôle, qui est de transmettre l'oxygène au sang et d'en extraire le dioxyde de carbone.

Le revêtement épithélial est constitué d'une couche unicellulaire reposant sur une lame basale. Cette couche comporte plusieurs types de cellules : Dune part, les pneumocytes I et les pneumocytes II qui ont pour fonction de synthétiser les molécules entrant dans la constitution du surfactant alvéolaire. D'autre part, les macrophages alvéolaires (MA) responsables de la dégradation des particules par phagocytose.

1.3 Le surfactant pulmonaire

Le surfactant pulmonaire forme un film lipoprotéique qui tapisse la surface alvéolaire. La présence de ce dernier est essentielle, dans la mesure où il permet de diminuer la tension superficielle au niveau du poumon et empêche le collapsus des alvéoles lors de l'expiration (Figure I-2).

Le surfactant est majoritairement composé de phospholipides dont la dipalmitoyl-phosphatidylcholine (DPPC) est le principal composant, mais aussi de protéines (Figure I-2).

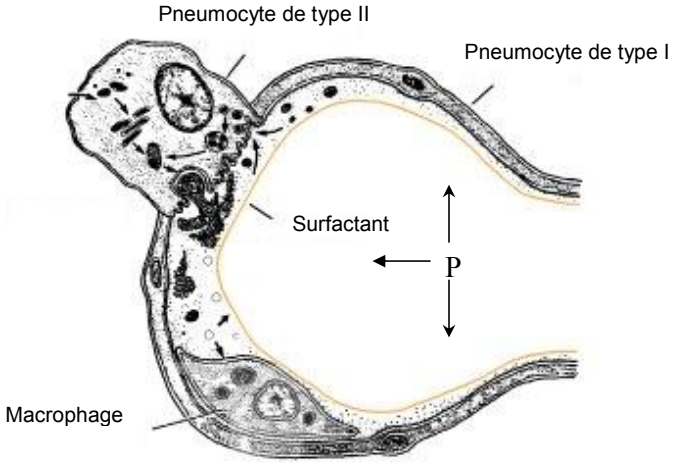


Figure I-2: Alvéole pulmonaire et ses composants.

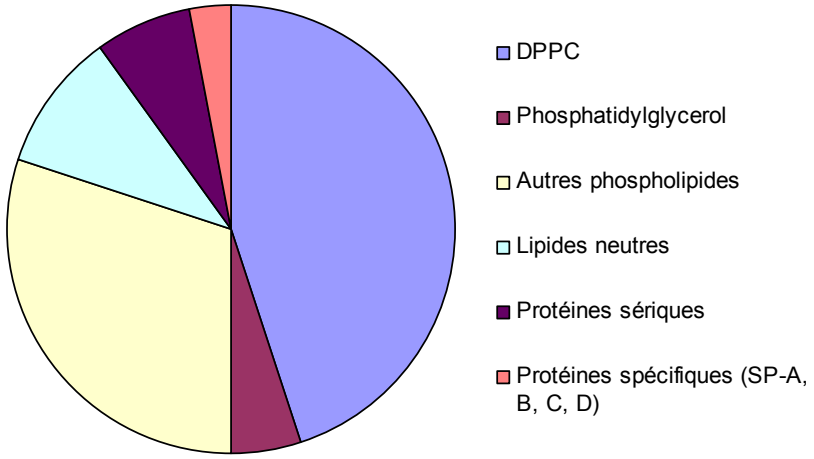


Figure I-3: Composition du surfactant pulmonaire.

2 Aspect toxicologique de l'impact des particules atmosphériques

Les particules atmosphériques sont constituées d'un mélange complexe qui varie en fonction du lieu et de la période de l'année. Elles peuvent provenir de sources fixes d'origine industrielle, du trafic automobile, de sources intérieures aux bâtiments, du milieu naturel. Les études les plus récentes s'intéressent aux particules fines (d<2.5µm) et ultrafines (d<0.1 µm)

qui sont supposées être celles qui présentent le plus de risque pour la santé *(1-4)*. En effet, ces particules sont de taille respirable et peuvent facilement atteindre la région broncho-alvéolaire et s'y déposer. Elles sont également susceptibles de transporter des produits toxiques tels que les métaux, des composés organiques (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : HAP) ou des allergènes. Cependant d'autres études *(5)* ont aussi montré que les particules plus grossières peuvent engendrer des réactions inflammatoires au niveau du poumon. En effet, contrairement aux fines particules (d < 2.5µm) dont la toxicité est en partie gouvernée par leur nombre et leur capacité à pénétrer dans les tissus les plus profonds, la toxicité des particules plus grossières (PM10-2.5) est d'avantage gouvernée par leur composition *(3)*.

2.1 Dépôt des particules dans l'appareil respiratoire *(6)*.

La taille des particules détermine leur site de dépôt dans l'appareil respiratoire (Figure I-4). On peut déterminer deux régions principales de dépôt : la région trachéobronchiale où le mécanisme de clairance est mucociliaire (élimination des particules rapide en 24 heures environ) et la région alvéolaire où la clairance macrophagique est plus lente. Il est admis que les grosses particules (d > 10 µm) s'arrêtent dans la région nasopharyngée, les particules de 10 à 3 µm dans la région trachéobronchiale alors que les particules fines, inférieures à 3µm, peuvent atteindre les régions bronchiolaire et alvéolaire et y persister *(7)*.

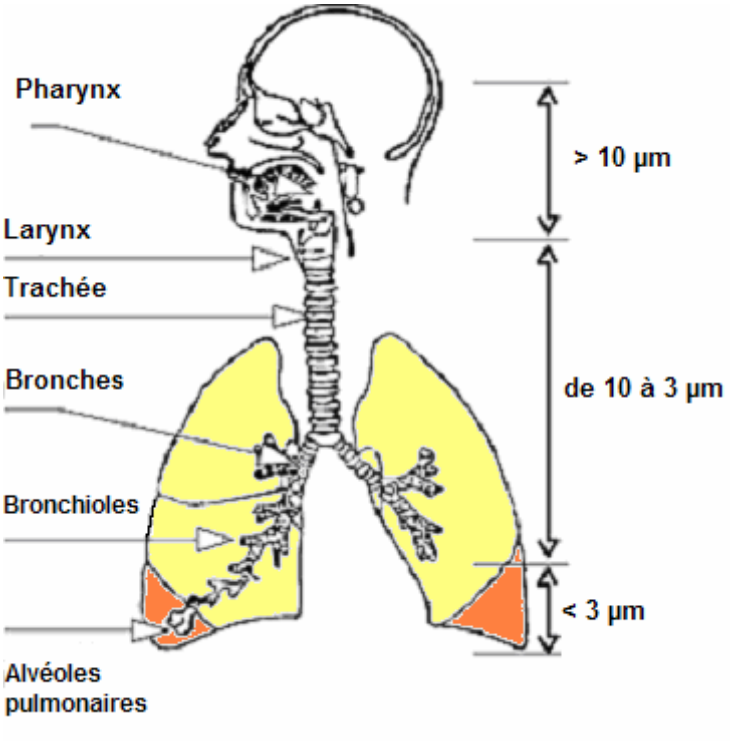


Figure I-4: Schéma de pénétration des particules dans le système respiratoire

2.2 Temps de résidence des particules dans le poumon *(8)*

La taille des particules et la profondeur de leur pénétration dans les poumons déterminent la vitesse d'élimination des particules. Alors qu'en moins de 24 heures, plus de 90% des particules supérieures à 6 µm sont éliminées, moins de 30% des particules inférieures à 1 µm le sont dans le même laps de temps. En cas de phénomènes inflammatoires dans les poumons et d'affections obstructives des voies aériennes (asthme, bronchite) qui modifient la composition du mucus ou endommagent les macrophages, le transport des particules peut être fortement ralenti. Le temps d'élimination peut s'étaler alors sur des mois, voire des années. C'est pourquoi, lors d'expositions répétées et chroniques aux particules fines, il existe un risque d'accumulation de particules dans les poumons. En outre, la fumée de tabac, les acides, les métaux ou d'autres substances toxiques pour les macrophages ralentissent considérablement la clairance alvéolaire. D'autre part, les particules nettement plus fines (<1µm) peuvent passer au travers de l'épithélium alvéolaire, puis parvenir dans le système lymphatique et le système sanguin *(9)* : il s'agit du phénomène de translocation.

2.2.1 Système immunitaire des voies aériennes

Les particules inhalées de grande taille (3-10 μm) se déposent essentiellement au niveau des voies aériennes proximales du fait de leur impaction liée à la vitesse du flux aérien. A ce niveau, les barrières mécaniques constituées par l'épithélium respiratoire, la toux, la clairance mucociliaire ou les effet antimicrobiens des sécrétions des muqueuses contribuent pour une grande part à l'élimination des substances inhalées. Les immunoglobulines A (substances appartenant à la famille des anticorps et produites par les lymphocytes B), qui sont le type d'immunoglobuline prédominant dans les sécrétions muqueuses respiratoires, jouent un rôle essentiel au sein des cellules épithéliales des voies aériennes ou à leur surface, en neutralisant les agents infectieux potentiellement néfastes.

2.2.2 Système immunitaire alvéolaire

Physiologiquement, les alvéoles pulmonaires sont envahies en permanence par de nombreuses poussières qui n'ont pas été arrêtées au niveau des voies respiratoires supérieures et de l'arbre trachéo-bronchique. Cependant, seules les particules de petite taille parviennent à gagner les alvéoles, en quantité plus ou moins grande selon le degré d'empoussièrement des lieux où l'intéressé séjourne ou travaille.

Seules les particules de petite taille (<3 μm) atteignent le poumon profond. Ces particules se déposent à la surface alvéolaire en même temps que le flux aérien cesse à ce niveau. La dégradation de ces particules est alors essentiellement faite par les macrophages alvéolaires qui représentent plus de 90% des cellules à la surface alvéolaire. Le milieu alvéolaire est particulièrement adapté pour promouvoir la clairance phagocytaire. Ces macrophages sont une composante extrêmement importante des défenses pulmonaires, puisqu'ils empêchent l'accumulation de corps étrangers dans les sacs alvéolaires. La plupart des substances organiques phagocytées peuvent être lysées grâce aux enzymes lysosomiaux. Par ailleurs les macrophages alvéolaires ont une forte action bactéricide qui leur permet de tuer la majorité des bactéries. Les macrophages « avalent » littéralement les particules puis, selon un mécanisme encore mal connu, atteignent la région où les voies aériennes sont tapissées de cils vibratiles. Ces cils, animés de mouvements ondulatoires, font ensuite remonter les

macrophages jusque dans la gorge, où ils sont expulsés par la bouche ou avalés *(10)*. Lorsque les macrophages ne sont pas capables d'éliminer à eux seuls les bactéries intra-alvéolaires, ce sont le plus souvent des polynucléaires neutrophiles qui interviennent à leur tour.

Le nombre de macrophages peut augmenter considérablement dans le poumon suite à une réaction inflammatoire. Cependant, malgré ce remarquable système de protection, des poussières inhalées franchissent la paroi alvéolaire et pénètrent dans le liquide interstitiel puis dans le milieu sanguin.

2.3 Particules grossières (PM_{10}), Particules fines ($PM_{2.5}$) et ultrafines ($PM_{0.1}$)

La toxicité des $PM_{2.5}$ est avérée et n'est plus à discuter. Quelques travaux ont déjà montré, chez l'animal, la toxicité particulière des particules ultrafines *(11)*. Les particules ultrafines ont, du fait de leur taille, non seulement la faculté d'atteindre les ramifications les plus profondes des voies respiratoires -comme c'est aussi le cas pour les particules fines -mais ont de grandes facilités pour franchir les barrières épithéliales (alvéolaires ou intestinales) et passer dans la circulation générale sanguine. La composition chimique de ces particules varie selon leur provenance, mais leur surface spécifique étant importante de part leur petite taille, leur taux d'adsorption est aussi important. Aussi, elles sont généralement associées à des éléments inorganiques, des métaux de transition, et des éléments carbonés. Leur inhalation peut entraîner des effets carcinogènes à long terme *(12)*.

Néanmoins, d'après des études récentes, les particules fines mais aussi les particules grossières ont des incidences sur la mortalité et la morbidité *(13)*. En effet, plusieurs études ont mis en évidence la nocivité des $PM_{10\text{-}2.5}$ *(14,15)*. Bien que les $PM_{10\text{-}2.5}$ soient proportionnellement moins nombreuses dans l'air que les $PM_{2.5}$, Monn *et al*., (1998) *(5)* ont mis en évidence une cytotoxicité plus importante de la fraction grossière ($PM_{10\text{-}2.5}$) en augmentant la sécrétion de cytokines à l'origine d'une réaction inflammatoire. Les particules fines, d'origine essentiellement anthropique, sont associées en majorité aux métaux lourds alors que les particules plus grossières, d'origine principalement naturelle, sont plutôt associées aux éléments d'origine crustale tels que les éléments alcalins, Al et Fe qui sont donc

en partie responsables de la toxicité des $PM_{10-2.5}$ en plus des métaux lourds et autres polluants qu'elles contiennent.

2.4 Mécanismes d'action

Afin de mieux comprendre la réponse inflammatoire entraînée par l'inhalation de particules atmosphériques, des expériences ont été réalisées, essentiellement sur cultures cellulaires d'origine animale ou humaine *(5,16)*. Elles ont conduit à s'interroger sur le rôle respectif des différents composants des particules dans les mécanismes cellulaires et moléculaires induits par les particules au niveau de leurs principales cellules cibles, c'est-à-dire la muqueuse des voies aériennes, l'épithélium alvéolaire et les macrophages.

2.5 Rôle du corps de la particule

Les premières études réalisées *in vivo* chez la souris lors d'administration intratrachéale de particules ont suggéré une implication du stress oxydant. En effet, une diminution des activités enzymatiques antioxydantes a été observée dans les poumons *(17)*. D'autres études récentes utilisant des particules de noir de carbone ont montré qu'à masse égale, plus les particules sont fines, plus leur surface est importante et plus elles induisent des inflammations aiguës et persistantes chez le rat *(18)*. Ces effets seraient liés à leurs propriétés oxydantes. Celles-ci ont été mises en évidence par leur capacité à induire des cassures de l'ADN (effet génotoxique), inhibées en présence d'antioxydants *(19)* et à diminuer les réserves antioxydantes. Cependant d'autres travaux, utilisant différents modèles de particules, indiquent que la particule en elle-même peut exercer des effets toxiques indépendamment de sa composition *(20)*.

2.5.1 Rôle des composés organiques

Les composés organiques adsorbés à la surface des particules diesels peuvent être à l'origine de la production d'espèces réactives de l'oxygène. En effet, parmi ceux-ci se trouvent des quinones qui sont suspectées être responsables de la production de radicaux

libres *(21)* engendrant un stress oxydant. Les HAP constituent une autre catégorie de composés organiques connus pour leurs propriétés cancérogènes. Il faut cependant noter qu'étant donné le nombre de composés organiques présents sur la majorité des particules atmosphériques et en particulier sur celles qui proviennent des combustibles fossiles tels que le gasoil, tous les effets toxiques ne sont pas encore connus *(6)*.

2.5.2 Rôle des métaux

Les métaux (de transition particulièrement) associés aux particules exercent leur toxicité par leur capacité à générer des espèces réactives de l'oxygène (EAO). Ils peuvent être une source supplémentaire d'EAO participant ainsi aux effets cellulaires induits par les particules. Une étude menée par Monn et Becker (1999) *(5)* a montré que la toxicité des particules grossières urbaines est amoindrie en présence d'un chélateur de métaux de transition (la desferrioxamine) témoignant ainsi du rôle non négligeable que peuvent jouer les métaux sur l'organisme.

Rôle de la spéciation des métaux : L'importance de la spéciation des métaux dans la toxicité des particules a été mise en évidence dans plusieurs études; Dye *et al*., (2004) *(22)* ont mis en évidence la toxicité du vanadium soluble ($VOSO_4$) dans certaines particules résiduelles. De même, Adamson *et al*., (1999) *(23)* ainsi que Kodavanti *et al*., (1998) *(24)* ont étudié l'impact du zinc après inhalation de particules atmosphériques. Ils ont montré que lorsque Zn est associé à des phases solubles, il engendre des réactions inflammatoires au niveau pulmonaire avec notamment une augmentation significative du nombre de macrophages alvéolaires et de leucocytes. Obersdörster (1992) *(11)* a montré qu'il est nécessaire de différencier la solubilité dans l'eau et la solubilité dans le poumon ; en effet, des particules de CdO qui sont insolubles dans l'eau, sont au contraire facilement mises en solution dans le poumon, alors que des particules de CdS insolubles dans l'eau, le sont aussi dans le poumon, et sont essentiellement évacuées par un effet de transport mécanique via les macrophages alvéolaires.
Ainsi, on comprend l'importance de la spéciation des métaux pour évaluer leur toxicité.

Interaction entre les métaux : Les métaux tels que Pb, Cd et Zn, associés aux particules atmosphériques, sont reconnus pour leur toxicité, d'autant plus quand ils se trouvent dans la fraction la plus fine des particules atmosphérique ($PM_{2.5}$) *(25)*. Néanmoins, la présence de plusieurs de ces métaux dans les particules peut modifier leur toxicité, soit en l'accentuant, soit en la diminuant *(26,27)*. Fortoul *et al*., 2005 *(25)* ont montré que l'inhalation de Cd ($CdCl_2$) seul et de Pb (acétate de Pb) entraîne de fortes teneurs en métaux dans les tissus pulmonaires, causant des dommages cellulaires chez la souris. En revanche, l'inhalation d'un mélange de Pb et de Cd décroît fortement la teneur en Pb dans les tissus pulmonaires. Ainsi, les effets du Cd sur le poumon sont prédominants. Sa toxicité est liée à la production d'espèces oxydantes. L'hypothèse avancée par Fortoul *et al*. est que le Cd diminuerait la solubilité du Pb entraînant une plus faible concentration dans le poumon que le Cd.

2.5.2.a Toxicité du Cd

L'exposition de la population au Cd particulaire, qui se fait principalement par inhalation et ingestion d'aliments et d'eau, entraîne une accumulation dans les reins, les poumons et le placenta *(28-31)*. Par voie pulmonaire, une fraction du Cd se dépose le long du tractus respiratoire en fonction de la taille. En fonction de l'hydrosolubilité, les sels les plus solubles (chlorures et oxydes) sont absorbés à environ 90-100%, alors que les sulfures sont absorbés à hauteur de 10%. Cette absorption peut se poursuivre pendant plusieurs semaines même après une inhalation. Le taux d'absorption du Cd est directement lié à sa forme chimique. Ce taux d'absorption peut être augmenté lors de carences alimentaires en Ca, Fe, Zn, Cu ou en protéines. Cd est transporté dans le sang *vi*a l'hémoglobine ou les métallothionéines (protéines). Cd se concentre principalement dans le foie et dans les reins (entre 50 et 70% de la charge totale). Il est également retrouvé dans le pancréas, la glande thyroïde, les testicules et les glandes salivaires. Dans les différents tissus, Cd se fixe préférentiellement aux métallothionéines. Celles-ci sont des protéines dont la synthèse est directement stimulée par l'exposition au Cd. C'est sous cette forme de complexe avec les métallothionéines que Cd peut être stocké dans les organes. Le Cd libre est à l'origine des effets toxiques observés. Les pathologies les plus courantes sont les cancers du poumon et de la prostate ainsi que des malformations chromosomiques, du diabète ou des maladies de l'appareil respiratoire *(11)*. Cd possède une demi-vie de l'ordre de 20 à 30 ans dans le rein et de 30 jours dans le sang. Il est excrété dans les fèces, les urines, les phanères. En l'absence de

lésions rénales, l'excrétion urinaire du Cd est proportionnelle à la charge corporelle aux niveaux rénal et hépatique *(32)*.

2.5.2.b Toxicité du Zn

Le Zn est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme. Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux cérébral, de la reproduction, du développement fœtal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures. On trouve du Zn dans tous les tissus et il joue le rôle de co-facteur pour plus de 200 systèmes enzymatiques. Les os et les muscles contiennent respectivement 30 et 60% de la quantité globale de Zn présent dans le corps. Une zincémie normale chez l'homme est d'environ 100µg/100mL. Les tissus organiques ayant une forte teneur en Zn sont, entre autres, les os, le foie, les reins, le pancréas, la rétine et la prostate *(33,34)*.

La pénétration du Zn dans l'organisme se fait principalement par voie orale (*via* la nourriture). En milieu professionnel, l'exposition par inhalation est également importante. La voie cutanée reste marginale, bien que Zn fasse partie de certaines préparations pharmaceutiques ou cosmétiques. Le Zn absorbé à partir de l'intestin se lie à l'albumine ; il est ensuite transporté sous cette forme jusqu'au foie *(35)*.

Le taux d'absorption du Zn inhalé n'est pas connu mais dépend de la taille et de la solubilité des particules. Zn absorbé est transporté de façon active au niveau du plasma. Il est majoritairement complexé à des ligands organiques tels que l'albumine ou certains acides aminés. Sous cette forme, Zn est facilement échangeable et peut se lier à diverses protéines tissulaires dont les métallothionéines dans le foie et les reins. Zn se répartit de façon non sélective dans les différents organes et tissus. La voie d'élimination du Zn inhalé est mal connue. Le Zn ingéré est excrété dans les fèces et dans une moindre mesure, dans les urines et les phanères *(36)*. Peu d'études ont permis d'établir un lien direct entre l'inhalation ou l'ingestion excessive de Zn et certains cancers. De ce fait, de nombreuses espèces zincifères solubles ou non ne sont pas classées par l'union européenne comme cancérogènes *(37)*. Malgré tout, des études ont montré que les espèces zincifères les plus solubles ($ZnCl_2$, $ZnSO_4$) peuvent entraîner une réponse cytotoxique *(23,38,39)*.

2.5.2.c Toxicité du Pb

La toxicité du Pb a été reconnue depuis longtemps, puisqu'on l'associe souvent à la fin de l'Empire Romain.

Le Pb existe majoritairement sous la forme inorganique (Pb^{2+} et ses composés) par opposition à sa forme organique (essentiellement tétraalkyl de Pb). Les sources d'exposition professionnelle (variables selon les secteurs) ou environnementale correspondent à des risques spécifiques liés d'une part à l'état physique dans lequel se trouve le Pb et d'autre part à la spéciation du métal. Le Pb pénètre dans l'organisme essentiellement par voie digestive et par voie pulmonaire. La biodisponibilité du Pb dépend de sa solubilité dans le tractus intestinal. Pour être absorbé, il doit en effet être transformé en sel hydrosoluble. De nombreux facteurs favorisent l'absorption du Pb ; ainsi en est-il de la vitamine D, un régime riche en graisse, les carences en Fe, Ca, P, Zn, vitamine B1, Mg, fibres végétales. Le Pb atmosphérique peut exister sous forme de vapeurs, de gaz ou de particules. Les vapeurs et gaz, après migration jusqu'aux alvéoles pulmonaires, passent dans le sang. Les particules métalliques les plus grosses sont éliminées des voies respiratoires hautes par le tapis mucociliaire puis dégluties. Les plus fines diffusent à travers la muqueuse des voies aériennes profondes et passent dans le sang. Un individu qui respire 1 µg Pb/m^3 d'air voit son taux sanguin de Pb augmenter de 3 à 20 µg/L. En ce qui concerne le Pb organique, environ 60 à 80% serait absorbé par les poumons *(40)*.

Après absorption pulmonaire ou digestive, Pb passe rapidement dans le sang où il se répartit entre une forme fixée aux hématies (95%,) non diffusible, et une forme plasmique qui sera stockée dans les tissues ou éliminée dans les urines. Pb sanguin représente environ 2% du pool total de l'organisme et sa demi-vie chez l'adulte est en moyenne de 20 à 30 jours. Les sels de Pb se fixent donc dans les différents tissus et en particulier au niveau de l'os, où entrant en compétition avec les ions Ca^{2+}, ils sont majoritairement stockés (80 à 90% du Pb total).

Les troubles digestifs sont parmi les symptômes les plus précoces d'une intoxication au Pb, se traduisant par de fortes coliques associées à des douleurs abdominales. Le Pb est responsable d'atteintes neurologiques surtout chez l'enfant. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du Pb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neuro-comportementaux et une détérioration intellectuelle. Parallèlement, le Pb bloque plusieurs

enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine en se fixant sur les hématies. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.
Enfin, cet élément est responsable du saturnisme, maladie du système nerveux assez répandue chez les enfants vivant à proximité de zones contaminées *(41)*.

Matériel et méthodes

1 Rappel sur la caractérisation géochimique des poussières d'atelier d'agglomération

En amont de l'étude toxicologique des poussières émises par l'atelier d'agglomération, nous avons déterminé la spéciation des principaux métaux présents dans les poussières. Les études toxicologiques ont été effectuées sur les poussières générées par l'atelier d'agglomération qui sont émises dans l'atmosphère après avoir été traitées et filtrées (PM EMIS TFA) et qui ont été étudiées précédemment (Cf. Partie I).

1.1 Composition élémentaire des particules

L'analyse élémentaire des poussières PM EMIS TFA est présentée dans le Tableau II-1:

Tableau II-1: Teneur en métaux dans les poussières filtrées après filtre à manche issues de l'atelier d'agglomération (PM EMIS TFA)

Cr (mg/kg)	**Cd** (mg/kg)	**Zn** (mg/kg)	**Pb** (mg/kg)	**Mn** (mg/kg)	**V** (mg/kg)	**As** (mg/kg)	**Fe** (g/kg)	**Cu** (mg/kg)	**Ni** (mg/kg)
136	526	1017	10361	797	27	90	67	898	53

1.2 Composition minéralogique

Les principales phases observées par la diffraction aux rayons X sont présentées dans le Tableau II-2:

Tableau II-2: Phases minérales identifiées par DRX dans les poussières PM EMIS TFA**.**

Echantillon	**Phases minérales détectées**
PM EMIS TFA	Anglésite ($PbSO_4$) Phyllosilicates Sylvite (KCl) Hématite (Fe_2O_3) Calcite ($CaCO_3$)

1.3 Granulométrie

Une analyse granulométrique des particules a été effectuée afin d'estimer leur éventuel pouvoir de pénétration dans les poumons lors d'une inhalation. Les résultats ont montré une distribution volumique des particules bimodale avec un maximum vers 3.58 µm, et un point d'inflexion à 0.4 µm. Deux modes bien marqués apparaissent donc : un mode grossier à 3.5µm et un mode très fin à 0.4µm. Cette distribution indique donc que les particules sont plutôt fines et présentent donc un risque potentiel de pénétration profonde dans les poumons.

1.4 Etude de la spéciation

1.4.1 Cas du Cd

D'après l'étude des poussières prélevées en amont du filtre à manche et la solubilité du Cd dans les PM EMIS TFA, nous avons conclu que Cd est associé à un chlorure de type $CdCl_2$. Il possède une constante de solubilité très forte ($Ks= 10^{-0.6}$) et est solubilisé à pH 7 lors des tests d'extractions séquentielles.

1.4.2 Cas du Pb

Sa spéciation a déjà été définie par la diffraction aux rayons X. Il s'agit donc principalement d'un sulfate de Pb ($PbSO_4$) dont la solubilité est importante (essentiellement dissous à pH 6). D'autres espèces plombifères sont supposées, telles que des chlorures ($PbCl_2$) (possédant une forte solubilité à pH 7) et une phase plus réfractaire non identifiée.

1.4.3 Cas du Zn

Sa spéciation est encore mal définie, mais il semblerait que sa phase porteuse se rapproche d'un sulfate tel que $ZnSO_4$ ($Ks=10^{-3.5}$). Il est mis en solution à pH 5.5 lors des tests d'extractions séquentielles. Néanmoins, nous ne pouvons attester avec certitude de la présence du Zn sous cette forme.

Les fortes solubilités de ces métaux sont liées à leurs phases porteuses. Une étude toxicologique est nécessaire afin de déterminer si leur forte solubilité d'une part, et la faible granulométrie des poussières d'autre part, peuvent engendrer un impact sanitaire.

2 *Etude de l'impact des poussières d'usine d'agglomération sur la viabilité cellulaire.*

Objectif : Observer l'effet des poussières d'émission de l'usine d'agglomération sur la viabilité cellulaire.

2.1 Culture cellulaire

Nous avons choisi, dans cette étude, de travailler avec des fibroblastes issus de cultures primaires. Les fibroblastes sont utilisés comme cellules modèles, même s'ils ne permettent pas de simuler une exposition humaine par inhalation. Une étude plus approfondie serait à envisager sur des cellules épithéliales pulmonaires.

Les fibroblastes sont issus de cellules normales, c'est-à-dire cultivés à partir de tissus biologiques sains (prépuces d'enfants et de nouveau-nés obtenus après circoncision). Ces souches cellulaires sont donc mortelles (non transformées et pas issus de prélèvements cancéreux) et leur réponse à un test cytotoxique est donc naturelle. Bien que la toxicité des poussières s'exerce le plus souvent suite à une inhalation, elle peut aussi se faire par contact cutané. Le recours à des cellules dermiques est donc justifiable puisqu'elle permet de simuler une exposition par contact cutané suite aux retombées des poussières. De plus, ce type de cellules est facilement mis en culture, ce qui renforce le choix de son utilisation.

Les échantillons cutanés sont rincés avec du PBS. A l'aide de pinces et de ciseaux, le derme (partie la plus visqueuse et la plus souple) est découpé en petits morceaux de 0.5-1 mm^3. Les morceaux de derme sont déposés dans des boîtes de Pétri de culture cellulaire (diamètre 100 mm) et sont recouverts de milieu de culture (DMEM) Sa composition est décrite dans le Tableau II-3. Le DMEM est supplémenté de 10% de sérum de veau fœtal et de

10 µg/mL de pénicilline/streptomycine afin d'éviter une éventuelle prolifération bactérienne. Les produits utilisés pour la culture cellulaire ont été fournis par Eurobio (Les Ulis, France).

Tableau II-3 : Composition du DMEM

Espèces présentes	DMEM
$CaCl_2.2H_2O$	1.8 mM
$MgSO_4$	0.8 mM
KCl	5.4 mM
NaCl	116.4 mM
NaH_2PO_4	1.0 mM
NaH_2CO_3	26.2 mM
Glucose	4.5 g/L
Acides aminés	0.15 mM
Cystéine	1.0 mM

Les primo-cultures sont ensuite incubées à 37°C sous atmosphère contenant 5% de CO_2. Le milieu de culture est renouvelé tous les 2 à 3 jours. L'obtention de cultures de fibroblastes purs nécessite environ 2 à 3 semaines. Pour les expériences, les cellules sont utilisées jusqu'au neuvième passage.

2.2 Test WST-1

Nous avons étudié la viabilité cellulaire à l'aide de la méthode des sels de tétrazolium WST-1. Il existe d'autres tests de cytotoxicité comme le test au rouge neutre donnant une réponse plus qualitative. Cependant, le test WST-1 amène la valeur ajoutée d'une information vers un site d'action (mitochondrie lésée). En effet, ce test colorimétrique est basé sur le clivage des sels de tétrazolium WST-1 incolores par les déshydrogénases mitochondriales. Sous l'action de ces enzymes, on obtient un dérivé formazan de couleur jaune, quantifiable par spectrophotométrie à 420-480 nm. Ainsi, plus les cellules sont nombreuses et actives (autrement dit « viables"), plus la couleur est intense. La solution de WST-1 est fournie par Roche Diagnostics (Meylan, France).

2.2.1 Préparation des plaques d'analyse

La veille du test, les fibroblastes (au moins 20000 cellules/puits) sont mis en culture dans des microplaques de culture cellulaire de 96 puits. Les cellules sont incubées avec les différentes solutions (composés de référence ou particules) pendant 2h, 24h ou 48h à 37°C sous atmosphère contenant 5% de CO_2. Les tests sont réalisés en triplicata.

2.2.2 Lecture des résultats

Après 2h, 24h ou 48h d'incubation, on élimine le milieu. Les cellules sont alors rincées 2 fois avec du PBS puis incubées avec 50 µl de solution WST-1 pendant 30 minutes à 37°C. La solution WST-1 est conservée à –20°C à l'abri de la lumière. Avant utilisation, elle est diluée 10 fois dans un milieu de culture incolore (Keratinocyte Serum Free Medium) pour éviter les interférences lors de la mesure spectrophotométrique. Après 30 minutes d'incubation, on mesure l'absorbance à 450 nm à l'aide d'un lecteur de plaque (Multiskan RC, Labsystems).

2.3 Préparation des solutions

2.3.1 Poussières sidérurgiques

Afin de voir si la solubilité et donc la spéciation des éléments étudiés joue un rôle dans l'éventuelle cytotoxicité des poussières, nous avons différencié la fraction mise en solution dans le DMEM de la fraction totale contenant les particules. La préparation des deux fractions est décrite dans la Figure II-1 :

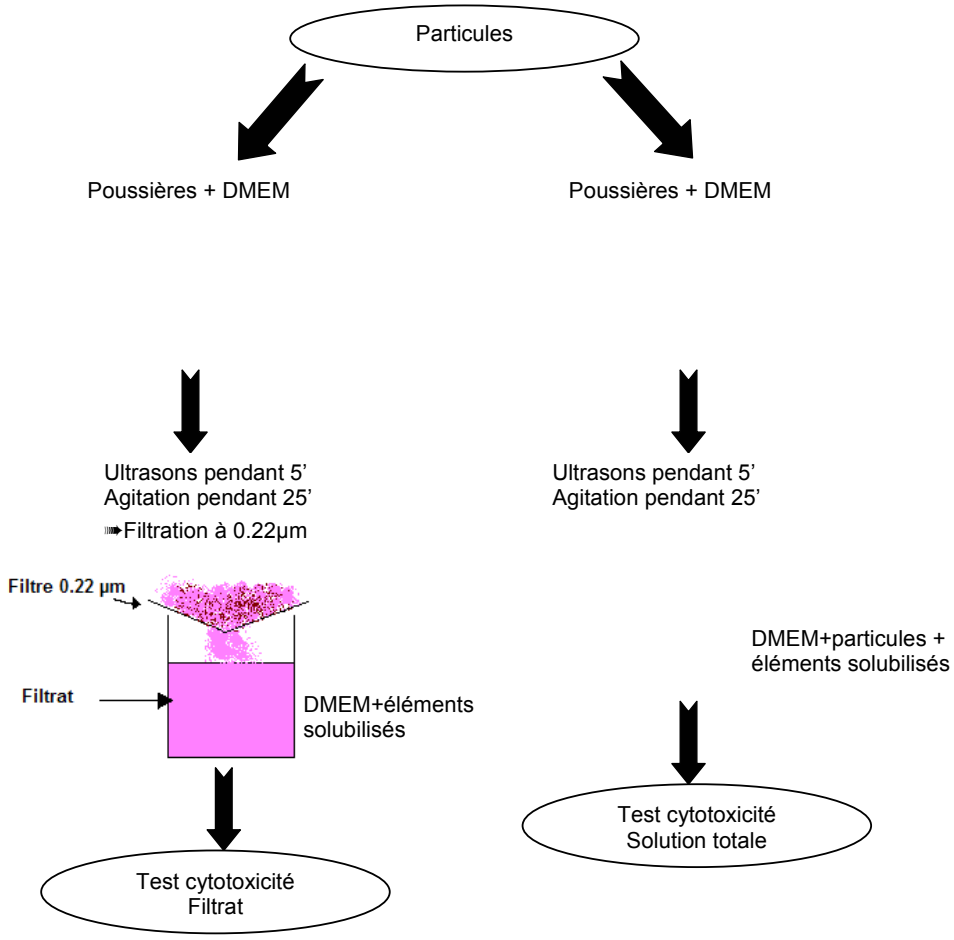


Figure II-1 : Préparation de la fraction filtrée et de la fraction totale particulaire.

Le choix d'agiter pendant 25 minutes a été effectué d'après des tests de cinétique de dissolution sur les particules. Aussi, on a constaté que 30 minutes (vs 5, 100 et 180 minutes) était le temps nécessaire pour mettre en solution le maximum d'éléments (Cd en particulier).

Les particules ont été mises en solution dans du DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium). Ce milieu nutritif a été choisi comme le milieu dans lequel nous avons réalisé les différents tests cellulaires ; son pH est de 7.4 (pH physiologique) et sa composition a été décrite précédemment. Néanmoins, celle-ci diffère de celle du DMEM utilisé pour la culture cellulaire, puisque il est dépourvu de sérum de veau. En effet, l'absence de protéines dans ce milieu permettra de s'affranchir des éventuelles complexations des métaux avec celles-ci, ce qui perturberait le système et la cinétique de dissolution des éléments *(42)*. La teneur en impuretés du DMEM est présentée dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Teneurs en impuretés dans le DMEM pur en µM.

As	Ni	Fe	Mn	Cr	Zn	Pb	Cd	Mg	Ca
<0,1	<LD	3.8	<LD	0.1	<0.1	<0,1	<0.1	416	1222

2.3.2 Composés de référence

De la même manière que pour les poussières, chaque composé de référence ($CdCl_2$, $ZnSO_4$ et $PbSO_4$) a été mis en solution dans du DMEM pur dépourvu de sérum de veau, puis passé aux ultrasons durant 5 minutes et agités pendant 30 minutes. Chaque solution totale a ensuite été incubée avec le milieu cellulaire.

Les métaux (Cd, Zn et Pb) contenus dans ces composés ont été dosés dans le DMEM afin de voir s'ils ont été solubilisés. Aussi, on a constaté que le $CdCl_2$ est dissout dans le DMEM à 85% environ alors que les proportions de $ZnSO_4$ et $PbSO_4$ mises en solution sont inférieures à 2%, indiquant qu'ils sont très peu solubles dans ces conditions.

2.3.3 Contrôles et répliques

Pour chaque test effectué un contrôle (DMEM pur) a été effectué. D'autre part, à titre indicatif, nous avons réalisé un contrôle avec du DMEM pur contenant du sérum de veau.

L'absence de sérum de veau influence la viabilité cellulaire en induisant un effet délétère de 25% des cellules. Cependant, les suspensions testées ayant été préparées avec du DMEM sans sérum de veau, nous nous sommes basés sur les résultats du contrôle sans sérum de veau.

Chaque test effectué pour une solution donnée à une concentration donnée a été effectué 6 fois. Les barres d'erreur indiquées sur les différents graphiques représentent les écart-types calculés pour ces six valeurs.

3 Réponse inflammatoire pulmonaire après inhalation de poussières d'émissions d'usine d'agglomération.

Objectif : Caractériser la réponse inflammatoire dans des poumons de rats due à une inhalation de poussières d'usine d'agglomération.

Les tests de toxicité réalisés *in vivo* permettent de quantifier directement l'impact sur la santé d'une inhalation de particules. Les tests sont généralement réalisés sur des souris ou des rats. Or, le protocole mis en place pour l'inhalation de particules est lourd et nécessite un appareillage spécial. En effet, un dosimètre de type Nose-Only est indispensable à l'étude afin de contrôler le débit d'air et la concentration en aérosol inhalé.

De ce fait, l'instillation nasale ou intratrachéale de solution saline enrichie en particules analysées est clairement employée lors d'études de toxicité *(23,24,38)*. Le protocole est généralement appliqué sur des rats. Aussi, après instillation intratrachéale de la solution toxique, l'animal est euthanasié et un lavage broncho-alvéolaire est réalisé afin de quantifier les organites cellulaires témoins d'une réponse pulmonaire inflammatoire.

Kodavanti *et al*., (1998) *(24)* ont étudié la toxicité engendrée par des cendres volantes résultant de la combustion d'huiles fossiles (ROFA : Residue Oil Fly Ash). Pour ce faire, un échantillon de particules ROFA est mis en suspension dans une solution saline puis agité pendant 20 minutes. La solution est ensuite instillée dans la trachée de l'animal sous anesthésiant (Halothane). 24 heures après l'injection, les rats ont été euthanasiés par une injection de penthobarbital de sodium (50mg/kg). Un lavage broncho-alvéolaire a ensuite été réalisé à trois reprises avec une solution tampon phosphatée (pH physiologique 7.4) à raison de 28 ml/kg. Le comptage de cellules présentes ainsi que l'analyse des protéines, albumine, lactate déshydrogénase, ont montré la présence d'une réponse inflammatoire importante due à l'instillation.

Adamson *et al*., (2000) *(38)* ont choisi de prendre une masse de 1 mg de poussières diluées dans 0.1 ml d'eau pure. En effet, la quantité de particules (urbaines atmosphériques) minimum pour déclencher une vive réaction inflammatoire trois jours après injection a été déterminée à cette concentration.

3.1 Protocole expérimental

L'expérience a été réalisée sur 20 rats mâles âgés de trois mois (320 g en moyenne) au laboratoire de pathologie respiratoire de la faculté de médecine de Marseille.

La fraction soluble de ces particules pouvant engendrer une réponse inflammatoire différente de la fraction insoluble, nous avons effectué deux expériences en parallèle ; nous avons injecté à certains rats seulement la fraction soluble des particules, et à d'autres rats la fraction totale particulaire. Aux vues des études publiées, nous avons choisi de préparer l'instillât avec 1mg de poussières/0.1 ml de sérum physiologique (solution de chlorure de sodium à 0.9%). Bien qu'élevée, cette concentration permet d'avoir une référence pour d'éventuelles études avec des concentrations plus faibles *(23)*.

L'injection a été effectuée par instillation intratrachéale à l'aide d'une aiguille incurvée 25G sous anesthésie générale (Uréthane + Penthobarbital). L'injection a été réalisée en trois temps : Injection de 0.05 ml dans le lobe droit, puis injection de 0.05 ml dans le lobe gauche, puis injection d'air afin de faire pénétrer la solution instillée.

3.1.1 Préparation des solutions

Comme précédemment, nous avons souhaité différencier la fraction « soluble » de la fraction totale. La fraction soluble a été préparée de la façon suivante : des aliquots de 2 mg de poussières PM EMIS TFA /0.2 ml de sérum physiologique ont été préparés dans des eppendorfs puis agités pendant 30 minutes. La solution a ensuite été filtrée à 0.22µm afin de ne récupérer que le surnageant directement instillé dans la trachée des cobayes. La suspension totale a été préparée à partir de 2 mg de poussières PM EMIS TFA /0.2 ml dans des eppendorfs puis agités pendant 30 minutes. Les solutions ont ensuite été instillées.

o **Nomenclature des différents groupes de rats :**

- 1 groupe T témoin vrai : n = 3 (pas d'instillation)
- 1 groupe témoin physio P24 (instillation de sérum physiologique à 24h) : n=2
- 1 groupe témoin P72 (instillation de sérum pur à 72h) n= 2
- 1 groupe C24 à 1mg/0.1ml à 24h (suspension totale : particules+dissous): n=4
- 1 groupe C72 à 1mg/0.1 ml à 72 heures (suspension totale : particules+dissous): n=4

- 1 groupe D24: à 1mg/0.1 ml à 72 heures (suspension filtrée) n=4
- 1 groupe D72 à 1mg/0.1 ml à 24 et 72h (suspension filtrée) : n=4

Les différents intervalles de temps (24 heures et 72 heures) suivant l'injection permettent d'observer s'il a une évolution des observations entre ces deux temps.

o **Analyse des poumons**

La moitié des rats de chaque groupe instillé (1 pour les groupes P, et 2 pour les groupes C et D) a subi un lavage bronchoalvéolaire sur les deux poumons à raison de 28 ml/kg de sérum physiologique instillés. Le liquide broncho-alvéolaire recueilli par lavage pulmonaire comprend le surfactant solubilisé par le sérum physiologique, mais aussi tout ce qui se trouve dans les lumières des voies aériennes de conduction, c'est à dire principalement du mucus. Il contient aussi, des globules blancs (macrophages, lymphocytes), des protéines (celles du surfactant, mais aussi des mucines en abondance (protéines du mucus), des immunoglobulines, les sécrétions des glandes séreuses, des peptides très variés (neuromédiateurs, facteurs de croissance), quelques protéines sériques. La proportion de LBA recueillie est d'environ 75 %.

Une partie du LBA recueilli a permis le comptage cellulaire (macrophages alvéolaires) sur cellule de Malassez. Une autre partie du LBA a été centrifugée pour le dosage des métaux lourds.

Les poumons de l'autre moitié du nombre de rats de chaque groupe instillé (1 pour les groupes P, et 2 pour les groupes C et D) ont été conservés pour l'analyse histologique.

3.1.2 Dosage des métaux dans le sérum physiologique

La composition du sérum physiologique pur a été préalablement analysée par ICP-MS (les conditions d'acquisition figurent en ANNEXE A). A titre indicatif, elles sont comparées aux concentrations du sérum physiologique dans lequel les particules ont été dissoutes pendant 30 minutes puis filtrées à 0.22 µm (Tableau II-5).

Dans le sérum physiologique pur, les concentrations en métaux sont relativement faibles sauf pour le Cu, le Zn, le Fe et le Ca. Néanmoins, la forte solubilité des métaux des particules sidérurgiques (PM EMIS TFA) (surtout Pb, Cd, Zn, Cu, Br) dans le sérum physiologique

influence la composition de la solution, et on observe une forte augmentation des teneurs en métaux dans la solution filtrée.

Tableau II-5: Composition du sérum physiologique pur et du mélange « sérum physiologique + particules »filtré à 0.22µm exprimé en µg/L.

Eléments	Sérum phy pur	(Sérum phy + PM) filtré	Proportion dissoute
Cr	5	10	0.7%
Cd	1,8	5023	95%
Pb	45	58461	55%
Zn	762	8994	85%
Mn	5,9	2118	25%
Cu	231	3375	35%
As	9	9	1%
Ni	9	12	2%
V	<0,1	0,9	0.5%
Fe	45	762	0.1%
Ca	522	86520	/
K	5766	/	/
Mg	53	1214	/

L'erreur sur la mesure est de 5% pour Cr, Cd, Pb, Mn, Cu, As, Ni, et V ; de 10 % pour Zn, Fe, K et Mg.

Les métaux les plus dissous dans le sérum physiologique sont Cd et Zn, alors que 50% du Pb sont mis en solution. Ces résultats sont en accord avec leur solubilité dans l'eau à 25°C. Seul le Pb paraît plus soluble dans le sérum physiologique que dans l'eau.

3.1.3 Significativité des résultats

La significativité des données obtenues pour le comptage des macrophages alvéolaires ainsi que les concentrations dans le sang et le LBA ont été vérifiées à l'aide du logiciel statistique Sigma Stat. Le test statistique utilisé est le test T et permet de savoir si la différence

entre deux moyennes de données est significative ou pas. Le test utilise les écarts-types des échantillons. Si la différence entre les moyennes des échantillons est élevée par rapport à la variabilité estimée à l'intérieur des populations, alors les moyennes des populations ne seront vraisemblablement pas identiques. La valeur critique du test T est *t* décrit par la formule suivante pour deux populations de données a et b.

avec μ : moyenne des population,
SCE : somme des carrés des écarts
n : nombre de répliques.

Résultats

1 Etude de l'impact des poussières sidérurgiques sur la viabilité cellulaire

1.1 Influence de la concentration des poussières sidérurgiques

Afin de déterminer à partir de quelle dose les poussières génèrent un effet cytotoxique sur les fibroblastes, nous avons effectué un test WST-1 en utilisant différentes concentrations de particules dans le DMEM. Les concentrations testées sont 0.5 ; 1 ; 2 et 5 mg de poussières/ml de DMEM. Les deux types de suspension (filtrée et totale) ont été testées pour chaque concentration. Les résultats sont présentés dans la Figure III-1 :

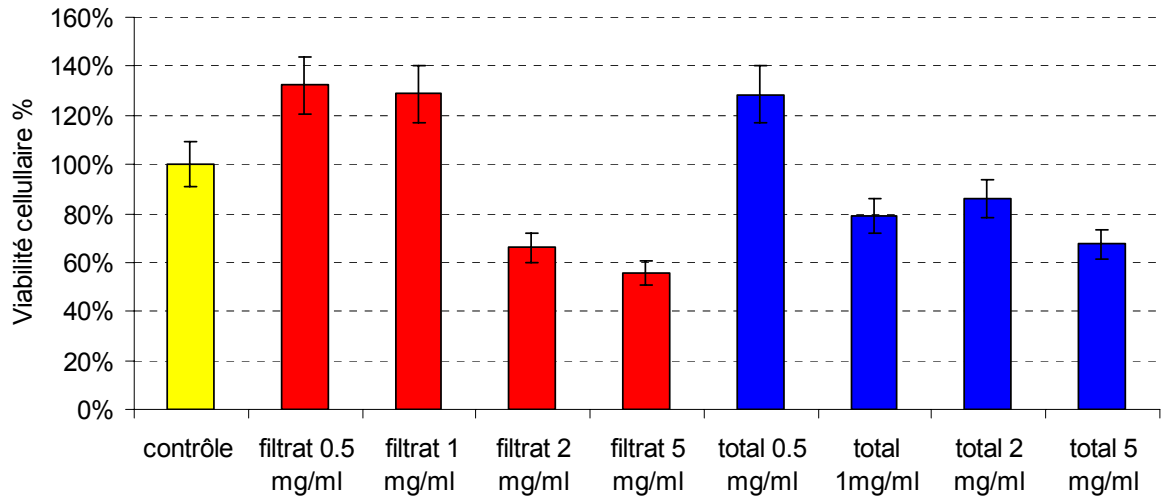


Figure III-1 : Viabilité cellulaire observée à 24 heures pour le filtrat et la solution totale de poussières à différentes concentrations.

Après 24 heures d'incubation, on observe des effets différents selon le type de suspensions étudiées :

⇒ ***Filtrat***

La mise en contact du filtrat contenant 0.5 et 1 mg/ml de poussières avec les fibroblastes entraîne une amélioration de leur viabilité par rapport au contrôle. Or on a vu précédemment que la viabilité cellulaire des contrôles est meilleure (de 25%) lorsque le DMEM contient du SVF. Ainsi, l'amélioration de la viabilité cellulaire pour de faibles concentrations de particules peut être attribuée à un effet analogue à celui provoqué par la

présence de SVF dans le DMEM. Ce n'est qu'à partir de 2 mg/ml que le filtrat induit une diminution significative de la viabilité cellulaire d'environ 30%. A 5 mg/ml, la mortalité cellulaire est de 45%.

⇒ ***Suspension totale***

La mise en contact de particules à une concentration de 0.5mg/ml induit le même effet qu'avec la suspension filtrée. En revanche, pour une concentration de 1 mg/ml, la mortalité est de l'ordre de 20%. Ainsi, la suspension particulaire induit un effet cellulaire délétère à moindre dose que la suspension filtrée. Toutefois, dès 2mg/ml, les effets sont comparables.

Ces résultats, sans exclure un effet des particules en tant que telles, mettent en évidence un impact cellulaire provoqué par les composés solubilisés lors de la mise en solution des particules dans le milieu de culture. Cette hypothèse est confortée par des études qui ont montré le rôle important de la fraction soluble dans la toxicité de différents types de particules *(24,38,43)*.

1.2 Influence du temps d'incubation sur la toxicité des poussières PM EMIS TFA

En raison de l'effet observé avec la concentration de 5 mg/ml pour les deux types de suspension, nous avons choisi de travailler avec cette concentration, et de regarder les effets cellulaires après 2h, 24h et 48h d'incubation des suspensions avec le milieu cellulaire. Les résultats sont présentés sur la Figure III-2 :

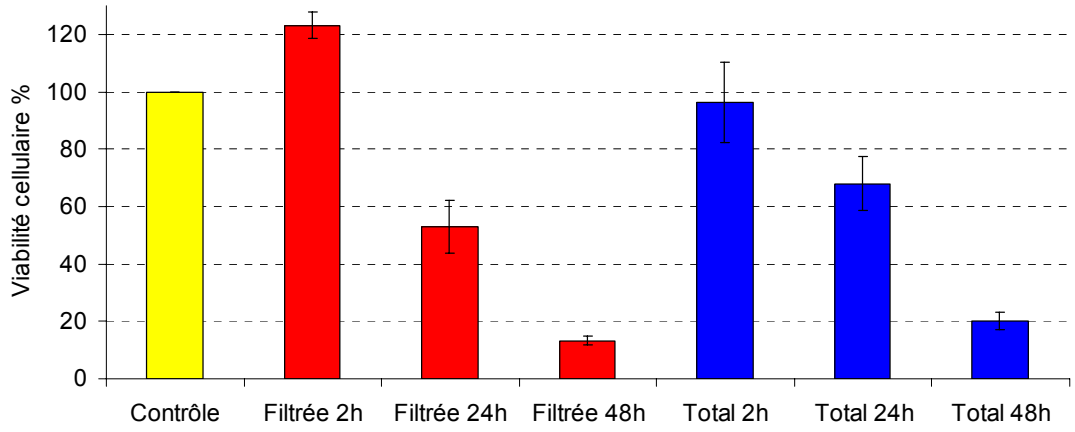


Figure III-2 : Viabilité cellulaire observée pour le filtrat et la suspension totale à 5mg/ml de DMEM pour différents temps d'incubation.

⇒ ***Après 2h d'incubation***

Aucun effet significatif n'est observé pour les deux types de suspension. Le filtrat induit le même effet que le contrôle DMEM pourvu de SVF.

⇒ ***Après 24h et 48h d'incubation***

La viabilité cellulaire diminue d'au moins 30% à 24h et de 80% à 48h. Aucune différence significative n'est observée entre les effets du filtrat et ceux de la suspension totale. Ces résultats semblent indiquer que les composés responsables de cette toxicité cellulaire se trouvent dans le filtrat.

Tableau III-1 : Concentration en métaux dans le DMEM filtré à 0.22µm.

	Cr	**Cd**	**Zn**	**Pb**	**Mn**	**V**	**As**	**Fe**	**Ni**
Concentration (µM)	0.2	6	10	2.5	2.6	<LD	0.1	4	0.1
Proportion dissoute* (%)	0.1	100	60	5	20	3	15	1	15

**Proportion d'un métal en solution calculée par rapport à sa concentration totale dans les poussières. L'erreur sur la mesure est de 5% pour Cr, Cd, Pb, Mn, Ni et V et de 10% pour Zn et Fe.*

Les concentrations en Fe, Cr et Ni ne sont pas très différentes de celles dans le DMEM pur indiquant qu'ils n'ont pas ou peu été solubilisés. En revanche, on observe une nette augmentation des teneurs en Cd, Zn et Pb. Leur mise en solution est pourtant relative puisque seulement 5 % du Pb total contenu dans les poussières a été solubilisé contre 60 et 100 % respectivement pour Zn et Cd en raison de leur spéciation.

Ainsi, les résultats obtenus montrent que les poussières émises par l'atelier d'agglomération entraînent une diminution de la viabilité à partir de 5 mg/ml. L'effet le plus fort est observé à 48h bien que l'on observe une mortalité négligeable à 24h. Néanmoins, on n'observe pas de différence significative de la toxicité entre les deux types de suspension, ce qui indique que les composés responsables de cet effet sont probablement contenus dans la suspension filtrée. Ainsi la solubilité des composés et donc la spéciation des éléments semblent jouer un rôle dans la cytotoxicité de ces particules.

Aux vues des fortes concentrations en métaux dissous dans le DMEM (Pb, Cd et Zn), et de la grande solubilité du Cd et du Zn, nous avons testé de manière isolée puis associée trois composés contenant ces métaux dont la présence dans les poussières est avérée ou soupçonnée. Ces phases sont :

- $CdCl_2$
- $ZnSO_4$
- $PbSO_4$.

1.3 Tests effectués sur les composés de référence

1.3.1 $CdCl_2$

L'effet sur la viabilité des fibroblastes a été testé sur le $CdCl_2$ dont la mise en solution a été décrite précédemment. Nous avons réalisé des tests avec des gammes de concentration de 0 à 100µM. Les résultats sont présentés ci après (Figure III-3) :

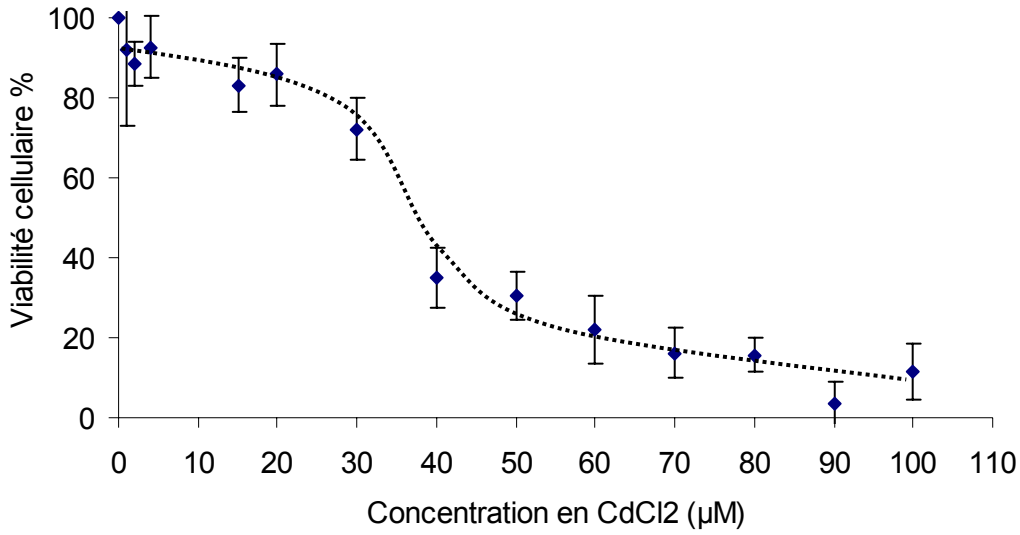


Figure III-3 : Viabilité cellulaire en fonction de la concentration en $CdCl_2$. Chaque point est la moyenne de 6 répliques. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type calculé sur les six valeurs. En pointillé, le tracé de la sigmoïde pour la détermination de l'IC_{50}.

D'après la figure ci-dessus, on observe un effet délétère de la viabilité cellulaire en fonction de l'augmentation de la concentration en $CdCl_2$ puisqu'à 20µM on a une viabilité cellulaire de 80%, alors qu'à 100µM, la viabilité n'est plus que de 10%. Cette diminution permet de déterminer l'IC_{50} au moyen d'une sigmoïde d'équation :

$$y=1/(1-e^{(-x)})$$ (équation de Boltzmann)

Celui-ci est de l'ordre de 40 µM. Cette valeur est proche que celle déterminée par Carrière *et al*., (2003) *(44)* (50 µM pour des fibroblastes). Ce résultat montre que $CdCl_2$ exerce un effet cytotoxique comme ça l'a déjà été montré *(45,46)*.

1.3.2 $PbSO_4$

L'effet sur la viabilité des fibroblastes a été testé sur le $PbSO_4$ dont la mise en solution a été décrite précédemment. Nous avons réalisé des tests avec des gammes de concentration de 0 à 500µM. Les résultats sont présentés ci après (Figure III-4) :

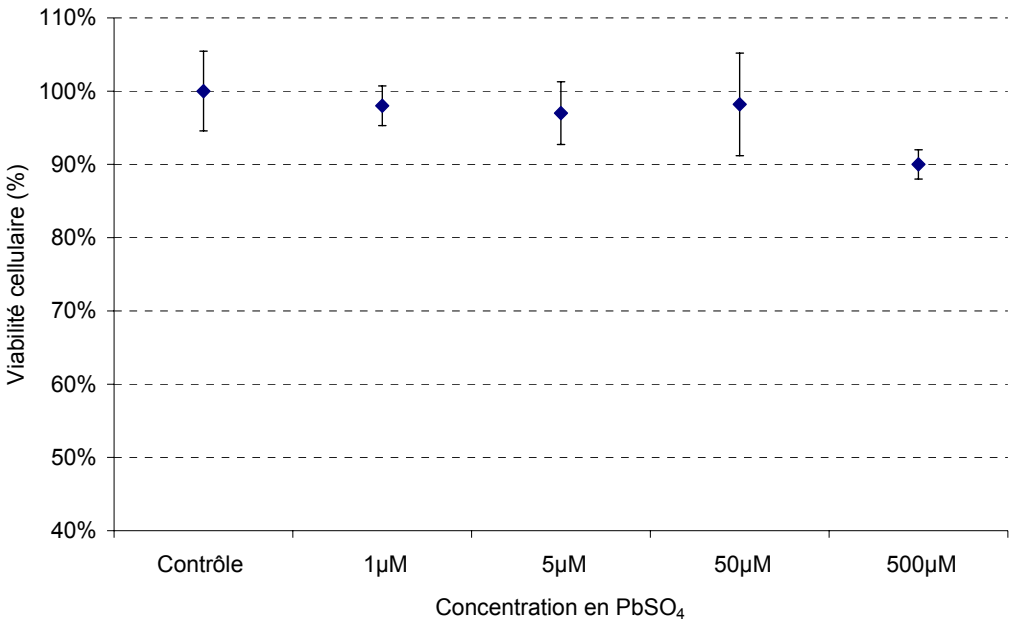


Figure III-4 : Viabilité cellulaire en fonction de la concentration en $PbSO_4$. Chaque point est la moyenne de 6 répliques. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type calculé sur les six valeurs**.**

Le test WST-1 appliqué au $PbSO_4$ en présence du DMEM, montre que malgré les importantes concentrations en $PbSO_4$ dans le milieu, ce composé n'a pas d'effet sur la viabilité cellulaire après 24 heures d'incubation, puisqu'à 500µM, la mortalité cellulaire n'est que de 10% environ. La faible solubilité du Pb peut être expliquée par la présence de composés phosphatés dans le DMEM qui se complexe avec le Pb et le rend alors indisponible. Ainsi, le DMEM ne semble pas être le milieu adapté pour tester la toxicité du $PbSO_4$ sur les cellules.

1.3.3 $ZnSO_4$

Enfin, nous avons réalisé ce même test de viabilité cellulaire pour le $ZnSO_4$ pour une gamme de concentration allant de 0 à 1000µM. Les résultats sont présentés ci-après (Figure III-5).

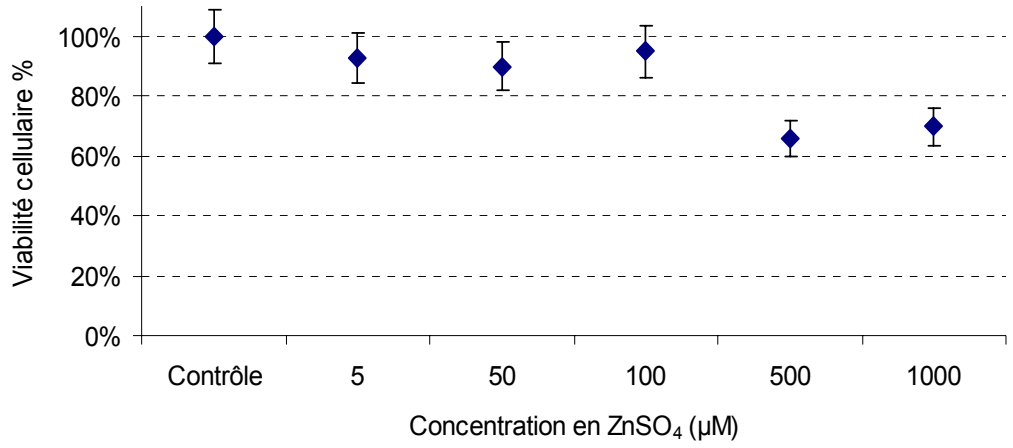


Figure III-5 : Viabilité cellulaire en fonction de la concentration en $ZnSO_4$. Chaque point est la moyenne de 6 répliques. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type calculé sur les six valeurs**.**

Les concentrations 5, 50 et 100µM n'entraînent pas d'effet significatif sur les fibroblastes. C'est seulement à partir de 500µM que l'on observe un effet délétère de la viabilité cellulaire. Cependant, l'effet observé est faible par rapport au $CdCl_2$ car la concentration à partir de laquelle on a une mortalité cellulaire est bien plus importante dans le cas du $ZnSO_4$.

1.3.4 $CdCl_2$ en présence de $ZnSO_4$

Afin d'observer si la présence dans une même solution de deux des composés étudiés influe sur leur cytotoxicité, nous avons testé les composés deux à deux ($CdCl_2$ vs. $ZnSO_4$, $CdCl_2$ vs. $PbSO_4$ et $ZnSO_4$ vs. $PbSO_4$). Toutefois, comme on pouvait s'y attendre, la faible solubilité de $PbSO_4$, sa présence avec $ZnSO_4$ ou $CdCl_2$ n'a entraîné aucune modification de la viabilité cellulaire par rapport à l'effet des produits incubés seuls. Aussi, nous ne présenterons ici que les résultats obtenus pour le $CdCl_2$ en présence du $ZnSO_4$. Nous avons préparé différentes suspensions contenant 100µM de $ZnSO_4$ et des concentrations variables de $CdCl_2$ (de 0 à 100µM). Dans ces conditions expérimentales, les résultats obtenus nous ont permis de déterminer la valeur de l'IC_{50} du $CdCl_2$ comme décrit plus haut (Tableau III-2).

Tableau III-2 : IC_{50} du $CdCl_2$ en fonction de la concentration en $ZnSO_4$.

	$ZnSO_4$	
Concentration	0µM	100µM
IC_{50} $CdCl_2$	40µM	80µM

Ainsi, la présence de $ZnSO_4$ dans la solution diminue la toxicité du $CdCl_2$. En effet, l'IC_{50} du $CdCl_2$ en présence de 100µM de $ZnSO_4$ est de 80µM contre 40µM pour le $CdCl_2$ seul (Figure III-3). Cet effet a déjà été observé dans des études précédentes qui ont montré que 100µM de $ZnSO_4$ décroît la sensibilité des fibroblastes humains à l'acétate de Cd *(47)*. Bien que notre étude n'explique pas comment Zn induit une tolérance au Cd, il a été montré que deux mécanismes pourraient expliquer ce phénomène : d'une part Zn entraîne une augmentation des métallothionéines, lesquelles forment un complexe avec Cd, le rendant alors indisponible donc moins toxique *(47)*. D'autre part, il est possible de considérer que Zn entre en compétition avec Cd au niveau du système de transport membranaire ce qui diminue la pénétration de Cd dans les cellules *(48)*.

Afin d'observer l'effet réel du Zn sur l'IC_{50} du $CdCl_2$, nous avons testé $ZnSO_4$ à différentes concentrations (de 25 à 250µM) en présence d'une concentration constante de $CdCl_2$ (valeur de l'IC_{50} : 40µM). Les résultats sont présentés ci-après (Figure III-6) :

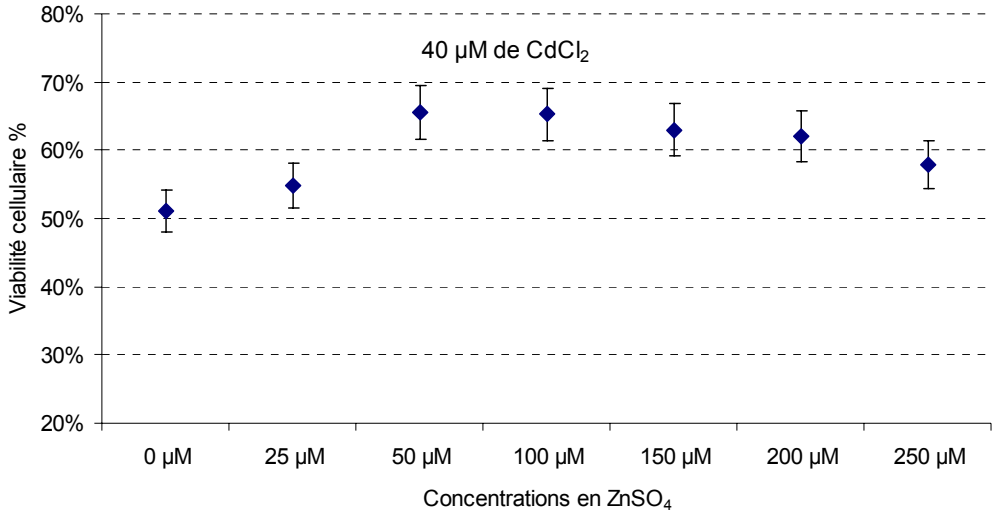


Figure III-6 : Amélioration de la viabilité cellulaire pour $CdCl_2$ en fonction de la concentration en $ZnSO_4$.

L'augmentation de $ZnSO_4$ (de 25 à 100 µM) en présence de $CdCl_2$ améliore la viabilité cellulaire de 10 à 30%. A partir de 150µM de $ZnSO_4$, la viabilité diminue en restant toutefois supérieure à celle du $CdCl_2$ seul. Cet effet est probablement dû au fait qu'à partir d'une certaine concentration, le $ZnSO_4$ à son tour entraîne une certaine toxicité cellulaire.

1.4 Conclusion

L'étude des composés purs a montré que $CdCl_2$ et $ZnSO_4$ peuvent entraîner une diminution de la viabilité cellulaire. En revanche, ils interagissent entre eux, soit par effet direct soit par effet indirect et entraînent une diminution de la cytotoxicité du $CdCl_2$ (IC_{50} passe de 40 à 80µM).

En se référant aux résultats des dosages des métaux contenus dans les poussières dissous dans le DMEM, la concentration en Cd est seulement de 6µM et celle du Zn est de 10µM. Ces concentrations sont nettement plus faibles que celles pouvant engendrer un effet délétère au niveau des cellules (observés sur les composés de références). Ainsi, on peut admettre que ce ne sont pas ces espèces métalliques qui entraînent la cytotoxicité observée des poussières. Ainsi, ce sont d'autres composés métalliques, organiques ou autres, relativement solubles (puisqu'on a vu que le filtrat entraîne une baisse de la viabilité cellulaire) qui sont responsables de la diminution de la viabilité cellulaire provoquée par les poussières. En réalisant par GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) un dosage des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) dans la fraction filtrée des poussières, nous pouvons affirmer, du fait de leur concentration négligeable dans la fraction dissoute que ces espèces organiques ne sont pas impliquées dans cet effet. D'autre part, la filtration à 0.22µm ne permet pas de retenir les particules colloïdales dont la taille est inférieure à 0.20µm. Ainsi, ces nanoparticules peuvent être responsables de l'effet observé *(1)*. Afin de confirmer cette hypothèse, il sera intéressant de filtrer la suspension à 0.02µm par exemple.

Ainsi, au terme de cette étude préliminaire, nous avons pu mettre en évidence l'effet des poussières sur les fibroblastes humains, et le rôle de la fraction soluble de ces particules dans leur cytotoxicité. Nous pouvons affirmer que, malgré leur forte solubilité due à leur spéciation, Cd et Zn ne peuvent à eux seuls expliquer l'effet observé. Les tests effectués ne nous ont pas permis de déterminer quels sont les composés responsables de la diminution de la viabilité cellulaire provoquée par les poussières d'émission de l'atelier d'agglomération. Une étude plus approfondie qui s'intéresserait à la fraction colloïdale par exemple, permettrait de répondre à cette question.

2 Réponse inflammatoire pulmonaire après inhalation de poussières d'émissions d'usine d'agglomération.

2.1 Comptage cellulaire

Un comptage des cellules (macrophages alvéolaires) présentes dans le liquide broncho-alvéolaire *(49)* a été effectué 24 et 72 heures après l'instillation des deux types de suspension (filtrée ou totale). Les résultats sont présentés ci-après (Figure III-7).

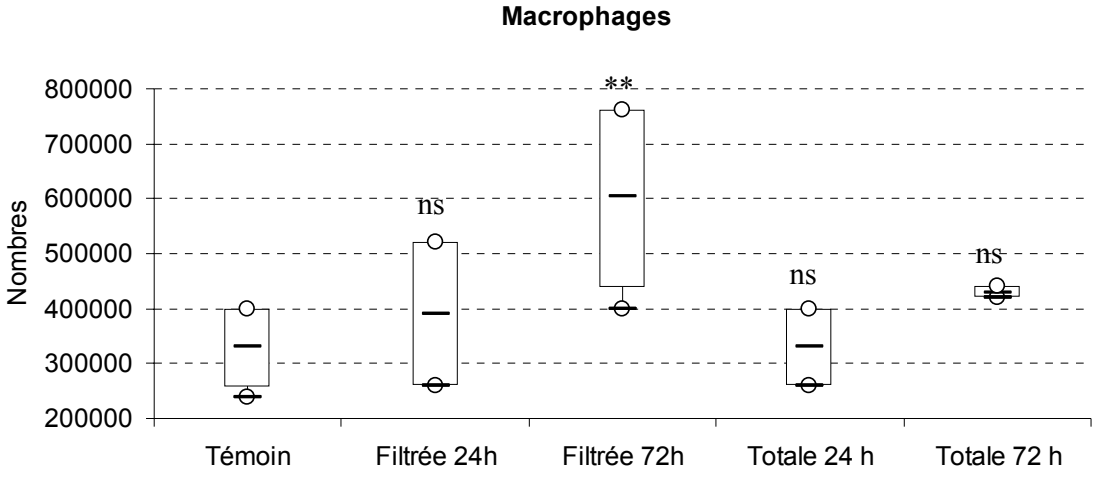


Figure III-7 : Comptage des macrophages alvéolaires après instillation. Les ronds correspondent aux valeurs extrêmes, les traits centrés aux moyennes. ns = non significatif ; **=significatif ($p<0.01$).

Le nombre de macrophages présents dans le LBA est variable en fonction de l'instillation subie par le rat. En effet une augmentation significative ($p<0.01$) du nombre de macrophages alvéolaires (MA) est visible 72 heures après l'instillation de la solution filtrée. Aux vues des résultats, 24 heures semblent trop courtes pour enregistrer une réponse cellulaire. En effet, Adamson *et al*., 2000 *(38)* effectuent leur comptage cellulaire dans le LBA 3 jours après l'instillation. L'instillation de la solution totale entraîne aussi une augmentation du nombre de MA à 72 heures, mais la significativité de cette augmentation est plus ambiguë.

Cette première approche permet d'observer que le filtrat issu des particules émises par l'atelier d'agglomération a un effet non négligeable sur le système immunitaire pulmonaire du rat *(23,24)*.

2.2 Dosage des métaux dans le LBA

Les dosages des métaux effectués dans le LBA sont présentés ci après. Ayant peu de variation des résultats en fonction du temps, nous avons rassemblé, pour plus de clarté, les résultats à 24 et 72 heures après l'instillation de la solution totale, et les résultats à 24 et 72 heures après l'instillation du filtrat. Les résultats sont présentés pour Zn. Les teneurs en Pb, Cd, Cr étant trop faibles dans le LBA après instillation (<LD), elles ne présentent aucune différence significative par rapport au témoin.

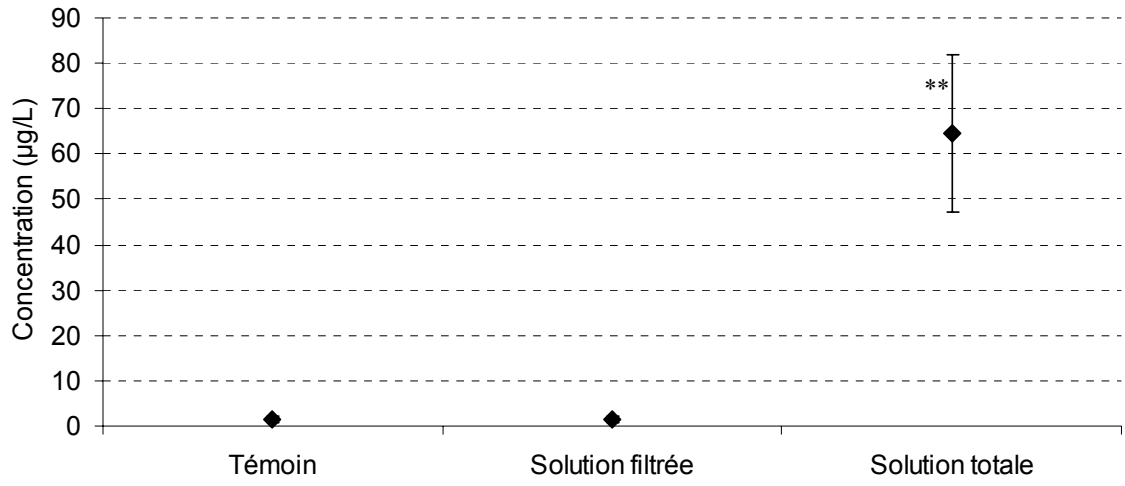


Figure III-8 : Concentration en Zn dans le LBA acellulaire après instillation de la fraction filtrée ou totale. Les barres d'erreur représentent les écart-types. **=p<0.01

Les résultats montrent que la concentration dans le LBA est plus importante après l'instillation de la solution totale. Ceci suggère donc qu'en plus du Zn solubilisé rapidement, (ce qui n'entraîne pas une forte concentration dans le LBA), les particules doivent progressivement continuer à se dissoudre en augmentant ainsi la teneur en Zn solubilisé dans le LBA.

2.3 Dosage des métaux dans le sang

Le sang total prélevé sur chaque rat instillé a été analysé par ICP-MS après minéralisation. Les résultats sont présentés pour Pb, Zn, et Mn.

Les concentrations observées pour Cd sont inférieures aux limites de détections et n'ont donc pas pu être traitées.

⇒ ***Pb***

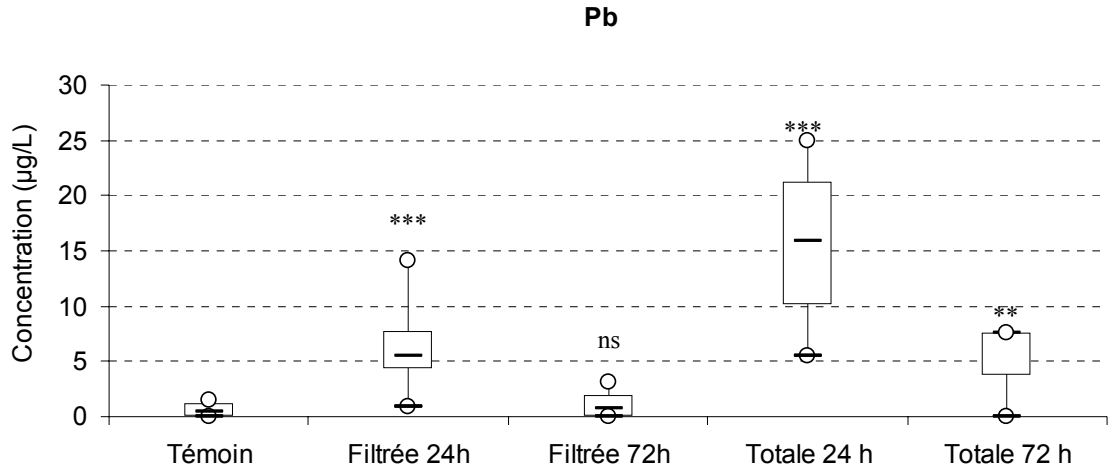


Figure III-9 : Concentration du Pb sanguin des rats 24 et 72 heures après l'instillation de la solution filtrée ou totale. Ns=non significatif ; **=p<0.01 ;***=p<0.001.

La concentration en Pb varie selon le matériel instillé (solution filtrée ou solution totale) et avec le temps (24 ou 72 heures).

- 24 heures après l'instillation de la solution filtrée, la concentration en Pb augmente de façon significative dans le sang alors que l'on n'en détecte quasiment pas à 72 heures.

- Dans le cas de l'instillation de la solution complète, on mesure de la même manière une forte concentration en Pb à 24 heures contrairement à 72 heures.

Dans les deux cas, la faible concentration en Pb à 72 heures suggère une élimination du Pb dans le sang. D'autre part, la concentration en Pb dans le sang est plus importante lors de l'instillation de la solution totale. Le Pb associé à la fraction particulaire instillée est donc aussi passé dans le sang. Néanmoins nous ne sommes pas en mesure de préciser par quel moyen.

Ce test indique qu'après instillation des particules, une partie du Pb sous forme dissoute (ou non) passe dans le sang en 24 heures. Il semble cependant qu'il soit éliminé (soit par migration vers les organes, soit par élimination naturelle) au bout de 72 heures.

⇒ ***Zn***

Le dosage du Zn dans le sang montre des résultats différents de ceux du Pb. En effet, on n'observe pas d'augmentation significative du Zn dans le sang après l'instillation de la solution filtrée à 24 ou 72 heures indiquant que la proportion de Zn dissous dans le sérum physiologique n'a pas franchi la barrière sanguine ou a été éliminée rapidement. De même, après l'instillation de la solution totale, les teneurs en Zn sont peu élevées par rapport au témoin (qui présente une forte dispersion) bien qu'après 24 heures, on constate une petite augmentation de Zn dans le sang. A 72 heures de l'instillation, le sang ne contient plus de Zn en quantité significative suggérant comme pour le Pb une élimination rapide ou une migration vers les organes par exemple.

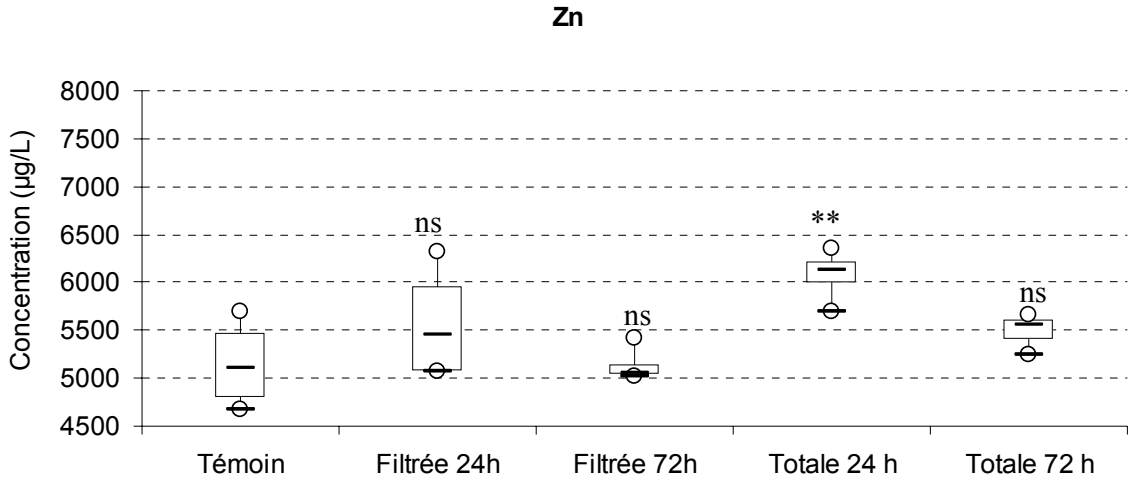


Figure III-10 : Concentration en Zn sanguin des rats 24 et 72 heures après l'instillation de la solution filtrée ou totale. Ns=non significatif ; **=p<0.01 .

2.4 Discussion

Le fait que l'on ne trouve pas de Cd dans le LBA est étonnant du fait de la concentration en Cd mis en solution dans le sérum physiologique instillé (5023 µg/L). Contrairement au cas du Pb qui est rapidement majoritairement transféré dans le sang, on ne retrouve pas non plus de Cd sanguin. Aussi, plusieurs hypothèses sont possibles afin d'expliquer ce phénomène : (i) le Cd est associé à des protéines ou a été phagocyté. Dans ce cas, ayant effectué le dosage des

métaux dans du LBA acellulaire (centrifugé), nous n'avons pas pu détecter Cd. Ainsi, il faudrait effectuer un dosage du Cd sur la fraction cellulaire contenue dans le LBA. (ii) La déperdition d'eau par les voies respiratoires sous forme de minuscules gouttelettes est très importante. L'eau expirée contient de nombreuses espèces inhalées *(50)*. Aussi, Cd étant très soluble, il a pu être éliminé par la respiration. (iii) Enfin, le Cd a pu être éliminé par la voie urinaire en un temps très court, inférieur à 24h.

Le Pb est retrouvé rapidement (24 heures) dans le sang. La demi-vie du Pb dans le sang étant relativement longue (environ 30 ans), la chute de sa concentration au bout de 72 heures suggère une migration vers les organes. Afin d'avoir une réponse à cette question, il sera intéressant de doser Pb dans les organes les plus récepteurs tels que le foie ou les reins qui sont des organes cibles.

Le fait que l'on trouve des teneurs importantes de Zn dans le sang et une dispersion des valeurs pour le témoin (Figure III-10) peut être due au fait que la valeur normale de zincémie est importante chez les mammifères (entre 1000 et 10000 µg/L). Aussi, les fortes concentrations observées chez les témoins peuvent être dues au fait que l'on mesure leur zincémie naturelle.

3 Conclusion de l'étude préliminaire de l'impact des poussières sur des systèmes vivants.

Cette étude constitue une première approche d'un travail en toxicologie complet et approfondi.

Elle permet cependant de répondre à certaines interrogations :

1. La solution « filtrée », dont on peut penser qu'elle est essentiellement constituée des éléments solubilisés (bien que la filtration à 0.22 µm n'empêche pas la présence de colloïdes dans le surnageant), entraîne une baisse de la viabilité cellulaire à partir d'une concentration de 5 mg/ml. Le dosage du filtrat a permis de montrer que Cd et Zn sont les principaux métaux solubilisés, ce qui n'est pas étonnant aux vues de leur spéciation ($CdCl_2$ et $ZnSO_4$ relativement solubles). Toutefois, ces concentrations sont bien inférieures à celles nécessaires pour entraîner une mortalité cellulaire, ce qui indique que la fraction soluble de ces deux métaux n'est pas impliquée dans le caractère cytotoxique des poussières. Ainsi, les composés

solubles entraînant une diminution de la viabilité cellulaire ne sont, à ce stade de l'étude, pas déterminés.

2. La solution « totale » constituée des particules et des éléments solubilisés entraîne elle aussi une cytotoxicité sur les fibroblastes humains, ce qui laisse penser, outre le fait que les particules elles-mêmes peuvent induire une cytotoxicité, que c'est la fraction soluble qui est en partie responsable de cet effet.

3. Les tests effectués sur les rats ont permis de montrer que l'instillation de la fraction filtrée, riche en métaux (Cd, Zn et Pb) n'entraîne pas d'augmentation de MA à 72 heures, contrairement à la fraction totale. Cette réponse immunitaire est due à la présence de particules (corps étrangers dans le LBA). D'autre part, la présence de Pb sanguin témoigne de la forte capacité de ce métal à diffuser vers le milieu sanguin. Cependant après 72 heures, la diminution de sa concentration laisse penser qu'il a migré vers les organes cibles et n'est donc plus présent dans le sang. La concentration en Zn dans le LBA et dans le sang est significative après l'instillation de la faction totale, ce qui suggère donc que la cinétique de dissolution du Zn est lente et que le fait d'instiller les particules qui doivent progressivement se dissoudre, augmente ainsi la teneur en Zn solubilisé dans le LBA. Quant au Cd, le fait que l'on ne le retrouve ni dans le LBA, ni dans le sang suggère une élimination soit par phagocytose, lyse, ou par voie urinaire, soit par mécanisme physique (élimination par la respiration).

Ainsi, on voit bien que les mécanismes d'action sont variables d'un élément à un autre sans pour autant à ce niveau toujours comprendre les raisons de ces différences. Le rôle des composés solubilisés a été mis en évidence dans les deux types d'étude, néanmoins, à ce stade, nous ne pouvons pas dire quels sont ces composés. Ainsi, il serait très intéressant, étant donnés ces premiers résultats, de poursuivre l'étude afin de déterminer les espèces responsables de la toxicité des poussières : par exemple, en filtrant à 0.02µm afin de voir si les nanoparticules jouent un rôle dans les effets observés et de mieux cerner les mécanismes mis en jeu dans la toxicité des poussières d'émission de l'atelier d'agglomération.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) **Anastasio, C.; Martin, S. T.** Atmospheric Nanoparticles. In *Nanoparticles in the Environment, reviews in mineralogy and geochemistry*; Banfield, J. F., Navrosky, A., Eds.: Washington, DC, 2001; Vol. 44.

(2) **Calcabrini, A.; Meschini, S.; Marra, M.; Falzano, L.; Colone, M.,** Fine environmental particulate engenders alterations in human lung epithelial A549 cells. *Environmental Research* **2003**, *95*, 82-91.

(3) **Saldiva, P. H. N.; Clarke, R. W.; Coull, B. A.; Stearns, R. C.; Lawrence, J.; Krishna Murthy, G. G.; Diaz, E.; Koutrakis, P.; Suh, H.; Tsuda, A.; Godleski, J. J.,** Lung inflammatory induced by concentrated ambient air particles is related to aprticle composition. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **2002**, *165*, 1610-1617.

(4) **Dockery, D. W.; Pope, C. A.; Xu, X. P.; Spengler, J. D.; Ware, H. J.; Fay, E. M.; Ferris, G. B.; Speizer, E. F.,** An association between air pollution and portality in six US cities. *The New england Journal of Medicine* **1993**, *329*, 1753-1759.

(5) **Monn, C.; Becker, S.,** Cytotoxicity and Induction of Proinflammatory Cytokines from Human Monocytes Exposed to Fine (PM2.5) and Coarse Particles (PM10-2.5) in Outdoor and Indoor Air. *Toxicology and Applied Pharmacology* **1999**, *155*, 245-252.

(6) **Marano, F.; Aubier, M.; Brochard, P.; Blay, F.; Marthan, R.; Nemery, B.; Nemmar, A.; Wallaërt, B.,** Impact des particules atmosphériques sur la santé: Aspects toxicologiques. *Pollution Atmosphérique* **2004**, *184*, 431-441.

(7) **Hoffmann, W.; Bergmann, R.,** Predictions of particles deposition patterns in human and rats airways. *Inhalation Toxicology* **1998**, *10*, 83.

(8) **Division; Protection; de; l'air; suisse** "10 questions sur les PM10," 2001.

(9) **Donaldson, K.; Stone, V.; Clouter, A.; Renwick, L.; MacNee, W.,** Ultrafine particles. *Occupational Environment Medicine* **2001**, *58*, 285-305.

(10) **Centre; canadien; d'hygiène; et; de; sécurité; autravail.**; Canada.

(11) **Obersdörster, G.,** Pulmonary deposition, clearance and effects of inhaled and insoluble cadmium compounds. Nordberg et al ed. Lyon, 1992.

(12) **Pope, C. A.; Dockery, D. W.; Schwartz, J.,** Review of epidemilogical evidence of health effects of particulate air pollution. *Inhalation toxicology* **1995**, *7*, 1-18.

(13) **Lippmann, M.** "Association of particulate matter components with dailymortality and morbidity in urban population," Health Effects Institute Research, Cambridge MA, 2000.

(14) **Diociaiuti, M.; Balduzzi, M.; De Berardis, B.; Cattani, G.; Stacchini, G.; Ziemacki, G.; Marconi, A.; Paoletti, L.,** The Two PM2.5 (Fine) and PM2.5-10 (Coarse) Fractions: Evidence of Different Biological Activity. *Environmental Research* **2001**, *86*, 254-262.

(15) **Monn, C.; Becker, S.,** Cytotoxicity and induction of Proinflammatory Cytokines from Human Monocytes Exposed to Fine ($PM_{2.5}$) and Coarse Particles ($PM_{10-2.5}$) in Outdoor and Indoor Air. *Toxicology and Applied Pharamcology* **1999**, *155*, 245-252.

(16) **Monn, C.; Becker, S.,** Fine and coarse particles: induction of cytokines in human monocytes. *Journal of Aerosol Science* **1998**, *29*, 305-306.

(17) **Sagai, M.; Saito, H.; Ichinose, T.; Kodama, M.; Mori, Y.,** Biological effect of diesel exhaust particles. *Free Radio. Biol. Med.* **1993**, *14*, 37-47.

(18) **Li, X.; Brown, D.; Smith, S.,** Short-term inflammatory responses following intratracheal instillation of fine and ultrafine carbon black in rats. *Inhalation Toxicology* **1999**, *709*.

(19) **Stone, V.; Shaw, J.; Brown, D.,** The role of oxydative stress in the prolonged inhibitory effect of ultrafine carbone black on epithelial cell function. *Toxicol In Vitro* **1998**, *12*.

(20) **Granum, B.; Lovik, M.,** The effect of particles on allergic immune response. *Toxicol Sci* **2002**, *65*, 7-17.

(21) **Kumagai, Y.; Arimoto, T.; Shinyashiski, M.,** Generation of reactive oxygen species during interaction of diesel exhaust particles components with NADPH-cytochrome P450 reductase and involvement of the bioactivation in the DNA damage. *Free Radio. Biol. Med.* **1997**, *22*.
(22) **Dye, J. A.; Adler, K. B.; Richard, J. H.; Dreher, K. L.,** Role of soluble metals in oil fly ash-induced airway epithelial injury and cytokine gene expression. *Am J Physiol* **2004**, *277*.
(23) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Vincent, R.,** Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicol Appl Pharmacol.* **1999**, *157*, 43-50.
(24) **Kodavanti, U.; Hauser, R.; Christiani, D.; Meng, Z.; McGee, J.; Ledbetter, A.; Richards, J.; Costa, D.,** Pulmonary responses to Oil fly ash particles in the rat differ by virtue of their specific soluble metals. *Toxicological Sciences.* **1998**, *43*, 204-212.
(25) **Fortoul, T. I.; Saldivar O., L.; Espejel-Maya, G.; Bazarro N., P.; Mussali-Galante, P.; Avila-Casado, M. d. C.; Colin-Barenque, L.; Avila-Costa, M.-R.,** Inhalation of cadmium, lead or its mixture: Effects on the bronchiolar structure and its relation with metal tissue concentrations. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2005**, *19*, 329-334.
(26) **Carpenter, D.; Arcaro, K.; Spink, D.,** Understanding the human health effects of chemical mixtures. *Environ Health Perspect* **2002**, *110*, 25-42.
(27) **Pohl, H. R.; Roney, N.; Wilbur, S.; Hansen, H.; De Rosa, C. T.,** Six interaction profiles for simple mixtures. *Chemosphere* **2003**, *53*, 183-197.
(28) **Alessio, L.; Odone, P.; Bertelli, G.; Foà, V.** "Cadmium," Commission of European Communities, 1983.
(29) **Friberg, L.; Elinder, C. G.; Kjellström, T.; Nordberg, G. F.,** Cadmium and health: a toxicological and epidemiological appraisal. CRC Press: Cleveland, 1985; Vol. I.
(30) **Kuhnert, B. R.; Kuhnert, P. M.; Debanne, S.; Williams, T. G.,** The relationship between cadmium, zinc, and birth weight in pregnant women who smoke. *Am. J. Obstet. Gynecol.* **1987**, *142*, 1021-1029.
(31) **WHO** "Cadmium. (Environmental Health Criteria 134)," WHO, 1992b.
(32) **INERIS** "Cadmium et ses dérivés," INERIS, 2004.
(33) **Halsted, J. A.; Smith, J. C.; Irwim, M. I.,** Conspectus of research on zinc requirements of man. *Journal of Nutrition* **1974**, *104*.
(34) **Underwood, E. J.,** trace elemnts in human an animal nutrition. Academic Press: New York, 1977.
(35) **Smith, K. T.; Failla, M. L.; Cousin, R. J.,** Identification of albumin as the plasma carriers for zinc absorption by perfusion rat intestine. *Biochemical Journal* **1979**, *184*.
(36) **INERIS** "Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: zinc," INERIS, 2000.
(37) **JOCE** "Commission Directive 2004/73EC, 29th time Council directive 67/548EEC," Official Journal of the European Communities., 2004.
(38) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Hedgecock, C.; Vincent, R.,** Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicol Appl Pharmacol.* **2000**, *166:111 –9*.
(39) **Shuileabhain, S. N.; Mothersill, C.; Sheehan, D.; O'Brien, N. M.; Halloran, J. O.; F.N., V. P.; Kilemade, M.; Davoren, M.,** Cellular responses in primary epidermal cultures from rainbow trout exposed to zinc chloride. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2005**, *In Press*.
(40) **ATSDR,** Toxicological profile for lead. Agency for Toxic Substance and Disease Registry. U.S Department of Health And Human services, Public health Service: Atlanta, 1999.
(41) **INERIS** "Plomb et ses composés," INERIS, 2003.
(42) **Okeson, C. D.; Riley, M. R.; Riley-Saxton, E.,** In vitro alveolar cytotoxicity of soluble components of airborne particulate matter: effects of serum on toxicity of transition metals. *Toxicology in Vitro* **2004**, *18*, 673-680.
(43) **Gavett, S. H.; Madison, S. L.; Dreher, K. L.; Winsett, D. W.; McGee, J.; Costa, D. L.,** Metal and sulfate composition of residual Oil fly ashes determines airways hyperreactivity and lung injury in rats. *Environmental Research* **1997**, *72*, 162-172.
(44) **Carrière Berthe** "Carrière de Florennes, Sidérurgie," 2003.

(45) **Matsuoka, M.; Wispriyono, B.; Igisu, H.,** Increased cytotoxicity of cadmium in fibroblasts lacking c-fos. *Biochemical Pharmacology* **2000**, *59*, 1573-1576.
(46) **Coin, P.; Stevens, J. B.,** Toxicity of Cadmium Chloride in vitro: indices of cytotoxicity with the pulmonar alveolar macrophage. *Toxicology and Applied Pharmacology* **1986**, *82*, 140-150.
(47) **Lin, C. J.; Wu, K. H.; Yem, F. H.; Lee, T. C.,** Differential cytotoxicity of cadmium to rat embryonic fibroblasts and human skin fibroblasts. *Toxicology and Applied Pharmacology* **1995**, *133*, 20-26.
(48) **Mishima, A.; Kaji, T.; Yamamoto, C.; Sakamoto, M.; Kozuka, H.,** Zinc-induced tolerance to cadmium cytotoxicity without metallothionein induction in cultured bovine aortic endothelial cells. *Toxicology Letters* **1995**, *75*, 85-92.
(49) **Muhlbaier Dash, J.; Cadle, S. H.,** Wet and dry deposition monitoring in Southeastern Minchigan. *Atmospheric Environment* **1985**, *19*, 789-796.
(50) **INRS** "Solvants naphta et solvants aromatiques. Fiche toxicologique n°106," INRS, 1999.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : L'arbre respiratoire humain 205
Figure I-2: Alvéole pulmonaire et ses composants. 207
Figure I-3: Composition du surfactant pulmonaire. 207
Figure I-4: Schéma de pénétration des particules dans le système respiratoire 209
Figure II-1 : Préparation de la fraction filtrée et de la fraction totale particulaire. 225
Figure III-1 : Viabilité cellulaire observée à 24 heures pour le filtrat et la solution totale de poussières à différentes concentrations. 234
Figure III-2 : Viabilité cellulaire observée pour le filtrat et la suspension totale à 5mg/ml de DMEM pour différents temps d'incubation. 236
Figure III-3 : Viabilité cellulaire en fonction de la concentration en $CdCl_2$. Chaque point est la moyenne de 6 répliques. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type calculé sur les six valeurs. En pointillé, le tracé de la sigmoïde pour la détermination de l'IC_{50}..... 238
Figure III-4 : Viabilité cellulaire en fonction de la concentration en $PbSO_4$. Chaque point est la moyenne de 6 répliques. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type calculé sur les six valeurs. 239
Figure III-5 : Viabilité cellulaire en fonction de la concentration en $ZnSO_4$. Chaque point est la moyenne de 6 répliques. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type calculé sur les six valeurs. 240
Figure III-6 : Amélioration de la viabilité cellulaire pour $CdCl_2$ en fonction de la concentration en $ZnSO_4$. 241
Figure III-7 : Comptage des macrophages alvéolaires après instillation. Les ronds correspondent aux valeurs extrêmes, les traits centrés aux moyennes. ns = non significatif ; **=significatif ($p<0.01$). 243
Figure III-8 : Concentration en Zn dans le LBA acellulaire après instillation de la fraction filtrée ou totale. Les barres d'erreur représentent les écart-types. **=$p<0.01$ 245
Figure III-9 : Concentration du Pb sanguin des rats 24 et 72 heures après l'instillation de la solution filtrée ou totale. Ns=non significatif ; **=$p<0.01$;***=$p<0.001$. 246
Figure III-10 : Concentration en Zn sanguin des rats 24 et 72 heures après l'instillation de la solution filtrée ou totale. Ns=non significatif ; **=$p<0.01$ 247

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1: Teneur en métaux dans les poussières filtrées après filtre à manche issues de l'atelier d'agglomération (PM EMIS TFA) 220
Tableau II-2: Phases minérales identifiées par DRX dans les poussières PM EMIS TFA. ... 220
Tableau II-3 : Composition du DMEM 223
Tableau II-4 : Teneurs en impuretés dans le DMEM pur en µM. 226
Tableau II-5: Composition du sérum physiologique pur et du mélange « sérum physiologique + particules »filtré à 0.22µm exprimé en µg/L. 230
Tableau III-1 : Concentration en métaux dans le DMEM filtré à 0.22µm. 236
Tableau III-2 : IC_{50} du $CdCl_2$ en fonction de la concentration en $ZnSO_4$. 241

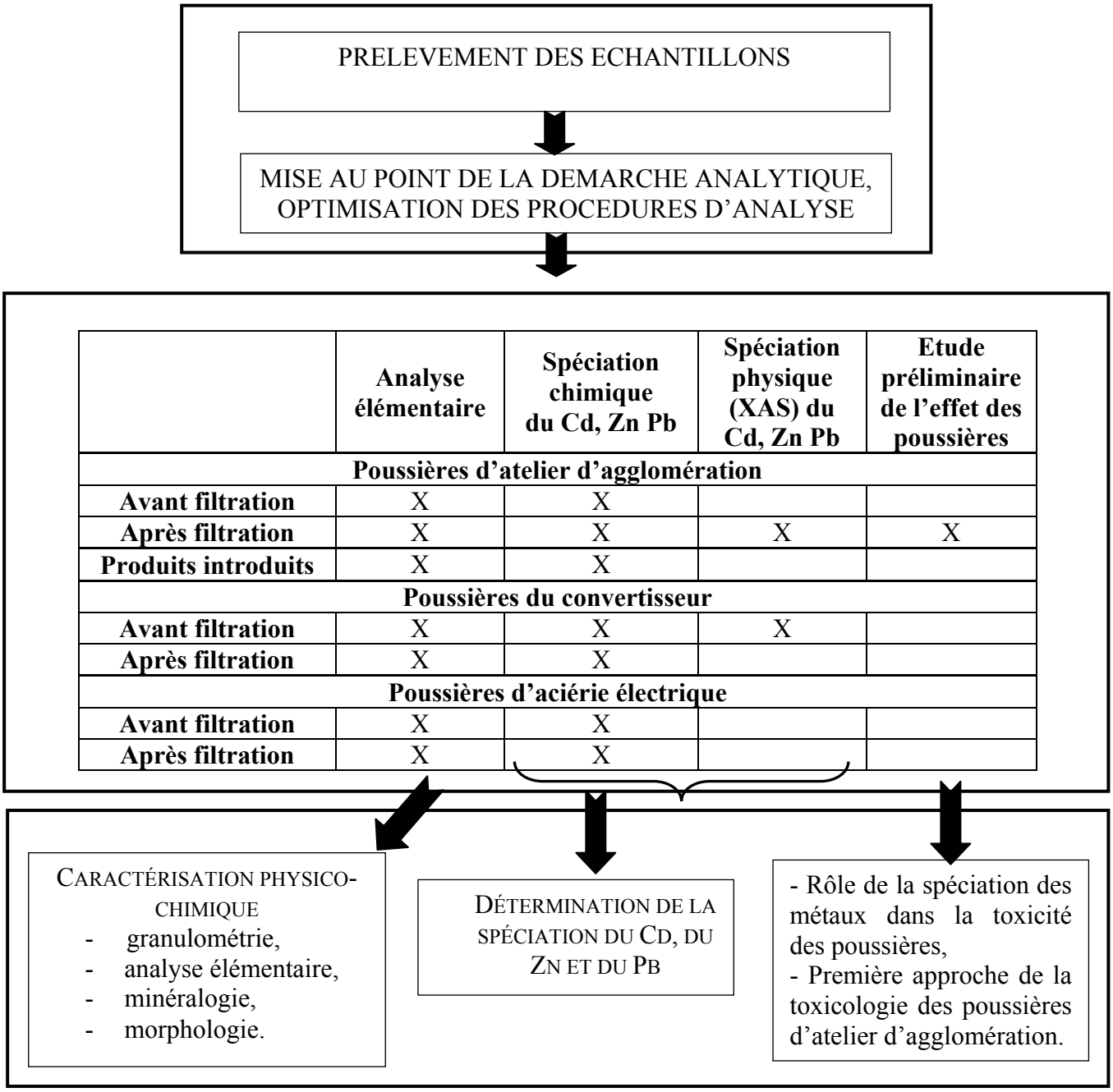
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'étude présentée dans ce manuscrit porte sur la problématique de la pollution atmosphérique et plus particulièrement vise à déterminer la spéciation des éléments potentiellement toxiques dans les émissions d'origine industrielle afin d'estimer leurs impacts environnementaux et sanitaires. En effet, plus que la concentration d'un élément au sein d'une matrice, c'est sa spéciation qui va gouverner son devenir dans l'environnement et ses propriétés toxicologiques *(1)*. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux émetteurs de deux filières de fabrication de l'acier (filière intégrée et électrique). En effet, l'industrie sidérurgique est un des principaux responsables de l'émission de métaux tels que Pb, Cd ou encore Zn. Nous avons donc étudié ces trois métaux principalement en raison d'une part de leur forte concentration dans les poussières sidérurgiques et d'autre part de leur toxicité avérée *(2-5)*.

La problématique de cette étude était *(i)* de déterminer la spéciation du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières d'origine sidérurgique, *(ii)* de caractériser l'impact de ces poussières sur les cellules (fibroblastes) ou sur un organisme (rongeur) et enfin *(iii)* de relier la spéciation de ces trois éléments à l'éventuelle toxicité des poussières.

A partir d'échantillons de nature variée prélevés dans des ateliers sidérurgiques issues de procédés différents (atelier d'agglomération et convertisseur à oxygène pour la filière intégrée et aciérie pour la filière électrique), nous avons déterminé par le biais de plusieurs techniques d'analyses (chimie, XAS, diffraction des rayons X, microscope électronique…), la spéciation du Cd, du Zn et du Pb contenus dans les poussières d'émissions de ces ateliers. Secondairement nous avons effectué un travail d'étude préliminaire sur l'effet des poussières sur différents systèmes vivants (cellules, rongeurs) en mettant à profit les résultats concernant la spéciation des métaux.

Afin de répondre à cette problématique, la procédure d'étude écrite sur la figure suivante a été mise en place.



	Analyse élémentaire	**Spéciation chimique du Cd, Zn Pb**	**Spéciation physique (XAS) du Cd, Zn Pb**	**Etude préliminaire de l'effet des poussières**
Poussières d'atelier d'agglomération				
Avant filtration	X	X		
Après filtration	X	X	X	X
Produits introduits	X	X		
Poussières du convertisseur				
Avant filtration	X	X	X	
Après filtration	X	X		
Poussières d'aciérie électrique				
Avant filtration	X	X		
Après filtration	X	X		

Figure 1 : Schéma de la procédure d'étude globale sur laquelle ce travail est fondé.

Les principaux résultats concernant la spéciation du Cd, du Zn et du Pb dans les différents types de poussières étudiées dans cette étude sont présentés ci-dessous :

Tableau 1 : Caractéristiques et résultats de l'étude des speciations du Cd, du Zn et du Pb dans les différents types de poussières d'émissions étudiées. Les phases notées en gras ont été déterminées lors de ce travail. Les autres phases sont soupçonnées.

	Caractéristiques des poussières	**Cd**	**Zn**	**Pb**
Filière intégrée				
Poussières d'agglomération	Riches en KCl Cr^{3+} + Cr $_{métal}$	**$CdCl_2$**	Sels ?, oxydes Fe ?	**$PbSO_4$**, $PbCl_2$?
Poussières du convertisseur à oxygènes	Sphérules Fe, Zn	**$CdCO_3$,** **Cd-oxydes Fe**	**$ZnFe_2O_4$, ZnO,** **$ZnCO_3$**	$PbCO_3$? **Pb-hématite**
Filière électrique				
Poussières	Fe et Zn prépondérants	Sulfates ?, $CdCO_3$?	**ZnO, $ZnFe_2O_4$**	PbO ? $Pb(OH)_2$? Autres phases ?

Tableau 2 : Spéciation du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières de fonderie de Pb et de Zn et dans les poussières d'usine d'incinération d'ordure ménagères (UIOM).

	Caractéristiques des poussières	**Cd**	**Zn**	**Pb**
Poussières de fonderies Pb/Zn	Riches en Pb et Zn	CdO, CdS, $CdSO_4$ *(6)*	ZnS, $ZnSO_4$, ZnO *(7)*	$PbSO_4$, *(6)* PbO, PbS, $PbCl_2$ *(7,8)*
Poussières d'UIOM	Riches en Cl *(9)*	$CdCl_2$, $CdSO_4$, CdO *(9)*.	$ZnCl_2$, $ZnFe_2O_4$ *(8)*	PbO, $PbCl_2$ *(10)*

Les résultats de cette étude peuvent se décliner en plusieurs points : (Tableau 1) :

1/ Chaque type de poussières présente des caractéristiques spécifiques du procédé dont elles sont issues. En effet, **les poussières de l'atelier d'agglomération sont très riches en sylvite** (KCl). Sa présence est due à l'introduction de coke, enrichi en sels dans le procédé. Cette phase minérale n'est donc pas retenu par les différents systèmes de filtration et s'enrichit dans les poussières au fur et à mesure de leur épuration (par électrofiltres et filtre à manche). D'un point de vue morphologique, on note la présence de **petites sphérules de Fe** parmi d'autres particules de forme plus émoussée. Les poussières du **convertisseur à oxygène, sont très riches en Fe**, et

la présence de **Zn associé au Fe dans les sphérules** permet de distinguer physiquement ces poussières de celles de l'agglomération. Enfin, les poussières issues de **l'aciérie électrique se distinguent par leurs fortes concentrations en Fe et en Zn**.

2/ Quel que soit l'émetteur des poussières, **Cd** est associé à des phases relativement solubles puisqu'il est extrait dans l'eau ou dans une solution peu agressive de pH 6 (seule une partie du Cd est moins soluble :associé aux oxydes de Fe). Ainsi, bien que les poussières soient issues de procédés différents, la spéciation du Cd varie peu en étant associé à des carbonates ou des sels. On retrouve également ce type de spéciation dans les poussières issues d'usine d'incinération d'ordures ménagères *(9,11)*. Les formes de Cd les plus courantes sont des formes essentiellement solubles (sulfates, chlorures), mais on peut retrouver aussi des sulfures ou oxydes dans les poussières de certaines industries (fonderie de Pb par exemple) *(6)*. La présence de $CdCl_2$ est contrainte par celle d'espèces chlorées de types HCl ou KCl *(12)*, comme c'est le cas dans les poussières de l'atelier d'agglomération où la sylvite est prépondérante. La formation de $CdCO_3$ dans les poussières peut être liée d'une part à l'introduction de calcite ($CaCO_3$) dans le procédé (pour les poussières des ateliers de la filière intégrée (agglomération et convertisseur)) ou d'autre part au dégagement de CO_2 relativement important dans les trois types de procédés *(13,14)*.

La spéciation du Cd contrôle donc sa solubilité, qui elle-même, le plus souvent contrôle sa toxicité *(9,15)*. Aussi, ces phases porteuses du Cd peuvent-elle être en partie responsables de l'éventuelle toxicité des poussières étudiées.

3/ **La spéciation du Zn** est très différente de celle du Cd, puisqu'il est essentiellement associé à des phases moins solubles de type ferrite de Zn ($ZnFe_2O_4$) , ou zincite (ZnO) que l'on retrouve d'ailleurs dans les trois types d'émission. La franklinite ($ZnFe_2O_4$) et la zincite sont prépondérantes dans les émissions atmosphériques d'industrie sidérurgiques ou de fonderie *(16-19)*. La présence de smithsonite ($ZnCO_3$) observée dans les poussières du convertisseur à oxygène peut être due, comme dans le cas du Cd à l'apport de calcite dans le procédé ou à la présence importante de CO_2.

4/ Enfin, **la spéciation du Pb** varie d'un émetteur à l'autre. En effet, dans les poussières de l'atelier d'agglomération, on retrouve plutôt des phases très solubles de type sels, alors que l'on trouve $PbCO_3$ et Pb chimisorbé à l'hématite dans les poussières du convertisseur, et enfin des oxydes et hydroxydes de Pb dans les poussières de l'aciérie électrique. Bien que la spéciation du Pb soit variée, sa solubilité reste relativement importante, puisque pour ces trois types d'émissions, au moins 60% sont extrait à pH 6, ce qui peut aussi influencer la toxicité des particules.

Par ailleurs, l'adaptation et l'optimisation du protocole des extractions séquentielles sur des composés de référence avant de l'appliquer sur les poussières sidérurgiques constituent un point important de ce travail puisqu'elles ont permis de valider des observations et de discuter les résultats obtenus par cette technique. En effet, plusieurs d'auteurs *(20-22)* utilisent ce protocole chimique sur des échantillons sans avoir adapté et optimisé leur méthode, ce qui peut entraîner des erreurs d'interprétation sur la spéciation des éléments si les étapes d'extractions manquent de spécificité. Le couplage des extractions séquentielles avec d'autres méthodes de détermination de la spéciation (DRX, XAS) s'est avéré intéressant, puisqu'il a permis d'ôter des doutes sur la spéciation des éléments ou de confirmer certains résultats.

La comparaison des spéciations du Cd, du Zn et du Pb (Tableau 2) dans les poussières de fonderies de Pb et de Zn et dans celles d'UIOM avec celles obtenues dans les poussières sidérurgiques montre que Cd présente des spéciations proches d'un émetteur à l'autre, avec un présence quasi-constante des sulfates ($CdSO_4$). Seules les poussières du convertisseur à oxygène contiennent du Cd chimisorbé à un oxyde de Fe. Pour chaque émetteur, les formes chimiques du Zn et du Pb sont multiples, et l'on retrouve des oxydes dans presque tous les types de poussières.

Au niveau des émetteurs, cette meilleure connaissance des émissions peut permettre d'améliorer la qualité des rejets atmosphériques, physiquement par des systèmes de filtration plus spécifiques ou chimiquement en rendant indisponible (en modifiant la spéciation par exemple) les éléments les plus solubles potentiellement dangereux. La complexité et la multiplicité des formes chimiques des métaux dans chaque type d'émissions issues de procédés thermiques différents montrent qu'il est difficile, dans une zone complexe, de déterminer par la seule connaissance de la spéciation chimique la source d'un type de poussières. Aussi, en terme de traçage de source, dans des zones complexes, la connaissance de la spéciation n'apparaît pas suffisante. Il est donc nécessaire de coupler analyse élémentaire, spéciation chimique, spéciation physique (répartition granulométrique des métaux), morphologie ainsi que des approches isotopiques et statistiques pour identifier les sources dans un prélèvement en air ambiant. De plus, en vue des réglementations futures, l'étude de l'impact des poussières et du rôle de la spéciation des métaux dans leur éventuelle toxicité permettra d'établir des normes spécifiques pour chaque type de composé métallique. Il sera nécessaire d'étudier aussi la forme chimique d'autres métaux potentiellement toxiques tels que Ni, Hg, Mn, Cr afin d'évaluer plus précisément l'impact éventuel de ces poussières. L'impact des retombées atmosphériques sidérurgique sur les

sols et dans la mer (flore et faune) devrait être étudié aux vue des fortes solubilités des métaux en conditions très peu agressives.

L'étude préliminaire de l'impact des poussières sur les cellules et sur les rats a permis de mettre en avant que les poussières atmosphériques émises par l'atelier d'agglomération entraînent une mortalité cellulaire et une réponse inflammatoire au niveau du poumon du rongeur.

Dans les deux études, l'importance de la fraction soluble des poussières a été mise en évidence. Toutefois, malgré la forte solubilité du Cd, et les spéciations du Zn et du Pb, leurs concentrations dans cette fraction sont bien inférieures à celles nécessaires pour entraîner une mortalité cellulaire, ce qui indique que la fraction soluble de ces métaux n'est pas déterminante dans le caractère cytotoxique des poussières.. Ce sont donc probablement d'autres composés (autres métaux, autres composés inorganiques/organiques…) contenus dans la fraction soluble des poussières, ou d'autres caractéristiques de cette fraction, qui entraînent les effets observés.

Les résultats obtenus sur les rats ont montré que Pb et Zn sont présents dans le milieu sanguin après instillation intratrachéale de poussières, ce qui peut engendrer à plus long terme des conséquences sur l'organisme. Le Cd quant à lui a probablement été incorporé par les cellules telles que les macrophages alvéolaires dans le liquide pulmonaire, ou a été complexé avec des composés organiques (métallothionéines par exemple), ce qui peut expliqué qu'il n'est pas retrouvé dans le sang.

Une étude toxicologique approfondie de l'impact des particules de l'atelier d'agglomération serait intéressante afin de déterminer d'une part les espèces responsables de la toxicité des poussières, et d'autre part de mieux cerner les mécanismes mis en jeu. Cette étude pourra alors être effectué sur les autres types de poussières sidérurgiques.

Enfin le protocole complet d'étude des émissions atmosphériques mis en place pourra être appliqué à différents types de poussières, issues d'émetteurs industriels ou non, variés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) **Baize, D.,** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris, 1997.

(2) **Adamson, I.; Prieditis, H.; Hedgecock, C.; Vincent, R.,** Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. *Toxicol Appl Pharmacol.* **2000**, *166:111 –9*.

(3) **Buchholz, B. A., Landsberger, S.,** Leaching dynamics studies of municipal solid waste incinerator ash. *Journal of Air & Waste Management Association* **1995**, *45*, 579-590.

(4) **Obersdörster, G.,** Pulmonary deposition, clearance and effects of inhaled and insoluble cadmium compounds. Nordberg et al ed. Lyon, 1992.

(5) **Pohl, H. R.; Roney, N.; Wilbur, S.; Hansen, H.; De Rosa, C. T.,** Six interaction profiles for simple mixtures. *Chemosphere* **2003**, *53*, 183-197.

(6) **Sobanska, S.; Ricq, N.; Laboudigue, A.; Guillermo, R.; Bremard, C.; Laureyns, J.; Merlin, J. C.; Wignacourt, J. P.,** Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter. *Environ. Sci. Technol* **1999**, *33*, 1334-1339.

(7) **Choël, M.; Deboudt, K.; Flament, P.; Lecornet, G.; Perdrix, E.; Sobanska, S.,** Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmospheric environment* **2006**, *40*, 4439-4449.

(8) **Le Forestier, L.; LIibourel, G.,** Characterisation of flue gaz residues from municipal solid waste combustors. *environmental Science and Technology* **1998**, *32*, 2250-2256.

(9) **Camerani Pinzani, M. C. C.; Somogyi, A.; Simionovici, A. S.; Ansell, S.; Steenari, B. M.; Lindqvist, O.,** Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced mu-X-ray fluorescence and mu-X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 3165-3169.

(10) **Fernandez, M. A.; Martinez, L.; Segarra, M.; Garcia, J. C.; Espiell, F.,** Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environment Science and Technology* **1992**, *26*, 1040-1047.

(11) **Sawell, S. E.; Bridle, T. R.; Constable, T. W.,** Heavy metal leachibility from solid waste incinerator ashes. *Waste Management and Research* **1988**, *6*, 227-238.

(12) **Camerani, M. C.; Steenari, B. M.; Sharma, R.; Beckett, R.,** Cd speciation in biomass fly ash particles after size separation by centrifugal SPLITT. *Fuel* **2002**, *81*, 1739-1753.

(13) **Donald, J. R.; Pickles, C. A.,** Reduction of electric arc furnace dust with solid iron powder. *Canadian Metallurgical Quarterly* **1996**, *35*, 255-267.

(14) **Xhrouet, C.; Nadin, C.; De Pauw, E.,** Amine Compounds as inhibiors of PCDD/Fs De Novo Formation on Sintering Process Fly Ash. *Environmental Science and Technology* **2002**, *36*, 2760-2765.

(15) **INERIS** "Cadmium et ses dérivés," INERIS, 2004.

(16) **Roberts, D. R.; Scheinost, A. C.; Sparks, D. L.,** Zinc Speciation in a Smelter-Contaminated Soil Profile Using Bulk and Microscopic Techniques. *Environ Sci Technol* **2002**, *36*, 1742-1750.

(17) **Sammut, M. L.; Noack, Y.; Rose, J.,** Zinc speciation in steel plant atmospheric emissions: A multi-technical approach. *Journal of Geochemical Exploration* **2005**.

(18) **Van Herck, P.; Vandecasteele, C.; Swennen, R.; Mortier, R.,** Zinc and lead removal from blast furnace sludge with a hydrometallurgical process. *Envron. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3802-3808.

(19) **Scheinost, A. C.; Kretzschmar, R.; Pfister, S.; Roberts, D. R.,** Combining Selective Sequential extractions, X-Ray Absorption Spectroscopy, and Principal Component Analys for Quantitative Zinc Speciation in Soil. *Envron. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 5021-5028.

(20) **Al-Masri, M. S.; Al-Kharfan, K.; Al-Shamali, K.,** Speciation of Pb, Cu and Zn determined by sequential extraction for identification of air pollution sources in Syria. *Atmospheric environment* **2006**, *40*, 753-761.

(21) **Fernandez, A. J.; Ternero, M.; Barragan, F. J.; Jimenez, J. C.,** An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere - Global Change Science* **2000**, *2*, 123-136.

(22) **Alvarez, E. A.; Mochon, M. C.; Sanchez, J. C. M.; Rodriguez, M. T.,** Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* **2002**, *47*, 765-775.

(23) **Xie, R. K.; Seip, H. M.; Leinum, J. R.; Winje, T.; Xiao, J. S.,** Chemical characterization of individual particles (PM10) from ambient air in Guiyang City, China. *Science of The Total Environment* **2005**, *343*, 261-272.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE……..…….1

PARTIE I : ETUDE GEOCHIMIQUE

I GÉNÉRALITÉS 6

1 LES PARTICULES 8

1.1 Généralités 8

1.2 Diamètre aérodynamique des particules 9

1.3 Impact de la pollution par les particules atmosphériques 9

1.3.1 A l'échelle globale 10

1.3.2 A l'échelle locale 11

1.4 Composition des particules 12

1.4.1 Composés majeurs 12

1.4.2 Eléments traces 13

1.5 Toxicité des particules 14

2 LES MÉTAUX LOURDS 16

2.1 Définition 16

2.1.1 Le plomb 17

2.1.2 Le cadmium 17

2.1.3 Le zinc 17

2.2 Différentes sources des métaux 18

2.3 Définition de la Spéciation d'un élément 19

2.4 Relation entre Spéciation et Toxicité pour les métaux Pb, Zn et Cd 20

3 LE COMPLEXE SIDÉRURGIQUE INTÉGRÉ 22

3.1 Fonctionnement général 22

3.1.1 Principales sources de pollution de l'usine sidérurgique intégrée 24

3.1.2 L'atelier d'agglomération 25

3.1.2.a Principe de fonctionnement 25

3.1.2.b Réglementation des émissions atmosphériques 26

3.1.2.c Poussières générées par le procédé 27

3.1.2.d Dépoussiérage des fumées de cuisson 28

3.1.3 Le convertisseur à Oxygène 29

3.1.3.a Principe de fonctionnement 29

3.1.3.b Emissions de gaz et de poussières et dépoussiérage 30

4 L'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE 32

4.1 Origine des ferrailles 33

4.2 Synthèse des émissions 34

4.2.1 Dépoussiérage des fumées ... *34*
5 CONCLUSIONS ... 35

II SITE D'ÉTUDE ET MATÉRIEL ÉTUDIÉ ... 39

1 LE COMPLEXE SIDÉRURGIQUE D'ARCELOR FOS SUR MER ... 40
1.1 Implantation géographique ... 41
1.2 Météorologie ... 41
1.3 L'atelier d'agglomération ... 42
1.3.1 Bilan moyen des matières de l'agglomération de Fos/mer ... 42
1.3.2 Dispositif de filtration des fumées ... 43
1.3.3 Campagnes d'échantillonnage ... 45
1.3.3.a Prélèvement des matières premières et du produit fini ... 45
1.3.3.b Echantillonnage des poussières ... 47
1.3.3.c Synthèse des échantillons prélevés à l'atelier d'agglomération ... 48
1.4 Le Convertisseur à oxygène ... 49
2 L'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE ... 50

III TECHNIQUES D'ANALYSE ... 55

1 DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE (DRX) ... 57
2 SPECTROMÉTRIE À DISPERSION D'ÉNERGIE COUPLÉ AU MEB (MEB-EDS) ... 58
3 MICRO SPECTROSCOPIE EN FLUORESCENCE X (μ-XRF) ... 59
4 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X (XAS) ... 60
4.1 Principe ... 60
4.2 Formalisme ... 63
4.3 . Conditions expérimentales ... 65
4.3.1 Le rayonnement synchrotron ... 65
4.3.2 Lignes de lumière ... 65
4.3.2.a Extraction et exploitation des données ... 66
4.3.2.a.a Traitement des spectres XANES ... 66
4.3.2.a.b Extraction des oscillations EXAFS ... 67
4.3.2.b Combinaison linéaire de spectre EXAFS ... 69
4.3.2.c Simulation numérique ... 70
4.3.2.d Eléments et seuils analysés ... 71
5 ANALYSE ÉLÉMENTAIRE ... 76
5.1 Protocole expérimental ... 77
5.2 Analyse ... 78
5.3 Validation de la méthode ... 79
5.3.1 Taux de recouvrement ... 79

6 EXTRACTIONS CHIMIQUES 80
6.1 Avantages et inconvénients 81
6.2 Protocole expérimental 81
6.2.1 La fraction soluble 82
6.2.2 La fraction carbonatée 82
6.2.3 La fraction réductible 83
6.2.4 La fraction oxydable 83
6.2.5 La fraction résiduelle 83
6.3 Choix du protocole 84
6.4 Validation du protocole 86
6.4.1 Spécificité des extractions 86
6.4.2 Importance des répliques des attaques 89
7 SYNTHÈSE DES TECHNIQUES APPLIQUÉES SUR LES ÉCHANTILLONS 92

IV ETUDE DES PRODUITS DE L'ATELIER D'AGGLOMÉRATION 97

1 LES MATIÈRES PREMIÈRES ET LE MINERAI AGGLOMÉRÉ 98
1.1 Minéralogie 98
1.2 Analyse élémentaire 100
1.3 Solubilité du Cd, du Zn et du Pb dans les extractions séquentielles 101
2 LES POUSSIÈRES GÉNÉRÉES PAR LE PROCÉDÉ D'AGGLOMÉRATION 105
2.1 Granulométrie des particules 105
2.1.1 Distribution volumique des particules 106
2.1.2 Distribution en masse 107
2.2 Minéralogie 107
2.3 Analyse élémentaire 110
2.3.1 Répartition granulométrique du Pb et du Zn dans les PM EMIS 114
2.4 Analyse MEB-EDS des particules 115
2.5 Solubilité du Cd, Zn et Pb selon les extractions séquentielles 117
2.6 Spectre d'Absorption X au seuil K du Cd 121
2.6.1 Simulation du spectre EXAFS des PM EMIS 123
2.6.2 Discussion sur la spéciation du Cd dans les poussières atmosphériques 125
2.7 Spectre d'Absorption X au seuil K du Zn 127
2.7.1 Simulation de la première sphère de coordination du Zn dans les PM EMIS 128
2.7.2 Discussion sur la spéciation du Zn 130
2.8 Spectre d'Absorption X au seuil K du Cr 132
2.8.1 Conditions expérimentales 134
2.8.2 Détermination de la valence du Cr 134

2.9 Discussion *137*

3 BILAN DE LA SPÉCIATION DU CD, DU PB ET DU ZN DANS LES PRODUITS DE LA CHAÎNE D'AGGLOMÉRATION 140

V ETUDE DES POUSSIÈRES DU CONVERTISSEUR À OXYGÈNE ET DE L'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE 149

1 LES ÉMISSIONS DU CONVERTISSEUR À OXYGÈNE (FILIÈRE INTÉGRÉE) 150

1.1 Granulométrie *150*

1.2 Minéralogie des particules *151*

1.3 Morphologie des particules *151*

1.4 Analyse élémentaire *152*

1.5 Bilan de matière *153*

1.6 Solubilité du Cd, du Zn et du Pb dans les poussières. *154*

1.7 Spectroscopie d'Absorption X *156*

1.7.1 Etude par Spectroscopie d'Absorption X au seuil K du Cd des poussières UF BOF. *156*

1.7.1.a Simulation numérique 159

1.7.1.a.a Première sphère de coordination du Cd 160

1.7.1.a.b Seconde sphère de coordination du Cd 161

1.7.1.b Discussion 163

1.7.2 Spectre d'Absorption X au seuil L_{III} du Pb pour les poussières UF BOF *164*

1.7.2.a Conditions expérimentales 164

1.7.2.b Comparaison des XANES 164

1.7.2.c Comparaison des spectres EXAFS et transformées de Fourier 166

1.7.2.d Simulation de la première sphère de coordination du Pb 167

1.7.2.e Simulation de la seconde sphère de coordination 169

1.7.2.f Discussion 170

1.8 Spéciation du Zn dans les poussières UF BOF et F BOF *171*

1.9 Conclusion *184*

2 ETUDE DES ÉMISSIONS DE L'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE 186

2.1 Minéralogie des particules *186*

2.2 Granulométrie *187*

2.3 Analyse MEB-EDS *188*

2.4 Analyse élémentaire *189*

2.4.1 Par minéralisation *189*

2.4.2 Par micro fluorescence X *190*

2.5 Solubilité du Cd, du Zn et du Pb selon les extractions séquentielles *191*

2.6 Conclusion *194*

3 COMPARAISON DES ÉMISSIONS ISSUES DES DEUX FILIÈRES SIDÉRURGIQUES 195

PARTIE II : ETUDE DE L'IMPACT DES POUSSIERES SUR DES SYSTEMES VIVANTS

I GÉNÉRALITÉS 201

1 L'APPAREIL RESPIRATOIRE 205

1.1 Voies supérieures et bronchioles 205

1.2 Les alvéoles pulmonaires 206

1.3 Le surfactant pulmonaire 206

2 ASPECT TOXICOLOGIQUE DE L'IMPACT DES PARTICULES ATMOSPHÉRIQUES 207

2.1 Dépôts des particules dans l'appareil respiratoire (6). 208

2.2 Temps de résidence des particules dans le poumon (8) 209

2.2.1 Système immunitaire des voies aériennes 210

2.2.2 Système immunitaire alvéolaire 210

2.3 Particules grossières (PM_{10}), Particules fines ($PM_{2.5}$) et ultrafines ($PM_{0.1}$) 211

2.4 Mécanismes d'action 212

2.5 Rôle du corps de la particule 212

2.5.1 Rôle des composés organiques 212

2.5.2 Rôle des métaux 213

2.5.2.a Toxicité du Cd 214

2.5.2.b Toxicité du Zn 215

2.5.2.c Toxicité du Pb 216

II MATÉRIEL ET MÉTHODES 219

1 RAPPEL SUR LA CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE DES POUSSIÈRES D'ATELIER D'AGGLOMÉRATION 220

1.1 Composition élémentaire des particules 220

1.2 Composition minéralogique 220

1.3 Granulométrie 221

1.4 Etude la Spéciation 221

1.4.1 Cas du Cd 221

1.4.2 Cas du Pb 221

1.4.3 Cas du Zn 221

2 ETUDE DE L'IMPACT DES POUSSIÈRES D'USINE D'AGGLOMÉRATION SUR LA VIABILITÉ CELLULAIRE. 222

2.1 Culture cellulaire 222

2.2 Test WST-1 223

2.2.1 Préparation des plaques d'analyse 224

2.2.2 Lecture des résultats ... 224
2.3 Préparation des solutions ... 224
2.3.1 Poussières sidérurgiques ... 224
2.3.2 Composés de référence ... 226
2.3.3 Contrôles et répliques ... 226
3 RÉPONSE INFLAMMATOIRE PULMONAIRE APRÈS INHALATION DE POUSSIÈRES D'ÉMISSIONS D'USINE D'AGGLOMÉRATION. ... 227
3.1 Protocole expérimental ... 228
3.1.1 Préparation des solutions ... 228
3.1.2 Dosage des métaux dans le sérum physiologique ... 229
3.1.3 Significativité des résultats ... 230
III RÉSULTATS ... 233
1 ETUDE DE L'IMPACT DES POUSSIÈRES SIDÉRURGIQUES SUR LA VIABILITÉ CELLULAIRE ... 234
1.1 Influence de la concentration des poussières sidérurgiques ... 234
1.2 Influence du temps d'incubation sur la toxicité des poussières PM EMIS TFA ... 235
1.3 Tests effectués sur les composés de référence ... 237
1.3.1 $CdCl_2$ ... 237
1.3.2 $PbSO_4$ ... 238
1.3.3 $ZnSO_4$ ... 239
1.3.4 $CdCl_2$ en présence de $ZnSO_4$ ... 240
1.4 Conclusion ... 242
2 RÉPONSE INFLAMMATOIRE PULMONAIRE APRÈS INHALATION DE POUSSIÈRES D'ÉMISSIONS D'USINE D'AGGLOMÉRATION. ... 243
2.1 Comptage cellulaire ... 243
2.2 Dosage des métaux dans le LBA ... 244
2.3 Dosage des métaux dans le sang ... 245
2.4 Discussion ... 247
3 CONCLUSION DE L'ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE L'IMPACT DES POUSSIÈRES SUR DES SYSTÈMES VIVANTS. ... 248

CONCLUSIONS GENERALES ... 255
ANNEXES ...

ANNEXES

ANNEXE A

Conditions Opératoires ICP-AES

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Détecteur*	Mode de calcul**	Temps d'intégration (s)	Gainage
Fe	259.240	Poly	Max (1/5)		G1
Ca	397.367	Poly	Max (1/5)		G1
Mg	279.553	Poly	Max (1/5)		G1
Mn	257.610	Poly	Max (1/5)	5	G1
Zn	213.856	poly	Max (1/5)		G1
Cu	324.754	Mono	Max (1/5)	1	G1
Cd	228.802	Mono	Max (1/5)	0.5	G1
Cr	205.552	Mono	Max (1/5)	1	G1
Pb	220.353	Mono	Max (1/5)	2	G1
Ni	231.604	Poly	Max (1/5)	5	G1
As	189.042	Mono	Max (1/5)		G1
V	311.838	Mono	Max (1/5)	1	G1

Puissance Plasma : 1250 W

Vitesse de pompe : 20 tours/min ; 2.5 ml/min

Pression du nébulisateur : 3.0 bar

Débit du nébulisateur : 0.7 l/min

Gaz de gainage : G1 :0.2 l/min

Débit du gaz plasmagène : 12 l/min

Nébulisateur Téflon

Fente : 20*15 µm

*Détecteur :

Poly : Polychromateur analyses simultanées

Mono : Monochromateur analyses séquentielles

** Mode de calcul :

(1/5)= 1 point de calcul sur 5 points de mesures en mode max

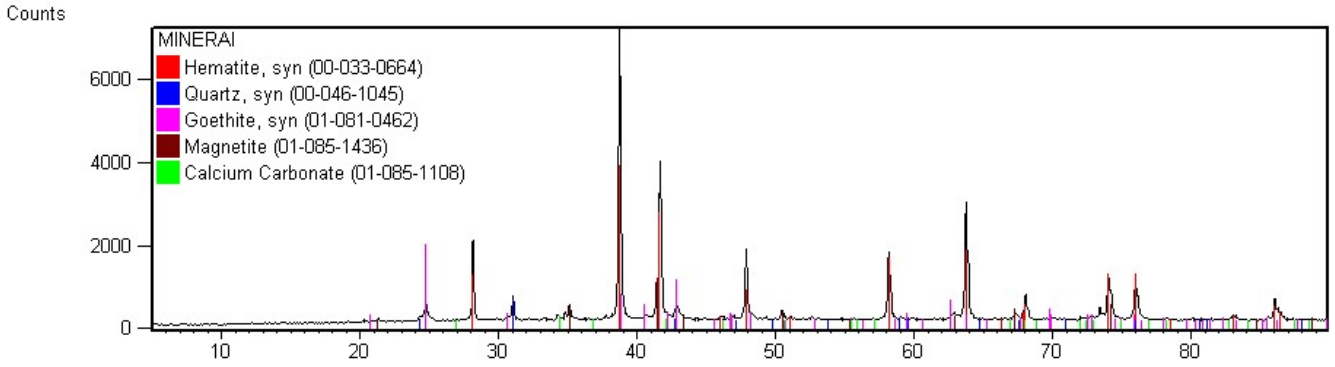
Conditions opératoires à l'ICP-MS :

Paramètres	Valeurs
Plasma	14.8 $l.min^{-1}$
Auxiliaire	0.9 $l.min^{-1}$
Vecteur	1.1 $l.min^{-1}$
Puissance du plasma	1350 W
Nébuliseur	Babington
Spray chamber	Double pass, quartz
Spray chamber temperature	2°C

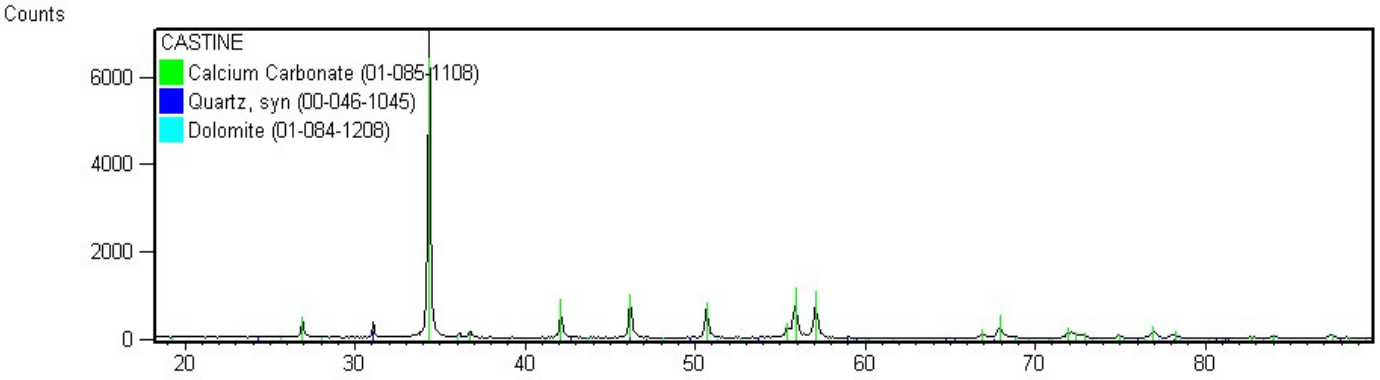
ANNEXE B

Diffractogrammes typiques :

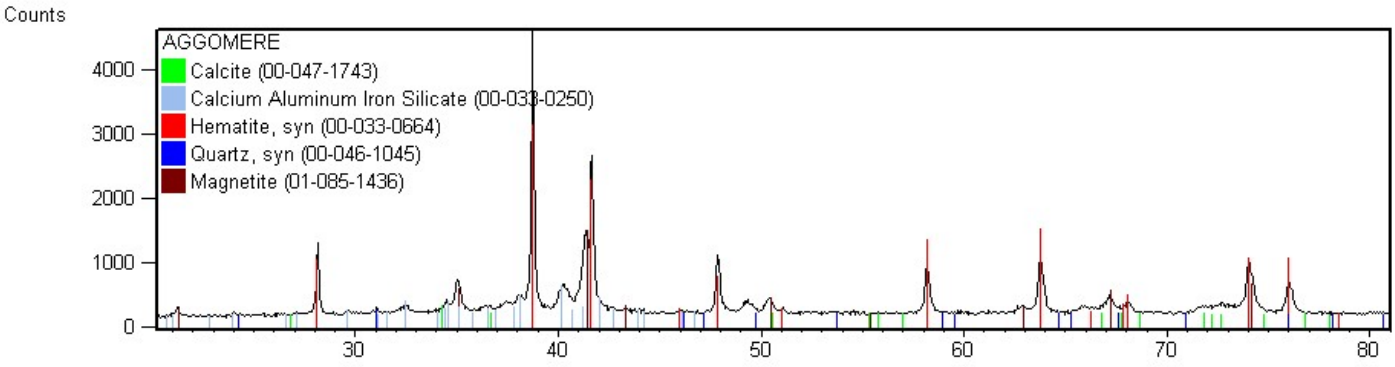
MINERAI :



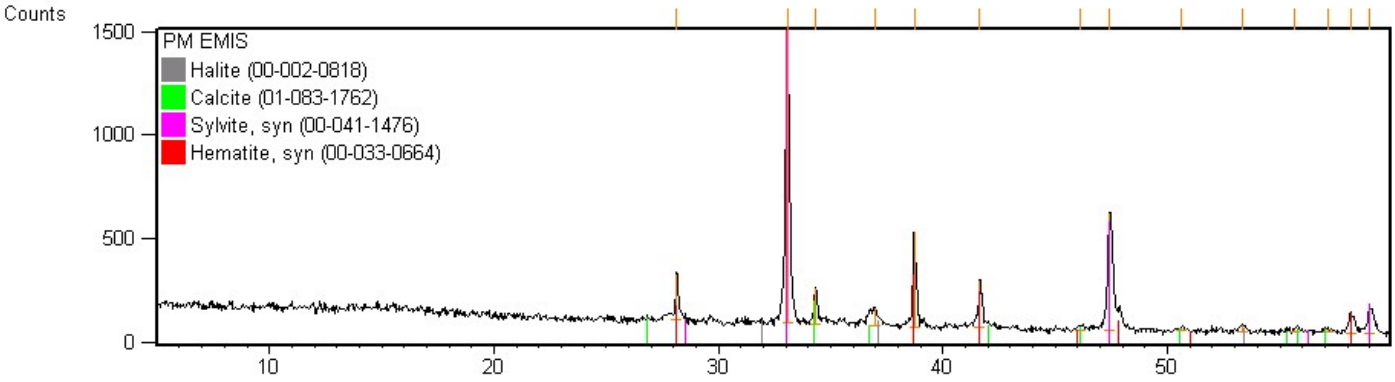
CASTINE :



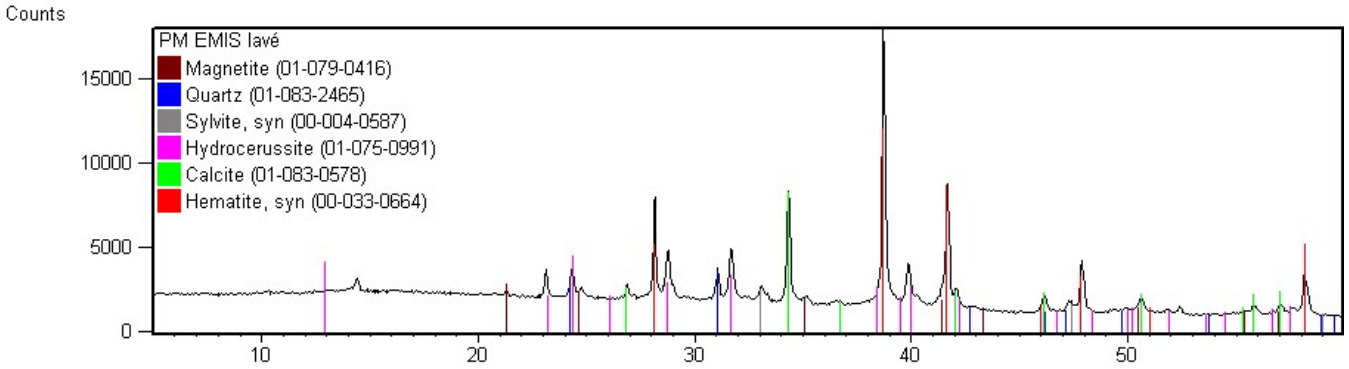
AGGLO (produit fini)



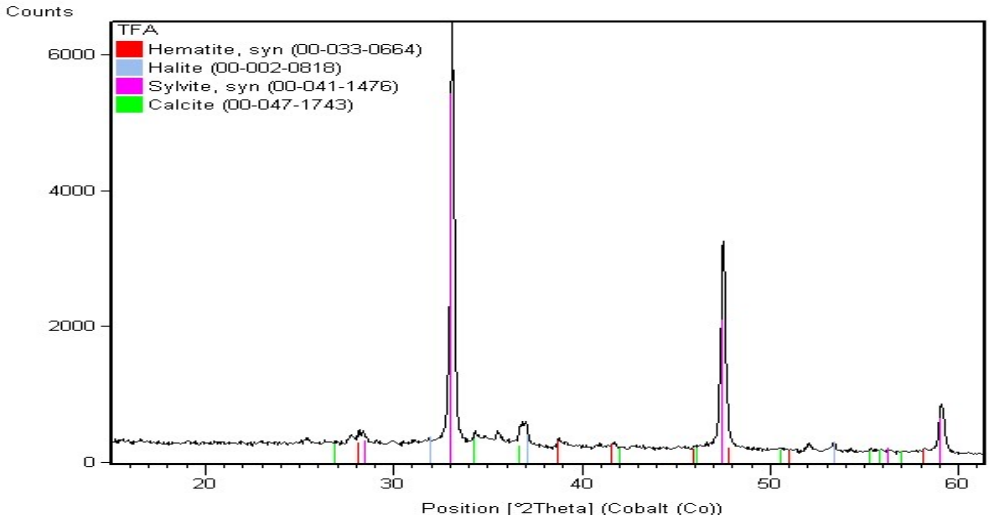
PM EMIS :



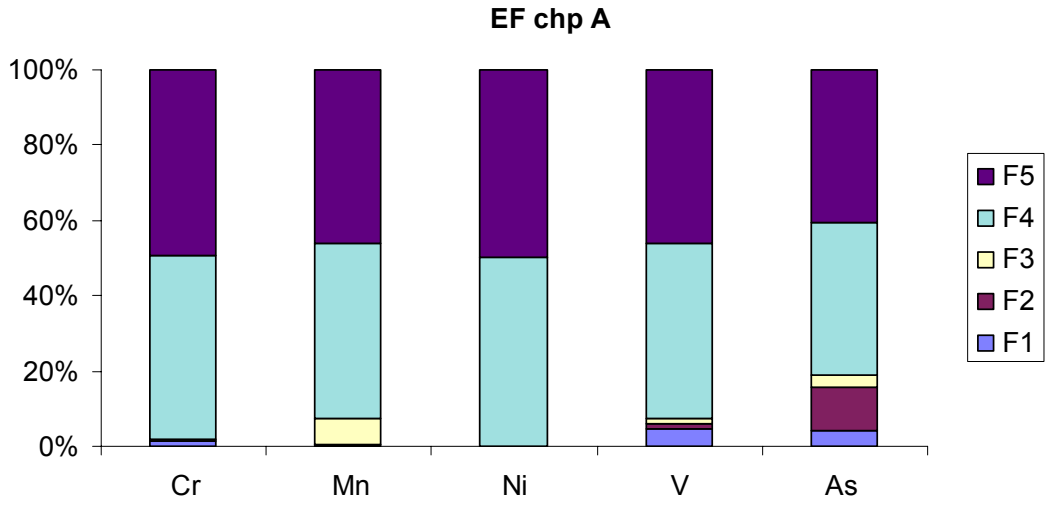
PM EMIS lavés à l'eau donc dépourvu de sels :

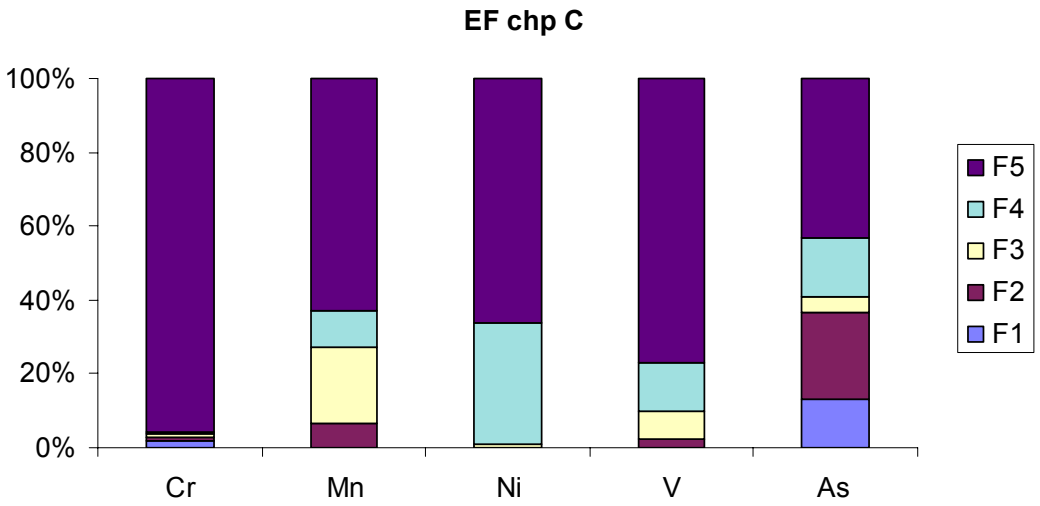


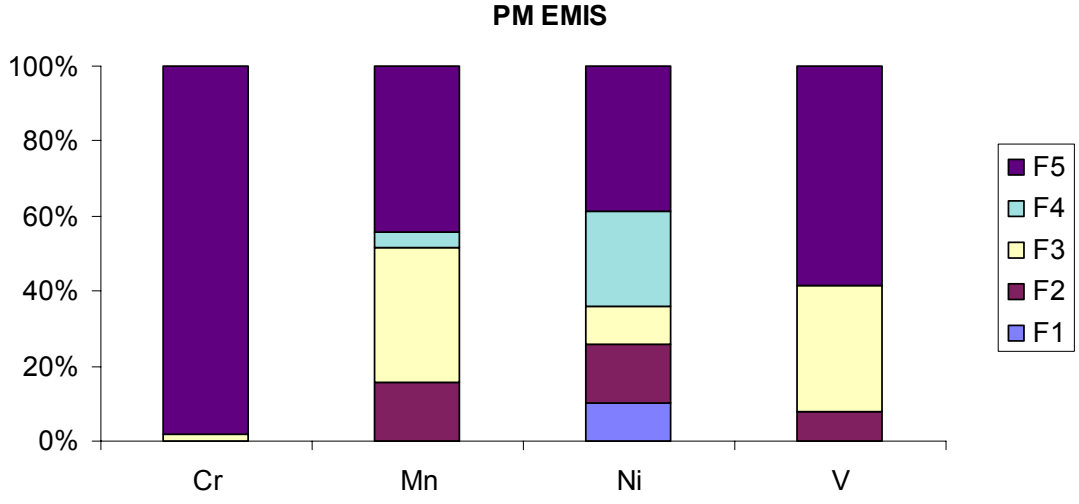
PM EMIS TFA



ANNEXE C


EF chp A
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Cr
Mn
Ni
V
As
F5
F4
F3
F2
F1


EF chp C
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Cr
Mn
Ni
V
As
F5
F4
F3
F2
F1


PM EMIS
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Cr
Mn
Ni
V
F5
F4
F3
F2
F1

ANNEXE D

Speciation of Cd and Pb in dust emitted from sinter plant.

M.L. Sammut[1]., J. Rose[1]., A. Masion[1], E. Fiani[2], M Depoux[3], A. Ziebel[3], J.L Hazemann[4]., O Proux[4], Y. Noack[1].

[1]*Cerege UMR 6635 CNRS-Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, IFR PMSE 112, Europôle méditerranéen de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France*

[2]*ADEME, BP 406, Square Lafayette, 49004 Angers Cedex, France*

[3]*Sollac Méditerranée, 13776 Fos sur Mer Cedex, France*

[4]*Laboratoire de cristallographie, CNRS 38042, Grenoble cedex 9, France*

*sammut@cerege.fr

Abstract

Lot of studies have provided evidence for the impact of heavy metal in atmospheric emission *(1,2)*. The sinter plant which is the first step of the steel production, is an important emitter of Cd and Pb. Toxicity of these two metal depends above all on their speciation *(3,4)*. Particles collected before and after the filtration system were analyzed to determine Cd and Pb bearing phases. Analytical tools such as DRX, EXAFS or ICP-AES and chemical leaching (sequential extractions adapted to steel dusts) were used. Results show that Pb is associated with carbonate and Cd with chloride. These two speciations lead a high solubility under common environmental conditions that may induce environmental and sanitary impacts.

Keywords: Cd, Pb, emissions, sinter plant, speciation, EXAFS, sequential extractions.

1 Introduction

The problem of atmospheric contamination by airborne particulate matter (PM) has worsened notably due to the increase of industries. Suspended particles are considered to be a health hazard since they can be absorbed into human lung tissues during breathing *(5)*.

Recent epidemiological studies *(6-9)* have provided evidence about association between heath effects and particulate matter, especially with fine particles. However, it has been clearly demonstrated that it is the chemical form of an element that governs its toxicological properties and its behaviour in environment *(10)*. In this view, speciation study of heavy metals becomes essential to study their toxicity and to predict their behaviour in environment.

Toxicity of Cd and Pb depends above all on their speciation *(3,4)* and on their solubility in soil or biological liquids *(11,12)*. Generally, because of their important solubility, salts are often pointed to be the more potential toxic phases. However, other species like CdS may present health hazard after inhalation because of its solubility in pulmonary liquid *(13)* whereas it is insoluble in water.

Sintering plant is the first step of the steel making process, where iron ore is prepared with additive materials to form the sinter that is then transported to the next stage to product steel. The agglomeration of iron ores is an essential part of the steelmaking process to facilitate their injection into the blast furnace process *(14)*. Most of studies concerning the steel sintering plant emissions are

focused on dioxin and other organic emitted compounds *(15,16)*. Thus there is a lack of researches conducted about heavy metals speciation from sinter plant emissions although the steel sintering plant is the most important emitter of particles in the steel industry. Indeed, it represents about 45 % of the totality of PM emissions and, it is also a major emitter of heavy metals *(14)* that can involve a toxic character of its emissions. Among emitted heavy metals, Pb and Cd, coming from introduced recycled materials are largely concentrated in atmospheric emission that may influence their potential toxic character.

In this paper, a number of analytical tools (XRD, EXAFS, ICP-AES…) or chemical protocol (sequential extractions) were used to determine the speciation of Pb and Cd and whether the filtration influence this speciation in emissions. To our knowledge, this study is the first to describe Cd and Pb speciations before and after the filtration system in the sinter plant emissions.

2. Material and methods

2.1 Studied site and sample collections

Sintering is a high temperature treatment of fine-grain material. In an integrated steel plant, the sintering of raw iron ore, mostly hematite (Fe_2O_3), is an important thermal operations. A mixture of fine ores, coke, lime or limestone and iron bearing residues (e.g. sinter plant flue dust, scrap, blast oxygen furnace recycled sludge) is heated at high temperature (about 1300°C) and sintered in a porous, calibrated feedstock acceptable to the blast furnace *(15,17)*. Sintering reactions convert the loose raw material into a porous but physically strong cake (the sinter) which is generally composed of four main phases as iron oxides, ferrites, glasses and calcium silicates *(18)*.

The off-gases and dust particles generated by this process are led through a multiple field electrostatic precipitator (ESP) for cleaning before being discharge *via* a stack *(15)*. This filtration system consists in the application of three successive electric fields to retain majority of particles that contain iron. Other particles not retained by the ESP are emitted to the air by the sinter stack. They are very fine compared with other dust originated from blast furnace *(14)*, and according to Formo et al., 2000 *(19)* the effective filtering of microscopical sized particles and aerosols is a major problem, for which no solution exists for a long time.

Particles in the ESP (noted *ESP dust*) were collected using a sampling probe in the offtake of ESP. These particles are flying through the filters and are gradually depleted of conductive phases which are retained by electric field. Atmospheric particles (noted *Emitted dust*) correspond to the ESP dust which has not been retained by electrostatic field. They were collected at the bottom of the stack onto 85 mm diameter Teflon air filters using a sampling probe just after the ESP and before their passage in the atmosphere. Samples have been collected during several campaigns to have sufficient

samples to analyze. Chemical analyses showed that if metal contents may vary between the different campaigns, mineralogy doesn't change.

2.2 Particle size analysis

Particles size was analyzed for the emission PM. Data were collected just after the ESP, by a low-pressure DEKATI cascade impactor. The successive cut-offs of the cascade impactor were 10; 10-2.5; 2.5-1;1 µm. Distribution was based on the particles mass.

2.3 X-Rays diffraction

Mineralogical composition of the both samples was determined by X-Ray Diffraction (XRD). Dust were analysed by X-Rays Diffraction with a Philips PW 3710 X-Rays diffractometer using a Co K_{alpha} radiation at 40 kV and 40 mA.

2.4 Chemical analyzes

Chemical analyzes in different samples were measured by acidic digestion. Aqua regale added to hydrofluoric acid was used to dissolve all phases present in the samples. Solutions were analyzed by Inductive coupled Plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Elements analyzed were Cr, Cd, Zn, Pb, Mn, V, As, Fe, Cu and Ca, Mg, K, Na.

2.5 Chemical extractions

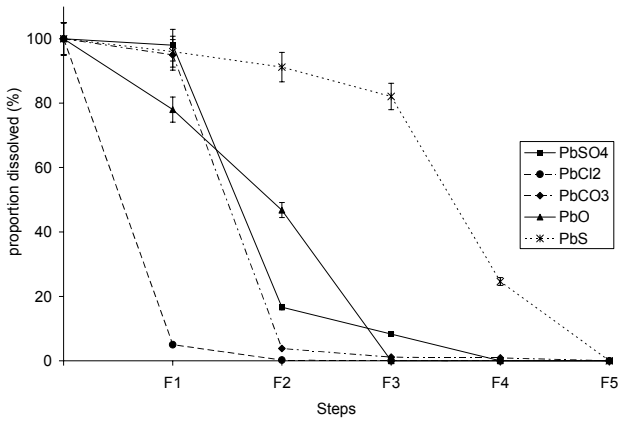
The chemical extractions method has been developed by Tessier and al., *(20)* to fractionate the different chemical forms of heavy metals from soils, contained in a sample by using multiple extractions steps with a variety of chemical reagents, of various strengths, reaction times, temperature and pH conditions. Many investigations used such a protocol on other systems like polluted soils *(21,22),* incinerator ashes *(23,24)* or urban dust *(25,26)*. The sequential method have often been criticized because such operationally-defined species do not necessary reflect the exact nature of the heavy metals-containing entities. Despite these problems, sequential extractions provide a pragmatic approach for discerning heavy metal solubility. The protocol in the present work is inspired different protocols *(25,27)* applied on urban or industrial particles and sludge.

In order to interpret results and to apply our optimized protocol on industrial dust, procedure has been tested (Figure 1) at first on samples prepared from pure compounds of Pb and Cd (sulfates, chlorides, carbonates, oxides, and sulfides). These compounds have been found in particles emitted from industrial sites *(28,29)* and may be present in the dust from the steel sintering industry. We chose to perform five leaching steps that leaded to five sample fractions (Table 1).

Sequential extractions on the dust samples were performed with the same liquid/solid ratio than on the reference compounds. After each extraction, samples were centrifuged at 4000 tours per minutes during 20 minutes. Supernatant was filtered at 0.2 µm and collected to analyze soluble ions whereas insoluble residue was washed with distilled water and applied to the next leaching step. Concentrations of heavy metals in solutions were measured by CP-AES. For each element, the sum of five extraction steps was compared to the total concentration obtained by acidic digest. Elementary Recovery rate obtained was situated between 80 and 117%.

Table 1: Speciation scheme for steel plant air particulate matter

Fraction	Reagents	Experimental conditions	Extracted metals
Exchangeable	60 ml of H_2O ultrapure pH 7	Agitated during 3h at 60°C.	Soluble metals in water
Carbonated	20 ml of 1M CH_3COONa in 2 ml CH_3COOH at pH 5	Agitated during 3h at ambient temperature.	Carbonated metals and bound to some oxides
Oxide	25 ml of 0.25M NH_2OH. HCl at pH 5.5	Agitated during 4h at ambient temperature.	Metals bound to reducible phases
Reduced	7.5 ml of 30% H_2O_2 + 15 ml of 2.5 M NH4AcO at pH 3	Heated at 95°C until evaporation and 3h at ambient temperature.	Metals bound to phases easily soluble under oxidizing conditions such as sulfides.
Residual	4ml of HNO3 + 4ml of HCl + 2 ml HF at pH 1	Heated at 120 °C during 3h.	Metals present in crystalline structure of primary and secondary minerals, soluble under hard acid conditions
HCl-washed sample	Diluted HCl (5%)	Agitated during 2h at ambient temperature	Metals associated to soluble, carbonated, and soluble oxides phases.



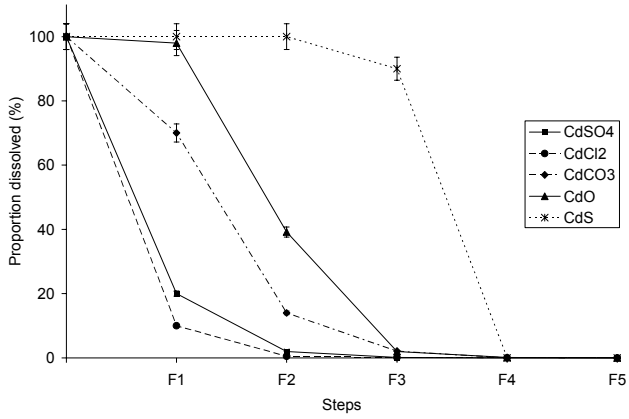


Figure *1.* Solubility of reference compounds in accordance with the sequential extractions. a) Pb references, b) Cd references.

Chemical extractions applied on reference compounds show that $CdCl_2$, $CdSO_4$ and $PbCl_2$ and are solubilized in water (F1), while $PbSO_4$ is extracted in the same fraction that $PbCO_3$ (F2). The difficulty to dissolve $PbSO_4$ is due to its low solubility product ($K_{PbSO4}= 10^{-7.85}$) whereas $K_{CdSO4}= 10^{-0.11}$. PbS and CdS required harder conditions to be solubilized; CdS is totally extracted with F4 while PbS and is totally dissolves with the last step (F5). We also note that CdO and PbO are partially dissolved in the second fraction (F2), but totality of these two phases is extracted with the third fraction (F3).

Optimization of this protocol shows that extractions are not as specific as we should expect. Indeed, extractions are more specific in case of Cd, while solubilization of Pb-bearing phases is more complex. The application of this procedure on reference compound shows how it is necessary to test protocol before applying on samples. Indeed, these results will allow to interpret experimental results.

2.6 X-Rays Absorption Fine Structure (XAFS) at Cd-K edge

XAS experiments have been conducted on the XAS CRG BM 30b French beamline (FAME) in Grenoble. Storage ring operated at 6 GeV. Beam size was 300µm*200µm. For this study, experimental measurements were made at the Cd K-edge (26660 eV) with a Si (220) crystal. Atmospheric particles collected at the source were enough to be pressed in order to prepare homogenized pellets. Particles were pound in a mortar with 30% of NB to increase pellet resistance. XAS spectra were recorded in the fluorescence mode with a high purity multielement Ge fluorescence detector (Canbera) placed at 45° from the incident beam. All spectra were calibrated in energy against the edge position of a thin Cd foil. Spectra have been recorded from -100 eV to 800 eV around the threshold energy with a step of about 1eV. Seven crystalline

standards containing Cd with different atomic environments were also analyzed. The EXAFS technique was performed on Emitted dust.

EXAFS treatment

EXAFS spectra were processed using a standard edge step normalization procedure. The standard procedure for data reduction was used to analyze the EXAFS measurement data using a series of programs developed by Michalowicz *(30)*. The analysis of XAFS spectra is well described in the literature *(e. g. (31,32)*). The EXAFS region ($\chi_{(E)}$), is converted into a reciprocal space and then subjected to a Fourier Transform to calculate a radial structure function (RSF) which is a one dimensional representation of the local structure that surrounds the absorbing element. Presence of peaks in the RSF represents the probability of radial atomic distribution around Cd. Inverse Fourier Transform extracted from each peak of the RSF which is the contribution of one or several atomic shells, as simulated with theoretical parameters extracted from those of reference components.

EXAFS modeling

The first coordination sphere of Cd corresponding to the partial EXAFS extracted from the first peak of the RSF was modeled. Amplitude and phase shift functions used to recalculate partial EXAFS spectra were extracted from the FEFF 8.0 code *(33)*. Theoretical parameters were extracted from those of reference components. The accuracy on R_i (distance between Cd and neighbor atoms) and N_i (numbers of neighbors) were found to be 0.02 Å and 20% respectively.

3. Results

3.1 Size of emission particles

Granulometry assessment of emitted dust was performed by a low-pressure DEKATI cascade impactor just after the filtration system. Results showed that about 75 % of total mass particles have a diameter below to 2.5 µm, whereas only 27% are superior to 2.5 µm that indicated that the sinter plant emits a majority of fine particles. This size of particles may constitute a potential hazard because of their capacity to penetrate in the deep lung *(34)*.

Table 2*:* Size distribution of the sinter plant emission PM collected with the low-pressure DEKATI cascade impactor.

Cut-off	**> 10 µm**	**2,5 – 10 µm**	**1 – 2,5 µm**	**< 1 µm**
Distribution in mass	7%	20%	15%	58%

3.2 Mineralogical and chemical composition

XRD was performed on bulk samples to identify their mineralogical compositions (table 2).

Table 3: XRD mineralogical phases contained in dust.

	Main Phases	Minor phases
ESP dust	Hematite (Fe_2O_3), Sylvite (KCl)	Calcite ($CaCO_3$), Quartz(SiO_2), , Magnetite (Fe_3O_4)
Emission	Hematite(Fe_2O_3), Sylvite (KCl), Calcite ($CaCO_3$)	Lead carbonates ($PbCO_3$), Quartz(SiO_2), Magnetite (Fe_3O_4), Anhydrite ($CaSO_4$)

Both type of dust are composed of Fe oxides, salt and carbonates. However, proportion of them vary between the both samples. Indeed, ESP dust is mainly composed of Fe oxides (hematite) and salt (sylvite). During their passage through the successive electrostatic fields, particles may be depleted in Fe oxide, thus phases which were minor in the ESP dust such as calcite, are concentrated after filtration in the emitted dust. Moreover, $PbCO_3$ is detected in the emitted dust that allows to determine the Pb speciation in these kinds of emissions. Pb phase is not detected in the ESP dust probably due to its low concentration.

Elementary composition analyzed by ICP-AES is presented in table 3.

Table 4*:* Elements concentration in samples analyzed by ICP-AES

	ESP dust	Emission
Cr mg/kg	107.1	125.4
Cd mg/kg	117.2	955.4
Zn mg/kg	159.4	1153.2
Pb mg/kg	3815.1	27519.1
Mn mg/kg	3800.8	918.8
Fe g/kg	418.2	208.6
Ca g/kg	7.7	3.6
K g/kg	42.7	105.6

As supposed whith the XRD results, ESP dust is richer in Fe than emitted dust. They also contain more of Mn and Ca suggesting a probably association with metallic particles. However, majority of other analyzed elements are more concentred in the emitted dust. Indeed, they contain a high content of Pb (2.7%), but also Cd, Cu, Zn, Cr. As well, K is the most concentred of the alkaline elements in the emitted dust as it is present in about 10%.

Fe Mn and Ca are the only analyzed elements which clearly decrease between the ESP dust and the emitted PM because a great part of these phases are retained by the ESP.

3.3 Sequential extractions

Sequential extractions were performed on Pb and Cd on each sample to observe their behaviour among successive steps. The five extractions have been applied on samples.

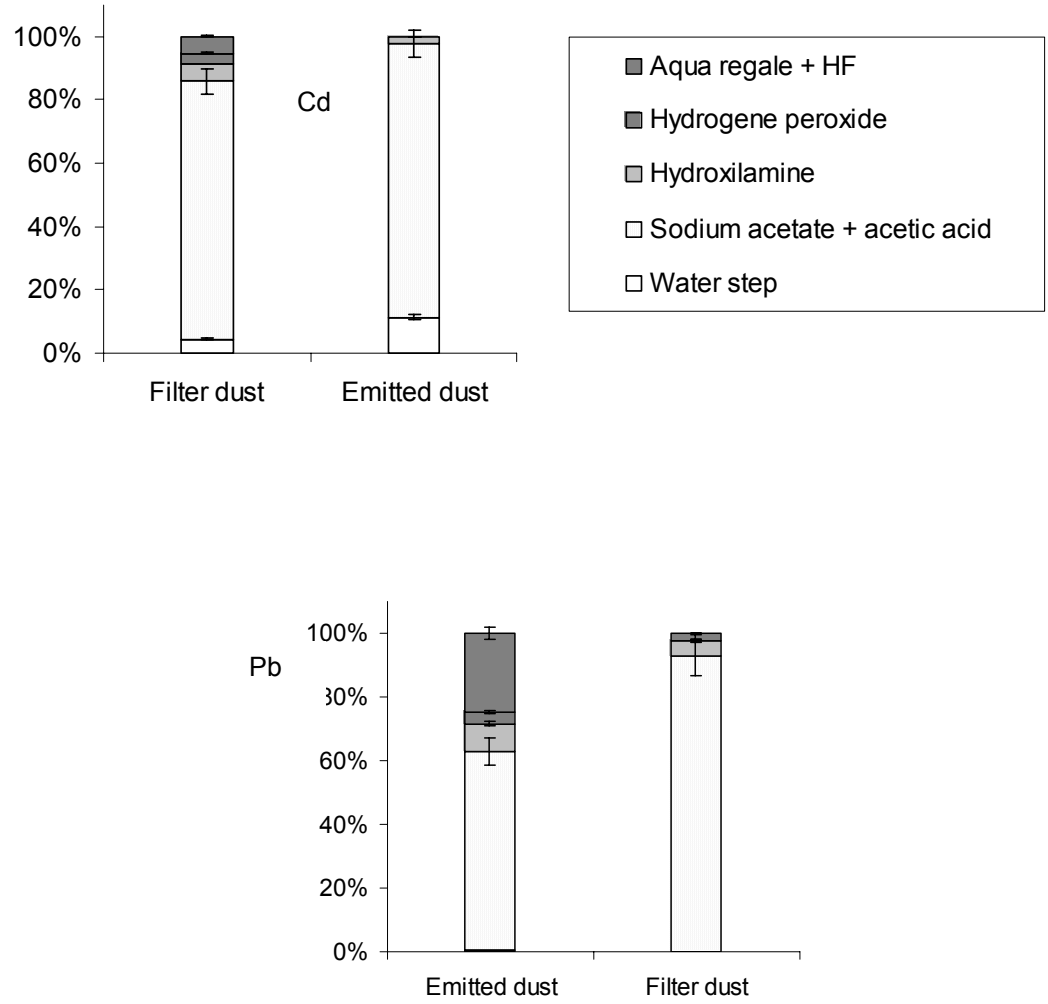


Figure 2*:* Cd and Pb distribution in the five steps of the sequential extractions for the ESP dust ; and the emitted particles.

Cd

Cd behavior in the sequential extractions does not present important variations between the two types of dust as it is the second fraction which largely dissolved Cd. Just a small part is extracted with the last fraction (5%) but is not really significant.

Pb

In the ESP dust, 80% of Pb is extracted with the second fraction and 20 % with the last fraction indicating that there are several Pb speciations in these particles. However, in the emitted dust, 90% of Pb is dissolved with the second fraction. ESP may have retained the less soluble Pb phases that were probably associated with Fe oxides, so that not retained Pb phases are concentrated after filtration. We note that XRD results and sequential extractions are in good agreement as the Pb extracted with the second fraction corresponds to the $PbCO_3$ phase as shown by the procedure applied on reference compounds.

3.4 X-Rays Absorption Fine Structure

Models compounds

Cd-K edge EXAFS spectra of reference compounds ($CdCO_3$, $CdSO_4$, CdS, CdCl2, CdO, $CdOH_2$) were compared to the emitted dust (figure 3).

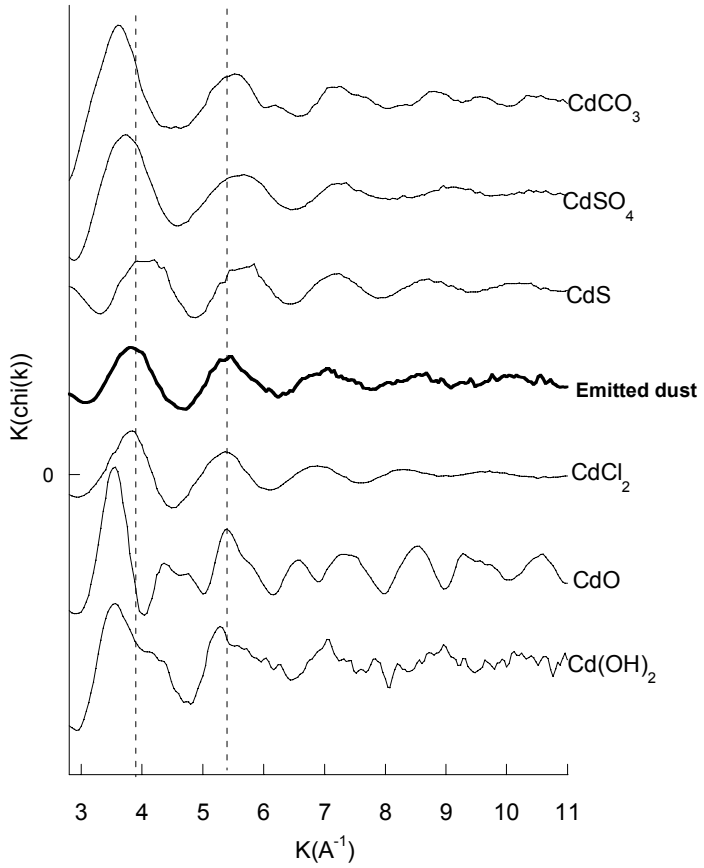


Figure *3:* Comparison of EXAFS spectra for the Cd reference compounds and for the emitted dust.

The EXAFS spectrum of the emitted dust is constituted of low oscillations which decrease rapidely indicating the presence of light atoms (Cl, S, O…) around Cd. It is clearly different from the CdO and the $Cd(OH)_2$ references. However, the maximums of the two first oscillations of the EXAFS sample (marked by the dotted line) correspond only to those of $CdCl_2$ reference. This observation shows that their amplitude and their frequency are very similar.

Modelling of the sinter emitted particle

The EXAFS modelling results of the first coordination sphere for the sintering emitted dust is presented in figure . The experimental curve corresponding to the first peak of the RSF (figure b) (delineated by the filter in figure a) was fitted with Cd-Cl atomic shell. Structural parameters obtained for the weaker residue are presented in table 5.

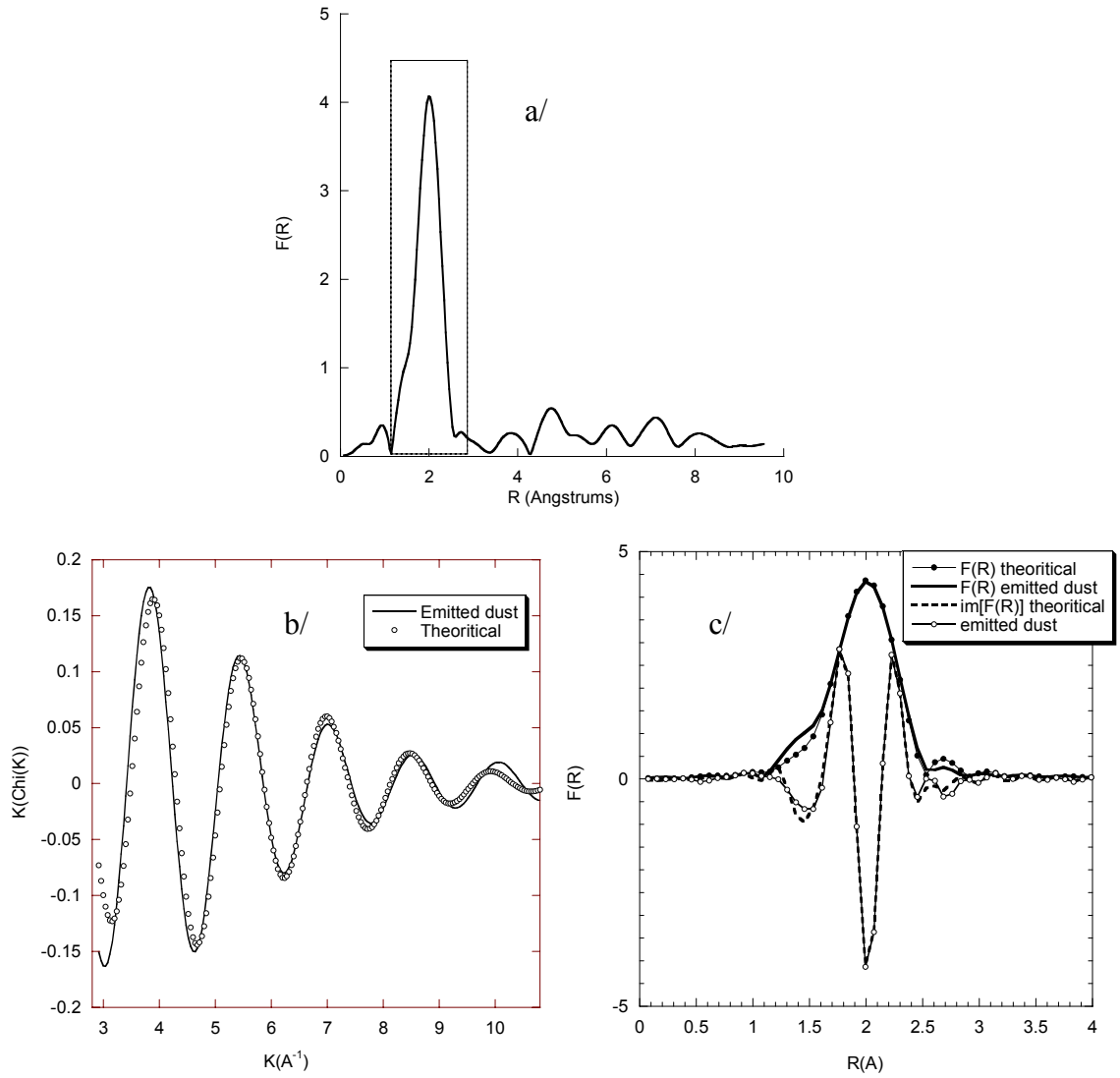


Figure 4*:* a) RSF of the sintering emitted particles; b) Fit of the sintering emitted particles c) Real and imaginary parts of emitted dust and theoretical spectra.

Table 5– Structural parameters for EXAFS sintering emitted dust.

Cd- Cl	N	R (Å)		Résidu
Couche 1	5.9	2.55	0.1	$8.36.10^{-2}$

Structural parameters obtained by modelling of the first coordination sphere of Cd present in the sintering emitted particles are very close to those of the $CdCl_2$ reference ($CdCl_2$: $d_{Cd\text{-}Cl}$=2.6 Å; N=6).

4. Discussion

4.1 Composition of emitted particles

Iron is the most important element of the steel works process *(35)*. As expected, ESP dust is richer in Fe than emitted dust. However, although emitted dust is depleted in Fe, it is yet the major element in these particles suggesting a lack of efficiency of ESP. Iron species mainly come from the introduced iron ore, whereas quartz and carbonates are rather originated from coke and limestone introduced in the process. Chemical analyze shows that K is largely more present in the emission than in the ESP dust. Such alkaline elements are probably mainly associated with carbonates, salts or sulfates and ESP doesn't retain particles with a high resistivity. Thus, such phases are concentrated in emitted dust. A study showed that resistivity of particles collected in successive magnetic field increases with decreasing of Fe_2O_3 and other magnetic phases *(36)*. Ca and K represent about 0.5% and 20% respectively of the emitted particles composition. According to Oravijärvi et al., *(37)* the waste gas dust in the sintering plant contained about 5% Ca, 33.6% K, that is quite higher than our proportions. Differences of percentages may be due to the variation of the introduced material composition, but it is clear that the presence of Ca in airborne aerosols close an industrial site mainly comes from sintering plant *(35,38)*. Detection of Pb species by the XRD in the emitted dust indicates that this metal is prominent. That is confirmed by the chemical analyze where Pb is largely concentrated in the atmospheric emissions (about 3% ppm). At the contrary, Pb concentration is lower in the ESP dust. That point suggests that majority of Pb is associated with high resistivity particles. Oravisjärvi et al., *(37)* had showed that Pb is the most important heavy metals emitted by the steel sintering plant accounting for about 96% of the total Pb emissions from the overall steel works.

Among heavy metals, Cd is also largely present (955 ppm) in the emitted particles but it is not enough to be detected by the XRD technique. The sintering plant is the greater emitter of Cd of the steel works as it represents about 98% of the total Cd emission from the overall steel works *(37)*. Cd in emitted particles is concentrated compared to the ESP dust. This suggests that Cd is associated with not metallic phases and isn't retained by the ESP system *(36)*.

Size of the sinter dust has been determined by a cascade impactor. It has been found that majority of dust is very fine since more than half is below 1µm as found by Scarlett et al., *(18)*. Ahn et al., *(36)* observed a decreasing of particles size during their passage though the successive fields of the ESP from 137 µm to 24.7 µm before their passage in the stack.

4.2 Speciation of Cd in the sintering emitted PM

Cd solubility is observed with the sequential extractions. Cd doesn't present major differences between the ESP and the emitted dust. Indeed, Cd is mainly extracted with the second fraction in both samples. According to the sequential extractions applied on pure compounds, the second step is

specific of the $CdCO_3$. However, the Cd-K edge EXAFS analyze shows that majority of Cd concentrated in emitted dust is very close to the $CdCl_2$ phase. In sequential extractions, $CdCl_2$ reference is dissolved in water. The presence of Cl in the first coordination sphere at 2.55 Å may be a reason to explain why this phase is less soluble than the reference. Indeed, because of the shorter distance between Cd and Cl, the energy bond is higher, therefore, Cd bearing phase is less soluble. Unfortunately, EXAFS spectra don't allow us to analyze the second coordination sphere to know if others atoms are present around Cd. For example, a form of hydrated $CdCl_2$ as $CdCl_2.H_2O$ has a lower solubility constant ($10^{-1.7}$ vs. $10^{-0.6}$ for pure $CdCl_2$) that lead this phase less soluble than pure $CdCl_2$. Moreover, $CdCl_2$ may be adsorbed on a phase that induces Cd less extractable than in simple $CdCl_2$.

4.3 Speciation of Pb in the sintering emitted PM

Pb solubility varies between the ESP and the emissions dust. Indeed, as observed for the Cd, Pb is less soluble in the ESP dust, as about 20% are dissolved with the last fractions. The different behaviors observed in the ESP dust suggest that Pb has several speciations. At the difference, majority of Pb in the emissions is more soluble, as it is extracted with the second step. This step is specific of the $PbSO_4$ and $PbCO_3$. XRD allows to confirm this observation, because $PbCO_3$ is detected in the emissions. Carbonates presence in the sintering emissions is due to the input of limestone in the process. Thus, Pb behavior in the sequential extractions is in agreement with the Pb speciation detected by XRD. Difference of Pb solubility between the ESP dust and the emissions show the impact of the filtration that retains metallic phases. This point suggests that the less soluble Pb in the ESP dust is associated with Fe-bearing phases. These Fe-Pb phases are not found after the passage of dust though the filter.

4.4 Environmental impact

Air pollution is a major problem worldwide, and there has been a particular concern about metals such as Pb and Cd which are highly toxic and have increased in the atmosphere entering the lung through respirable size particles (diameter< 2.5 µm) *(39)*. Thus, the size of emitted particle from sintering plant is very fine (majority <1µm) and may have an environmental concern.

Speciation of Cd can lead a toxic potential. Indeed, toxicity of pure $CdCl_2$ is well known to generate toxicity *(40)* or inflammatory response after inhalation. Even if speciation of Cd in emissions is less soluble than pure $CdCl_2$, its solubility remains important and as its bioavailability depends on the solubility of Cd, it may generate health matter.

Potential of toxicity of Pb depends also on its solubility and its availability. $PbCO_3$ is soluble in low aggressive conditions (pH=6). Once inhaled and absorbed, Pb salts are fixed on bone and is in competition with Ca^{2+} *(41)*.

In order to check toxicity of sintering emissions, study is in progress.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

(1) **Fernandez, A. J.; Ternero, M.; Barragan, F. J.; Jimenez, J. C.,** An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere - Global Change Science* **2000**, *2*, 123-136.

(2) **Fernandez Alvarez, F.; Ternero Rodriguez, M.; Fernandez Espinosa, A. J.; Gutierrez Daban, A.,** Physical speciation of arsenic, mercury, lead, cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *In Press, Corrected Proof*.

(3) **INERIS** "Plomb et ses composés," INERIS, 2003.

(4) **INERIS** "Cadmium et ses dérivés," INERIS, 2004.

(5) **AFSSE,** Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine. Agence Française de sécurité sanitaire environnementale: Paris, 2004.

(6) **Dockery, D. W.; Pope, C. A.; Xu, X. P.; Spengler, J. D.; Ware, H. J.; Fay, E. M.; Ferris, G. B.; Speizer, E. F.,** An association between air pollution and portality in six US cities. *The New england Journal of Medicine* **1993**, *329*, 1753-1759.

(7) **Pope, C. A.; Thun, J. M.; Namboodiri, M. M.; Dockery, D. W.; Evans, S. J.; Speizer, E. F.; Heath, W. C.,** Particulate air pollution as a predictor of US adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **1995**, *151*, 669-674.

(8) **Schwartz, J.; Dockery, D. W.; Neas, L. M.,** Is daily mortality associated specifically with the fine particle? *Journal of Air and Waste management Association* **1996**, *46*, 927-939.

(9) **Kyotani, T.; Iwatsuki, M.,** Characterization of soluble and insoluble components in PM2.5 and PM10 fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan. *Atmospheric Environment* **2002**, *36*, 639-649.

(10) **Baize, D.,** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris, 1997.

(11) **Lin, K. L.; Chen, B. Y.,** Understanding biotoxicity for reusable of municipal solid waste incinerator (MWSI) ash. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *138*, 9-15.

(12) **Yilmaz, M.; Gül, A.; Karaköse, E.,** Inverstigation of acute toxicity and the effect of Cadmium chloride metal salt on behavior of the guppy (*Poecilia reticulata*). *Chemosphere* **2004**, *56*, 375-380.

(13) **Obersdörster, G.,** Pulmonary deposition, clearance and effects of inhaled and insoluble cadmium compounds. Nordberg et al ed. Lyon, 1992.

(14) **Menad, N.; Tayibi, H.; Fernando Garcia Carcedo; Hernandez, A.,** Minimization methods for emissions generated from sinter strands: A review. *Journal of Cleaner Production* **2005**, *In press*.

(15) **Buekens, A.; Stieglitz, L.; Hell, K.; Huang, H.; Segers, P.,** Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies dor the iron and steel industry. *Chemosphere* **2001**, *42*, 729-735.

(16) **Wang, T.; Anderson, D. R.; Thompson, D.; Clench, M.; Fisher, R.,** Studies into the formation of dioxins in the sintering process used in the iron and steel industry. 1. Characterisation of isomer profiles in particulate and gaseous emissions. *Chemosphere* **2003**, *51*, 585-594.

(17) **Anderson, M. J., Daly, E.P., Miller, S.L., Milford, J.B.,** Source apportionment of exposures to volatile organic compounds: II. Application of receptor models to TEAM study data. *Atmospheric Environment* **2002**, *36*, 3643-3658.

(18) **Scarlett, N. V. Y.; Madsen, I. C.; Pownceby, M. I.; Chrsitensen, A. N.,** In situ X-ray diffraction analysis of iron ore sinter phases. *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 362-368.

(19) **Formo, A.; Moro, A.; Fernandez-Pello, G.; Muniz, M.; Jimenez, J.; Moro, A.,** Study of iron ores mixture granulationin the sintery process. *Revista de metalurgia* **2000**, *36*, 244-265.

(20) **Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.,** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 844-851.

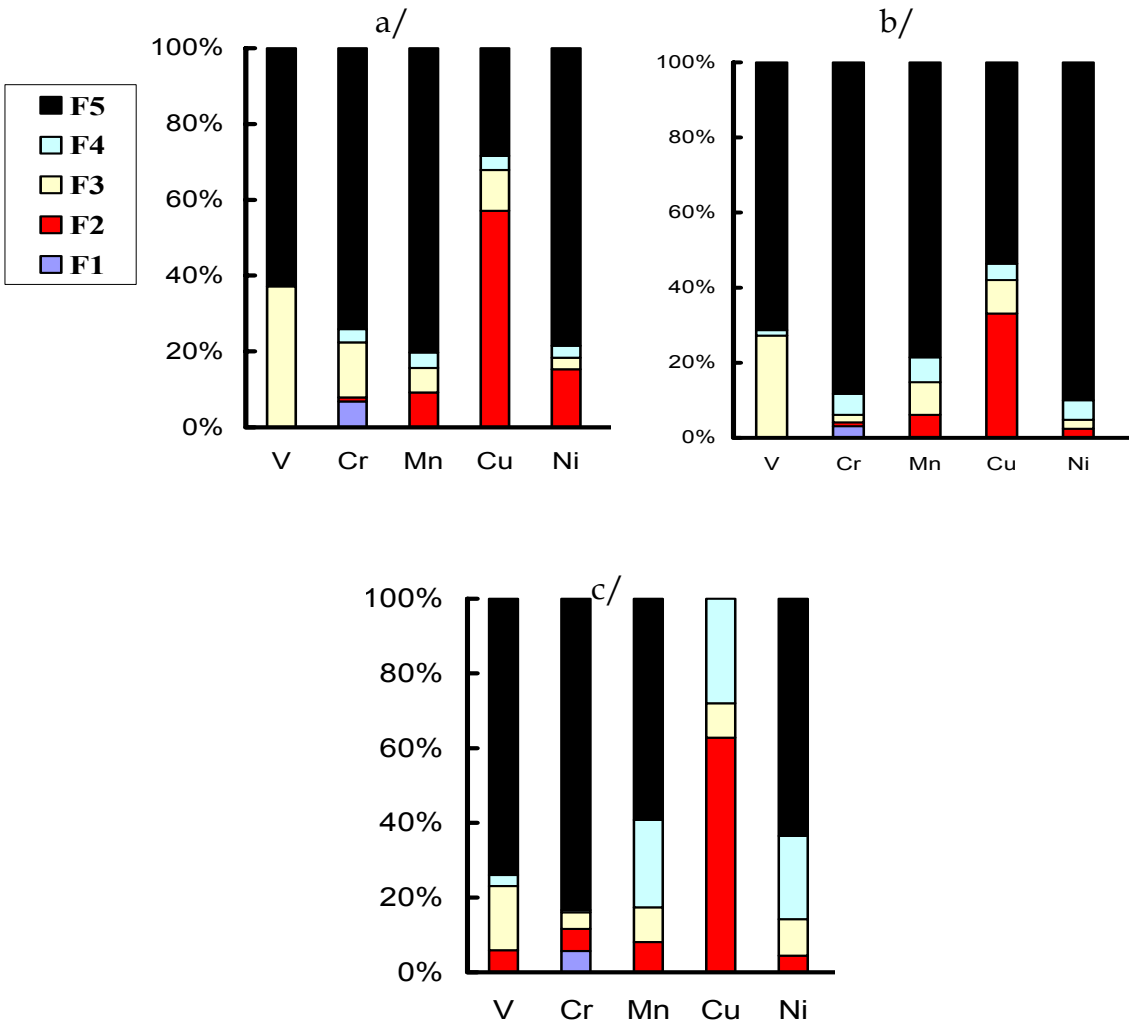
(21) **Song, Y.; Wilson, M. J.; Moon, H. S.; Bacon, J. R.; Bain, D. C.,** Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry* **1999**, *14*, 621-633.

(22) **Wasay, S. A.; Barrigton, S.; TOokunaga, S.,** Retention form of heavy metals in three polluted soils. *Journal of Soil contamination* **1998**, *7*, 103-119.

(23) **Guerin, L.,** Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et elaboration des tests en vue de leur stockage ou de leur valorisation. Université de Toulon et du Var: Toulon, 2000.
(24) **Jervis, R. E.; Krishnan, S. S.; KO, M. M.; Vela, L. D.; Pringle, T. G.; Chan, A. C.; LuXing,** Biological incinerator emissions of toxics inorganics, their residues and their availability. *Analyst* **1995**, *120*, 651-657.
(25) **Fernandez Espinosa, A. J.; Ternero Rodriguez, M.; Barragan de la Rosa, F. J.; Jimenez Sanchez, J. C.,** A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment* **2002**, *36*, 773-780.
(26) **Varga, I.; Von Bohlen, A.; Zaray, G.; Klockenkämper, R.,** Chemical speciation of metals and sulphur in air dust by sequential leaching and total reflection X-ray fluorescence analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* **2000**, *18*, 293-302.
(27) **Van Herck, P.; Vandecasteele, C.; Swennen, R.; Mortier, R.,** Zinc and lead removal from blast furnace sludge with a hydrometallurgical process. *Envron. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3802-3808.
(28) **Fernandez, M. A.; Martinez, L.; Segarra, M.; Garcia, J. C.; Espiell, F.,** Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environment Science and Technology* **1992**, *26*, 1040-1047.
(29) **Sobanska, S.; Ricq, N.; Laboudigue, A.; Guillermo, R.; Bremard, C.; Laureyns, J.; Merlin, J. C.; Wignacourt, J. P.,** Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter. *Environ. Sci. Technol* **1999**, *33*, 1334-1339.
(30) **Michalowicz, A.,** Méthode et programmes d'analyses des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Application à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques.; Université Paris Val de Marne: Paris, 1991.
(31) **Brown, G. E.; Calas, G.; Waychunas, G. A.; Petiau, J.,** X-ray absorption spectroscopy and its application in mineralogy and geoghemistry. F.C Hawthorne ed.; Mineral society of America, 1988; Vol. 18.
(32) **Koningsberger, D. C.; Prins, R.,** X-Ray absoprtion. John Wiley and Sons: New york, 1988.
(33) **Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D.,** Real-space multiple scattering calculation and interpretation of X-ray absoprtion near-eadge structure. *Phys. Rev.* **1998**, *B 58*, 7565-7576.
(34) **Calcabrini, A.; Meschini, S.; Marra, M.; Falzano, L.; Colone, M.,** Fine environmental particulate engenders alterations in human lung epithelial A549 cells. *Environmental Research* **2003**, *95*, 82-91.
(35) **Moreno, T.; Jones Tim, P.; J., R. R.,** Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. *Science of The Total Environment* **2004**, *In Press, Corrected Proof*.
(36) **Ahn, Y. C.; Lee, J. K.,** Physical, chemical and electrical analysis of aerosol particles generated from industrial plants. *Aerosol sciences* **2005**, *In Press*.
(37) **Oravisjarvi, K.; Timonen, K. L.; Wiikinkoski, T.; Ruuskanen, A. R.; Heinanen, K.; Ruuskanen, J.,** Source contributions to PM2.5 particles in the urban air of a town situated close to a steel works. *Atmospheric Environment* **2003**, *37*, 1013-1022.
(38) **Lee, D. S.; Pacyna, J. M.,** An industrial emissions inventory of calcium for Europe. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 1687-1697.
(39) **Fortoul, T. I.; Saldivar, L.; Tovar, T. A.; Salazar, D.; Castilla, M. E.; Olaiz-Fernandez, G.,** Metals in Lung Tissue from Autopsy Cases in Mexico City Residents: Comparison of Cases from the 1950s and the 1980s. *Environnemental Health Perpectives* **1996**, *104*.
(40) **Valverde, M.; Fortoul, T. I.; Diazbarriga, F.; Mejia, J.; Rojas del Castillo, E.,** Induction of genotoxicity by cadmium chloride inhalation in several organs of CD-1 mice. *Mutagenesis* **2000**, *15*, 109-114.
(41) **Wedeen, R. P.,** Bone lead, hypertension and lead nphropathy. *VA Medical Center, East Orange, NJ 070119* **1988**, *78*, 57-60.

ANNEXE E

Solubilité du V, Cr, Mn, Cu et Ni dans les poussières d'aciérie électrique.



Distribution des métaux dans les cinq fractions des extractions séquentielles : a) UF EAF ; b) Gâteau EAF ; c) F EAF

Hormis le Cu présentant une solubilité importante (libéré majoritairement avec la fraction 2), ces métaux sont essentiellement libérés par les fractions 4 et 5 (sulfures et phases très peu solubles) indiquant qu'ils sont associés à des phases plutôt réfractaires du type $MnFe_2O_4$; Mn_3O_4 ;. NiS_2 ; Ni_7S_6 ; MnS ou MnS_2 ; V_2O_5 ; Cr_2O_3. Néanmoins, afin d'approfondir et de conclure sur la spéciation des métaux dans les émissions d'aciérie électrique, une étude XAS serait nécessaire.

ANNEXE F

Article publié dans *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 88, 239-242. 2006

Zinc Speciation in steel plant atmospheric emissions: a multi-technical approach

Sammut M.L.[1], Noack Y.[1], Rose J.[1]
[1] CEREGE-UMR 6635, Europôle Méditerranéen de l'Arbois 13545 Aix en Pce
sammut@cerege.fr
04.42.97.15.60

Abstract

Epidemiological studies have provided evidence for the association of air particulate matter (PM) and heavy metals concentrations with adverse health effects for human population but also for environment. Even if the knowledge of PM and metals concentration is important, it has been clearly demonstrated that the chemical form of an element is essential to understand its environmental behaviour and its potential toxicity. Studies have demonstrated that zinc (Zn), particularly in his soluble forms, induces inflammatory response in lungs. As steel plant is an important heavy metals emitter, and as atmospheric emissions are rich in Zn, the aim of our work was to determine Zn bearing phase and speciation in steel work air particulate matter by a multi-technical approach including physical methods like SEM, Extended X-Rays Absorption Fine Structure (EXAFS) and chemical techniques like ICP-AES and sequential leaching. Results show that Zn is mainly associated with two phases, (i) one insoluble phase which has been clearly identified, as Zn-Fe oxide and similar to franklinite, and (ii) one easily soluble phase, containing calcium and probably associated with carbonates which present a greater toxical potential for environment and human health.

Keywords: Heavy metals, speciation, pollution, steel plant emission.

1. Introduction

Currently, environment regulation only consider total amount of pollutant in industrial emission. However, if the knowledge of PM and metals concentration is an important parameter, their potential health effect depends essentially on other factors like particle size, physicochemical characteristics, solubility in soils and biological fluids, content of toxic elements…In this view, environment regulation are insufficient and the study of heavy metals speciation which analyses their physicochemical forms, becomes essential to describe accurately their toxicity and to predict their behaviour in the environment.

Steel plants are largely known for their emissions impact, especially for heavy metals emitted in atmosphere. Among toxically metals present in atmospheric PM, Zn had been described to be important. Indeed, some studies have specified that Zn speciation; especially soluble phases had an important influence on lung injuries (Adamson, 1999; Kodavanti et al., 1998). Large presence of Zn in steel plant emissions has been clearly demonstrated (Prati et al., 1999; Oravisjärvi et al., 2003) but few studies have been conducted on its speciation in this type of industrial environment. In this paper, we present results obtained from particle emitted from

steel work and taken before filtration system. Their health impact can be important because the working area of steel plant is rich in these airborne particles which fly in the ambient air and can cause damage to workers. This study used a variety of physical techniques (like XRD, SEM) including a state-of-the-art spectroscopic technology like X-rays absorption Fine Structure (XAFS) which allows to determine the speciation of an element at the atomic scale, and chemical methods (acid digestion and chemical extractions in order to know potential solubility).

2. Material and methods

Sample of dust was collected in 2002 at the hearth cavity of the electrostatic dust precipitator before filtration system. The fraction <50 µm was analysed. Tree replicas were performed in order to have a good reproducibility. Chemical analysis was performed by ICP-AES technique and by a scanning electron microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive spectrometer (EDS). Total concentration of elements was determined by acid digestion (HNO_3+HCl+HF). Solubility degree of metals was determined by sequential extractions using multiple extraction steps with chemical reagents of various strengths, reaction times, temperature and pH conditions adapted from Fernandez Espinoza et al. (2002). According to the nature of the particles, we chose to perform five extraction steps to determine the exchangeable, carbonated, reducible, oxydable, sulphide and residual fractions. The two first fractions are not really aggressive and best represent environmental conditions with a pH around 7 and 5.5. X-Rays Absorption Fine Structure (XAFS) was used to define atomic environment of Zn in PM. Our XAFS experiments were conducted on the XAS CRG BM 30b French beamline (FAME). Analyze of XAFS spectra is extensively described in the literature (Koningsberger et al., 1988)

3. Results and discussion

3. 1. Total Chemical analysis of steel plant emissions

Total element analyzes performed by acid mineralization are presented in table 1 and concentrations are close to those found by Oravisjärvi et al. (2003). Particles are mainly composed by iron and aluminum but also by alkaline elements. Heavy metals like manganese, lead, chromium or cadmium are largely present, and may involve toxic risk.

SEM-EDS micro-analyses were performed on one hundred particles to identify Zn-bearing phases. Iron rich spherules similar to those described by Kornaski et al (2001) and Moreno et al. (2004) were observed (figure 1). Analyse of these particles allowed to distinguish two kinds of Zn phases (figure 2): one indicating the presence of Zn-Fe oxide with a substitution of Fe atoms by Zn ($Zn_x Fe_{(1-x)}2O_4$) and one which is a mixture of magnetite and Zn-Ca phase.

Fe g/kg	Al g/kg	Ca g/kg	K g/kg	Mn g/kg	Zn g/kg	Pb mg/kg	Cr mg/kg	Cd mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg
430.2	115.0	53.2	5.9	12.5	3.1	923.5	804.5	595.2	263.7	138.7

Table 1: Elements concentration analyzed by ICP-AES.

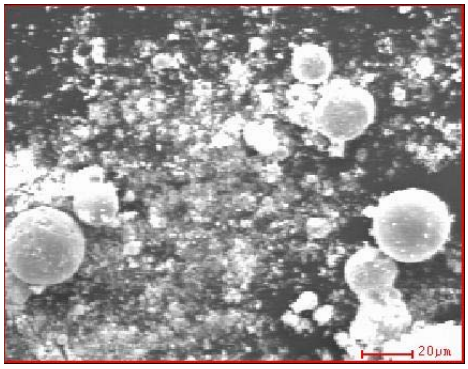
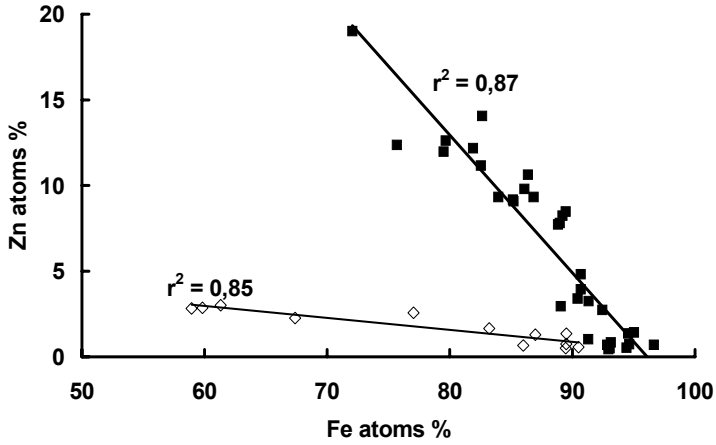


Figure 1: Iron spherules observed by SEM-EDS analyse

a)



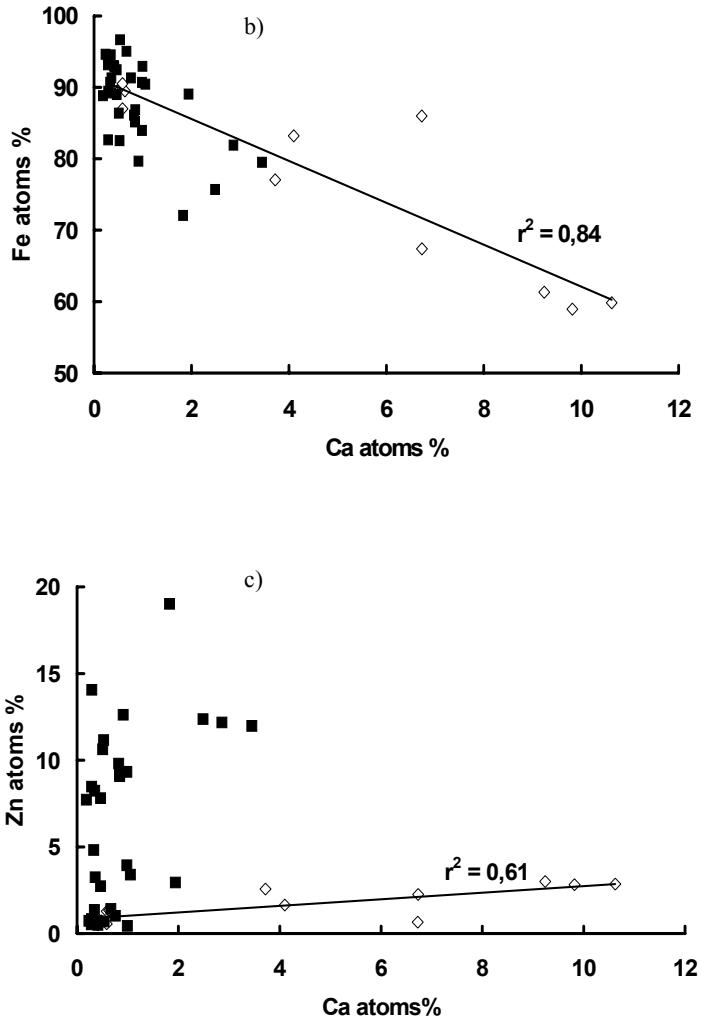


Figure 2: SEM-EDS analysis of zinc particles. a) shows correlations between Zn and Fe; b) shows correlation between Fe and Ca, and c) shows correlations between Zn and Ca. Analyse showed that there is two kinds of particles (full square and lozenge) with different composition.

3.2 Sequential extractions

Figure 3 present distribution of Zn in the five fractions, but also of Fe and Ca because of their probability to be associated with Zn, according to the MEB-EDS results. Errors obtained about data are below to 5%.

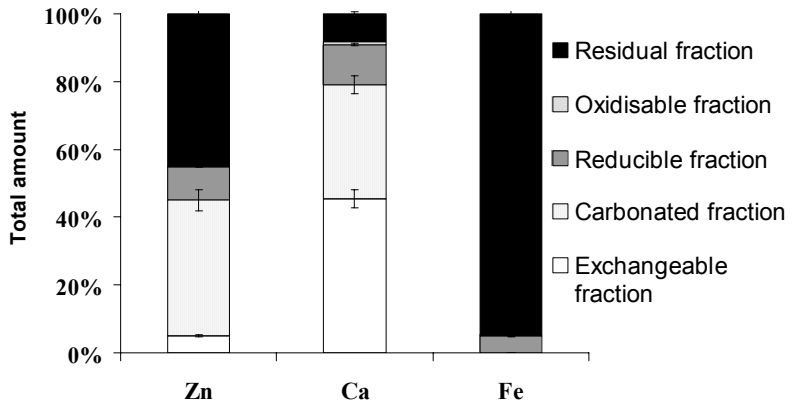


Figure 3: Chemical distribution of zinc, calcium and iron in the five fractions.

Distribution of zinc: Results for the sample indicate two types of behavior: Half of total Zn content is extracted with the three less aggressive fractions which best represent environmental condition. The other half remains in the residual fraction indicating that Zn belongs to, at least, two kinds of phases, one easily available and potentially toxic, and another one less soluble.

Distribution of Calcium: Calcium is mostly distributed between the exchangeable and the carbonated fractions (80%). The high Ca mobility is due to his association with salts ($CaSO_4$, $CaCl_2$) and carbonates ($CaMg(CO_3)_2$, $CaCO_3$), as seen by XRD or hydroxides ($Ca(OH)_2$ (Lee et al., 1999).

Distribution of iron: Fe is found in the residual phase probably associated with insoluble oxide phases.

3.3 EXAFS Results (Extended X-rays Absorption Fine structure)

XAFS spectroscopy was performed on the initial steel plant sample to observe Zn total environment. Moreover, the same sample washed with HCl to remove soluble species was analysed to determine Zn insoluble phases. Comparisons with mineral references likely to be present in the sample showed that sample EXAFS signal of the HCl-washed sample was very similar to the franklinite one (Figure 4).

Differences between the initial sample and the washed sample are due to the presence of a mixture of Zn phases in the bulk sample as seen with previous techniques.

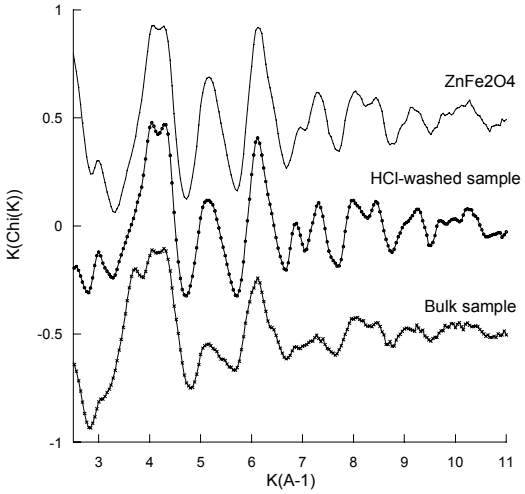


Figure 4: EXAFS spectra of the initial sample, the HCl-washed sample and $ZnFe_2O_4$ reference.

3.4 EXAFS simulation

Interatomic distances (R) and numbers of atoms (N) in the first two coordination spheres of Zn, were determined by fitting Fourier Back-transformed (FT^{-1}) signal. EXAFS parameters for Zn-O and Zn-Fe atomic pairs were obtained from the modelling of $ZnFe_2O_4$ reference EXFAS spectrum. The best fit of the HCl-washed sample was performed using four oxygen between 1.97 and 2.14 Å for the first coordination sphere, and one atomic shell constituted by 12 Fe at 3.5 Å for the second coordination sphere. This confirms the presence of Zn in a structure close to a form of franklinite in the remaining phases. Simulation program results can be explained by a possible lack of crystalline order in Zn sample due to particular conditions in chimney.

4. Conclusion

Correlation of several methods allowed us to identify one part of Zn speciation in steel plant atmospheric particles. We have shown that Zn is associated with two types of phases, one soluble containing Ca, and one insoluble which is a form close to franklinite ($Zn_x\ Fe_{(1-x)}2O_4$) where iron atoms are substituted by Zn. Then, it will be necessary to evaluate toxicity of these phases and to confirm if their solubility degree has consequences about their toxicity by applying solubility and toxicity tests in biological liquids like pulmonary liquid.

References

Adamson I, Prieditis H, Vincent R. 1999. Pulmonary Toxicity of an Atmospheric Particulate Sample Is Due to the Soluble Fraction. *Toxicol Appl Pharmacol;*. 157: 43-50

Adamson I, Prieditis H, Hedgecock C, Vincent R. 2000. Zinc Is the Toxic Factor in the Lung Response to an Atmospheric Particulate Sample *Toxicol Appl Pharmacol;*. 166:111 –9

Fernandez Espinosa AJ, Ternero Rodriguez M, Barragan de la Rosa FJ, Jimenez Sanchez JC. 2002. A Chemical Speciation of Trace Metals for Fine Urban Particles *Atmospheric Environment* 36: 773-80

Kodavanti U, Hauser R, Christiani D, Meng Z, McGee J, et al. 1998. Pulmonary Responses to Oil Fly Ash Particles in the Rat Differ by Virtue of Their Specific Soluble Metals *Toxicological Sciences;*. 43: 204-12

Konarski P, Iwanejko I, Mierzejewska A, Diduszko R. 2001. Morphology of Working Environment Microparticles *Vacuum* 63: 679-83

Koningsberger D.C, Prins R. 1988. X-Rays Absorption. New York

Lee DS, Pacyna JM. 1999. An Industrial Emissions Inventory of Calcium for Europe *Atmospheric Environment* 33: 1687-97

Moreno T., Jones Tim P, J R.R. 2004. Characterisation of aerosol particulate matter from Urban and Industrial Environments *Sciences of total environment, In Press,* Corrected Proof.

Oravisjarvi K, Timonen KL, Wiikinkoski T, Ruuskanen AR, Heinanen K, Ruuskanen J. 2003. Source Contributions to Pm2.5 Particles in the Urban Air of a Town Situated Close to a Steel Works *Atmospheric Environment* 37: 1013-22

Prati P, Putti P, Zucchiatti A, Lucarelli F, Mando PA. 1999. Study of Particulate Emissions near a Steel Plant in Genova by Continuous Sampling and Pixe Hourly Analysis *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 150: 428-32

Acknowledgement

We thank ADEME (the French Agency for Environment and Energy Management) and Sollac Méditerranée for supporting this work.

Résumé :

Les particules en suspension émises par l'industrie sidérurgique sont des polluants atmosphériques importants, particulièrement à cause des substances toxiques qu'elles peuvent véhiculer. Parmi elles, Cd, Pb et Zn sont particulièrement considérés dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'air. La spéciation d'un élément, plus que sa concentration, gouverne ses propriétés toxicologiques et son devenir dans l'environnement. Aussi dans un premier temps, nous nous sommes attachés à caractériser les poussières d'émetteurs de poussières sidérurgiques (atelier d'agglomération, convertisseur à oxygène) et à déterminer la spéciation du Cd, Zn et Pb. Dans un second temps, une étude préliminaire des effets des poussières sur les systèmes vivants a été effectuée. Ce travail a permis d'identifier les espèces porteuses de ces métaux dans les poussières sidérurgiques et d'évaluer l'effet des poussières issues de l'atelier d'agglomération sur des systèmes vivants.

Mots clés : métaux lourds, spéciation, émissions atmosphériques, poussières, sidérurgie, convertisseur à oxygène, atelier d'agglomération, impact, EXAFS, extractions chimiques, cytotoxicité.

Abstract :

Particles emitted by steel plant constitute an important atmospheric pollutant because of toxic agents that they may contain. Among them, Cd, Pb and Zn are particularly considered in the survey of air quality and are largely emitted by steel industry. Speciation of an element, more than its concentration, governs its toxicity properties and its behavior in the environment. Thus, in a first part, after mineralogical characterization of dust from metallurgical emitters (basic oxygen furnace and sintering plant), we determined using several tools (X-Rays diffraction, EXAFS, chemical extractions…) the speciation of Cd, Zn and Pb in these emissions. In a second part, a preliminary study of dust effect on cells and rats has been conducted. This work allowed to identify heavy metal speciation in this type of emissions and their impact on biological systems.

Key words: Heavy metal, speciation, atmospheric emission, pollution, steel plant, sintering plant, basic oxygen furnace, impact, EXAFS, chemical extractions, cytotoxicity.