

Interactions des métaux lourds avec des boues d'épuration et les sols

Complexation de Cu et Cd par des boues et spéciation dans les solutions de sols

Jean BARON

Novembre 1991



Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
58, bd Lefebvre, F 75732 Paris Cedex 15

S O M M A I R E

INTRODUCTION	1
1^{ère} PARTIE	
PRESENTATION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIE THEORIE.	4
1 • PRESENTATION DU PROBLEME.	5
1-1- Les boues d'épuration	5
1-2- Les métaux lourds dans les boues.	7
1-2-1- Origines et teneurs	7
1-2-2 Réglementation	7
1-3- Toxicité et mobilité des métaux lourds.	10
II • LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE ET SES INTERACTIONS AVEC LES METAUX LOURDS. Bibliographie et théorie.	11
2-1- Connaissance sur les matières organiques naturelles.	11
2-1-1- Les polysaccharides (Cf figure 1.1).	11
2-1-2 Les substances humiques.	12
2-2- Interaction entre les métaux lourds et les matières organiques naturelles.	14
2-2-1 Théorie	15
2-2-2 Méthodes expérimentales	17
2-2-3- Les schémas de spéciation.	21
2-2-4- Les modèles de calcul.	21
2^{ème} PARTIE	
ETUDE DE LA COMPLEXATION DE Cu et Cd DANS DES BOUES D'EPURATION.	25
INTRODUCTION.	26
1- LES MILIEUX ETUDIES.	27
I-1- Boue secondaire.	27
1-1-1- L'extraction des polymères extracellulaires de bactéries.	27
1-1-2- Extraction de l'eau interstitielle.	28
1-2- La boue digérée anaérobie.	28
1-3- Caractérisation des échantillons.	30
1-3-1- Les boues brutes secondaires et digérées.	30
1-3-2- Extrait de boue et Eau Interstitielle.	30

II- LES METHODES EXPERIMENTALES.	31
2-1- La dialyse.	31
2-1-1 Principe et mode opératoire.	31
2-1-2- Exploitation des résultats.	33
2-2- La DPASV.	34
2-2-1 Principe.	34
2-2-2 La notion de labilité en DPASV..	35
2-2-3 Mode opératoire.	36
2-2-4 Exploitation des résultats.	37
2.2.5 Pics déformés, exploitation des surfaces de pics.	39
2-3-Dosage des métaux.	40
III- RESULTATS EXPERIMENTAUX.	42
3-1- Boue secondaire.	42
3-1-1 Cuivre	42
3-1-2- Cadmium.	49
3-2- Boue digérée anaérobie.	58
3-2-1 Cuivre - Boue brute.	58
3-2-2- Cadmium.	59
3-3-DPASV. Exploitation des surfaces de pic.	63
IV - CONCLUSIONS.	68
4- 1 - Synthèse des résultats, discussion.	68
4-2- Comparaison avec d'autres résultats.	71
3 ^{ème} PARTIE	
ETUDE DE LA SPECIATION DE Cu et Cd DANS DES SOLUTIONS DE SOLS CONTAMINES PAR DES BOUES.	74
INTRODUCTION.	75
1 • DISPOSITIF EXPERIMENTAL DES CASES LYSIMETRIQUES.	76
1-1- Présentation.	76
1-2- Les matériaux utilisés.	76
1-2-1- Les sols.	76
1-2-2- Les boues.	77
1-3- Analyses chimiques des eaux de cases.	77

II- LES METHODES D'ETUDE DE LA SPECIATION.	78
2-1- La chromatographie de filtration sur gel (CFG).	78
2-1-1- Principe de la CFG.	78
2-1-2 Conditions expérimentales.	79
2-2- Spéciation sur résine chélatante chelex 100.	82
2-2-1 - Principe et théorie.	83
2-2-2 Mode opératoire (Cf Figure 3.2).	85
2-3- Calculs de spéciation par GEOCHEM.	87
2-3-1 Caractérisation des groupements fonctionnels acides par titrage.	87
2-3-2 Utilisation de GEOCHEM.	89
III- RESULTATS EXPERIMENTAUX.	90
3-1- Chromatographie de filtration sur gel.	90
3-1-1- Essais sur sephadex G 50.	90
3-1-2- Filtration sur Sephadex G 25.	91
3-2- Spéciation de Cd sur Chelex 100.	100
3-3- Calculs de spéciation par le programme Geochem.	103
3-3-1- Modélisation des complexants organiques.	103
3-3-1-1 - Méthode de sélection des ligands organiques et de calcul de leur concentration.	103
3-3-1-2- Résultats d'ajustement des courbes de titrage.	105
3-3-2- Calcul des concentrations à l'équilibre par Geochem.	105
3-3-3- Comparaison avec les résultats de spéciation sur Chelex 100.	111
3-3-4 Evolution de la spéciation avec le pH.	112
IV - CONCLUSIONS.	114
CONCLUSION GENERALE	116
BIBLIOGRAPHIE	119
ANNEXES	127
ANNEXE I	128
Présentation de GEOCHEM.	128
ANNEXE II	137
Exploitation des résultats de titrage par dialyse.	137
ANNEXE III	143
Conditions expérimentales en DPASV.	
Exemples de polarogrammes.	143

ANNEXE IV	146
Cases lysimétriques.	
Schéma et résultats d'analyse des boues et des terres.	
ANNEXE V	147
Données thermodynamiques utilisées dans GEOCHEM.	

RESUME

La contamination des boues d'épuration par des métaux lourds est une contrainte majeure pour leur valorisation agricole en raison des risques de pollution des sols, des eaux souterraines ou de la chaîne alimentaire.

Une étude expérimentale est menée sur des boues secondaires et des boues ~~digérées~~ anaérobies pour caractériser les équilibres de complexation (ou adsorption) de Cu et Cd dans ces milieux. La dialyse et polarographie (**DPASV**) sont utilisées pour déterminer des constantes conditionnelles de stabilité et des capacités de liaison dans différents cas. On peut observer ainsi les différences de comportement entre Cu et Cd (liaisons "labiles de Cd"); le rôle des polymères extracellulaires de bactéries ou le rôle du pH dans ces interactions. La seconde partie expérimentale concerne l'étude de la **spéciation** de Cu et Cd dans des solutions de sols par trois techniques. La chromatographie de filtration sur gel (CFG) permet de déterminer la **répartition** en poids moléculaires des molécules organiques et des complexes (entre 500 et ~~5000~~). Un schéma de spéciation sur résine **chelex** 100 conduit à la distinction des ~~espèces~~ "libre", "labile", "lentement labile" et "stable" de Cd et d'observer la large prédominance des espèces libre et labile. La modélisation par un ensemble d'acides organiques simples des groupes fonctionnels en solution permet d'utiliser le programme **GEOCHEM** pour calculer les concentrations des **différentes** espèces chimiques à l'équilibre. Cette méthode, attrayante par ses applications possibles, se heurte au problème de la validation du modèle.

La pollution par les **métaux** lourds est actuellement une **préoccupation** importante comme en témoignent les nombreuses études dont elle fait l'objet ainsi que les textes législatifs qui s'y rapportent que ce soit dans les eaux naturelles, les **déchets** ou les boues d'épuration. En ce qui concerne les boues d'épuration, la présence de quantités importantes de métaux lourds est souvent le facteur limitant lorsque l'on souhaite valoriser ces boues (qui par ailleurs ont une valeur **agronomique intéressante**) par un usage agricole. En effet, les métaux lourds qui entrent dans une station d'épuration, sont en grande partie éliminés avec les boues, ce qui permet d'éviter la pollution du milieu récepteur mais entraîne une contamination parfois importante des boues produites.

L'étude des interactions entre les métaux lourds et les boues d'épuration trouve donc ici plusieurs motivations.

D'une part il s'agit de mieux évaluer les risques entraînés par la présence de ces éléments en fonction des conditions d'utilisation des boues (**nature des boues et des sols récepteurs, conditions physico-chimiques**). D'autre part une meilleure connaissance de ces interactions pourrait permettre d'envisager l'**élaboration** de méthodes de décontamination des boues (qui doivent **répondre à la fois à des exigences d'efficacité, de coût de revient et de qualité de la boue produite**).

Le cuivre et le cadmium sont les métaux que nous avons choisi d'étudier pour plusieurs raisons. Tout d'abord ce sont des **éléments** dont les teneurs **dépassent** souvent les limites fixées par les normes. Ensuite ils permettent d'**appréhender** deux types de comportements **très** différents. CU est en général bien **fixé** et peu mobile alors que Cd est mobile et biodisponible.

Dans la première partie de cette étude, nous nous sommes **intéressés** aux interactions de CU et Cd avec une boue secondaire puis avec une boue **digérée** anaérobie. Les boues **prélevées** ont été étudiées d'une part sous forme brute et d'autre part sous forme d'extraits liquides. Sur ces différents milieux, nous avons **déterminé** les **capacités** de liaison des substances organiques vis-à-vis de CU et Cd ainsi que les constantes de **stabilité** des complexes formés. Pour ces mesures, nous avons choisi d'utiliser la dialyse et la **voltamétrie** de redissolution anodique différentielle **pulsée (DPASV)** qui permettent toutes les deux de travailler sur des milieux liquides mais aussi sur des milieux mixtes solide-liquide.

Dans le seconde partie nous avons étudié la **spéciation** de Cu et Cd dans des solutions de sols contaminés par des boues d'épuration (~~obtenues à partir de sols reconstitués en cases lysimétriques~~). Trois méthodes ont été utilisées pour cela. La chromatographie de **filtration** sur gel (CFG) permet d'observer la répartition en poids moléculaires des substances organiques et des complexes formes. A l'aide d'un **schéma** de **spéciation** sur résine chélatante Chelex 100 nous avons cherché **à** classer les complexes ~~présents~~ en 3 catégories en plus du métal libre : les complexes "labile", les complexes "lentement labiles" et les complexes "stables". Enfin, afin de calculer les concentrations des espèces chimiques **à** l'équilibre, (métal libre, complexes organiques et inorganiques) **à** l'aide du programme **GEOCHEM**, nous avons tente de modéliser les ligands organiques en solution.

**CONCLUSION
GENERALE**

L'étude des interactions de Cu et Cd avec des boues **d'épuration** amène plusieurs conclusions sur les méthodes utilisées d'une part et sur les valeurs de capacités de liaison et de constantes conditionnelles de stabilité **calculées** d'autre part.

L'utilisation en parallèle de la dialyse et de la DPASV nous a permis de constater l'importance des **différences** entre les **résultats** obtenus avec chacune des deux **méthodes**.

La dialyse permet **d'accéder** à l'ensemble des complexes formes à condition que leur taille soit **supérieure à celle** des pores de la membrane de dialyse. Les capacités de liaison mesurées ainsi sont très importantes et de **très loin supérieures** aux teneurs que l'on peut attendre dans des boues. La DPASV conduit à des valeurs nettement inférieures. La différence peut être attribuée aux complexes "DPASV labiles" qui n'apparaissent pas lors des mesures par DPASV.

La comparaison des résultats obtenus avec les deux **méthodes** est intéressante et permet de se rendre compte du **degré de labilité** des associations de Cu et Cd avec des macromolécules organiques. On constate de cette façon la très importante **"labilité"** des liaisons entre Cd et la boue secondaire (boue **brute, eau interstitielle et** extrait enrichi en **polymères extracellulaires**).

Il faut noter également que **l'interprétation** des **résultats** de DPASV est souvent compliquée par la déformation des pics polarographiques. Il semble que, dans certains cas, l'interprétation des pics à partir de leurs surfaces et non de leurs hauteurs permette de **résoudre** ces problèmes et d'éviter de commettre des erreurs.

Les capacités de liaison **mesurées** sur la boue brute, l'eau interstitielle et l'extrait de boue permettent également des comparaisons intéressantes:

- les capacités de liaison des boues brutes (secondaire et **digérée anaérobie**) comparées à **celles** des eaux interstitielles laissent à penser que la quasi-totalité de Cu et Cd est **liée** et de façon stable avec la phase solide de la boue. L'écart est toutefois moins important avec la boue digérée qu'avec la boue secondaire. La digestion semble conduire à une augmentation de la proportion des ligands dissous par rapport à la capacité globale de la boue brute.

- L'extrait de boue enrichi en **polymères** extracellulaires de bactéries possède une capacité complexante **très** nettement **supérieure** à celle de l'eau interstitielle, ce qui tend à confirmer le rôle de ces polymères dans la complexation des métaux.

Pour l'étude de la **spéciation** de Cu et Cd dans des solutions de sols, on peut remarquer tout d'abord que les métaux sont manifestement retenus en **très** grande partie dans la boue et dans le sol si bien que les teneurs des solutions **étudiées** sont faibles et qu'il a fallu les concentrer ou les doper.

L'étude par Chromatographie de filtration sur gel a permis de montrer que les substances organiques **présentes** dans ces solutions ont des poids **moléculaires** compris principalement entre 500 et 5000 ce qui correspond **à** la gamme de PM des acides fulviques. Entre ces deux limites les enregistrements de **l'absorbance à** 280 nm font apparaître plusieurs "pics" correspondant **à** plusieurs "classes" de poids moléculaires. Pour **différents** couples **sol/boue** on retrouve des classes identiques de poids **moléculaires** qui apparaissent aussi sur l'évolution des teneurs de Cu et Cd dans les fractions collectées. L'exploitation quantitative des concentrations en **métaux** se **révèle** quasiment impossible du fait des faibles teneurs qui occasionnent des incertitudes importantes mais aussi parce que la préconcentration des échantillons modifie probablement les équilibres de complexation dans le sens d'une surestimation des interactions métaux-ligands.

Les faibles concentrations des **échantillons étudiés** obligent également **à** "doper" les échantillons pour la mise en oeuvre du schéma de **spéciation** sur **résine** chélatante chelex 100. Les résultats obtenus par cette méthode montrent la **très** large **prédominance** des formes libres et labiles ("chelex labiles") du cadmium. On constate aussi que le pH du milieu apparaît comme un facteur qui a une influence importante sur la fraction libre de Cd.

La modélisation des substances organiques par des acides simples permet d'utiliser le programme de calcul **Geochem** pour déterminer les concentrations des **différentes** espèces chimiques en **présence à l'équilibre**. Là encore les **résultats** du calcul avec le modèle choisi montrent qu'une part très importante de Cd se trouve sous forme **libre** et de complexes organiques. Si l'on calcule avec ce **modèle** l'évolution de la **spéciation** avec le pH on constate une évolution **très** rapide pour Cd dès que le pH est **inférieur à** 8 alors que pour **Cu** l'évolution n'apparaît que pour des pH **inférieurs à** 5.

Cependant la validation d'un tel modèle **nécessiterait** de nombreux essais expérimentaux et la comparaison avec les mesures de **spéciation** sur chelex 100 n'est évidemment pas suffisante.

Dans l'ensemble des résultats de cette étude on retrouve toujours la **labilité** des liaisons de Cd avec les substances organiques naturelles. Cette particularité du comportement de Cd montre le danger que peut **présenter** cet élément par sa biodisponibilité dans l'environnement, que ce soit dans des boues d'épuration ou dans des solutions de sol.