

**MODELISATION DU COMPORTEMENT DE LA
MON PAR UN “ CHIMIO-TYPE ” MODELLING OF
NOM’S PROPERTIES BY A ”CHIMIO-TYPE”**

Cédric Garnier, Stéphane Mounier, Kerstin K pker, Yves Lucas, Jean-Yves
Bena m

► **To cite this version:**

Cédric Garnier, Stéphane Mounier, Kerstin K pker, Yves Lucas, Jean-Yves Bena m. MODELISATION DU COMPORTEMENT DE LA MON PAR UN “ CHIMIO-TYPE ” MODELLING OF NOM’S PROPERTIES BY A ”CHIMIO-TYPE”. Journal de la Recherche Océanographique, 2004, 28, pp.24 - 29. <hal-01096802>

HAL Id: hal-01096802

<https://hal-univ-tln.archives-ouvertes.fr/hal-01096802>

Submitted on 5 Jan 2015

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

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

MODELISATION DU COMPORTEMENT DE LA MON PAR UN « CHIMIO-TYPE »

C. GARNIER*, S. MOUNIER, K. KÜPKER, Y. LUCAS & J. BENAÏM

Laboratoire RCMO-PROTEE, Université de Toulon et du Var, BP132, 83957 La Garde

mots-clés : MON, métaux traces, proton, DPASV, PROSECE

Résumé : L'analyse du comportement d'acides fulviques et humiques standards (Suwannee River et Laurentian River), vis-à-vis des métaux traces (Cd, Pb) et du proton, a été réalisée à partir de différentes titrations potentiométriques et voltammétriques, par additions de solutions standards en mode logarithmique. Les données expérimentales ainsi obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel PROSECE, en définissant un modèle basé sur un « chimio-type » constitué de propriétés discrètes analysables des MON étudiées. Ce « chimio-type », constitué d'un set de trois types de « quasi-particules » (Sposito, 1981), a permis de modéliser les sites acides (6 « quasi-particules » de type I), les sites complexants échangeables (4 de type II) ainsi que les sites complexants spécifiques (2 de type III) présents sur la MON. Les paramètres de complexation optimisés (i.e. concentrations, constantes de complexation et d'acidité de ces « quasi-particules ») permettent de prévoir le comportement de la MON vis-à-vis des métaux traces, et les phénomènes de compétition métal/métal et métal/proton. Ces paramètres, quasi-thermodynamiques, sont facilement intégrables dans un modèle de transport de contaminants tels que le modèle SiAM3D-MOCO (IFREMER).

MODELLING OF NOM'S PROPERTIES BY A "CHIMIO-TYPE"

key words: NOM, trace metals, proton, DPASV, PROSECE

Abstract: To analyse the properties of humic and fulvic acid standards (Suwannee River and Laurentian River) concerning their relation towards trace metals (Cd, Pb) and protons, several potentiometric and voltametric titrations have been carried out. The experimental results were achieved by logarithmic addition of standard solutions prior to mathematical treatment by new calculation software that was developed in our laboratory. PROSECE (Programme d'Optimisation et de Spéciation Chimique dans l'Environnement) defines a discreet model based on a so-called "chimio-type", representing the characteristics of the analysed natural organic matter (NOM).

This "chimio-type" consists of three different types of "quasi-particles" (Sposito, 1981), which allows to model the acid sites (6 "quasi-particles" of type I), convertible complexing sites (4 of type II) and specific complexing sites (2 of type III) inside the NOM. Optimised complexing parameters (e.g. concentration, complexation- and acid-constants of these "quasi-particles") allow predicting the properties of NOM related to trace metals and to the phenomenon of metal/metal and metal/proton competition. These "quasi-dynamic" parameters can be integrated easily in a contaminants transport model like SiAM3D-MOCO (IFREMER).

INTRODUCTION

Dans les milieux naturels, tel un estuaire, les composés constituant la matière organique naturelle (MON) ont un rôle prépondérant quant à la complexation des métaux traces (Buffle, 1988). En effet, la spéciation chimique des métaux traces dans les eaux naturelles est fortement liée à la composition chimique de l'environnement (i.e. concentrations en éléments majeurs, autres métaux, proton, MON, ligands organiques...). De ce fait, la MON contrôle en partie le transport de ces polluants métalliques ainsi que leur réactivité vis-à-vis du milieu, notamment des micro-organismes (phytoplancton, zooplancton, macro-algues, ...), en conditionnant la toxicité et/ou la biodisponibilité des métaux (Vasconcelos & Leal, 2001). L'étude de la MON, en vue d'une modélisation de ses propriétés complexantes et en conséquence d'une prédiction de son comportement dans un milieu donné, est donc un enjeu majeur dans la compréhension de l'impact des métaux traces et de la MON elle-même dans l'environnement. Ainsi, la caractérisation de la MON par des paramètres de complexation, à l'aide de modèles, a fait et fait encore l'objet de nombreux travaux (Town & Filella, 2000). Compte tenu de la diversité des techniques d'analyses utilisées (ASV, CSV, ISE, fluorescence...) et des modèles appliqués (continus ou discrets), les données de complexation obtenues sont difficilement comparables et utilisables dans un modèle hydrogéochimique (SiAM3D-MOCO, IFREMER, Gonzalez *et al.*, 2001).

Le travail ici présenté a pour objectif de caractériser des MO extraites, par un « chimio-type » constitué d'un ensemble de paramètres de complexation, vis-à-vis des métaux traces (Cd, Pb) et du proton, directement utilisables dans un modèle de transport des contaminants. Afin de déterminer une distribution de ligands sur la MON la plus grande possible (i.e. de 0.1nM à 10µM de $[M]_T$), deux techniques d'analyses ont été utilisées (voltammétrie,

potentiométrie). Pour augmenter la précision sur la détermination des propriétés de complexation et de compétition, une technique de titration par incréments constants en logarithme de la concentration totale en métal ($[M]_T$), a été développée. De même, un programme d'optimisation et de spéciation chimique (PROSECE) a été mis au point afin de traiter les données expérimentales, ceci dans l'objectif de prédire le comportement de la MON grâce à un set de paramètres quasi-thermodynamiques.

MATERIELS ET METHODES

Matières organiques utilisées

Les solutions de MO extraites utilisées dans cette étude ont été réalisées à partir d'Acides Fulviques (AF) et Humiques (AH) Suwannee River (SR) et Laurentian River (LR). La force ionique des solutions utilisées a été ajustée à 0.10M par NaNO_3 (J.T. Baker). Les titrations électrochimiques ont été réalisées pour des teneurs en Carbone Organique Dissous (COD) proches de 10mg/L, et en utilisant des tampons acétique et borax (théoriquement peu complexants vis-à-vis des métaux) afin d'ajuster le pH, respectivement à 4.6 et 7.8. Les solutions sont stockées à 4°C dans le noir. Les titrations potentiométriques ont quant à elles été faites avec des teneurs en COD allant de 100 à 200ppm de COD, concentrations équivalentes à celles utilisées dans des études similaires (Ritchie & Perdue, 2001 ; Masini *et al.*, 1998 ; de Souza Sierra *et al.*, 2001).

TITRATIONS POTENTIOMETRIQUES

Les expériences de titrations ont été menées en cellule thermostatée à $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, en utilisant des solutions standardisées, sans CO_2 , de KOH ($0.0999 \pm 0.0021\text{M}$, à partir de KOH 0.5033M Sigma-Aldrich) et HNO_3 ($0.1961 \pm 0.0002\text{M}$, à partir de HNO_3 69% J.T. Baker), sous agitation et bullage d'azote saturé en eau et décarbonaté par barbotage dans KOH 1M. Les solutions standards de KOH et HNO_3 présentent une concentration en NaNO_3 de 0.10M.

Le stand de micro-titrations utilisé est constitué de 2 Titrimo 719 et d'un Titrimo 716 Metrohm, reliés à une électrode de pH combinée (Mettler, Inlab422, référence: Ag/AgCl/KCl 3M), pilotés par le logiciel Tinet 2.4. L'électrode de pH est calibrée hebdomadairement par des solutions tampon HANNA 4.01, 7.01 et 10.01.

50mL de solutions de MO extraites sont utilisés pour les dosages acido-basiques. Ces solutions sont ajustées à pH 2 par ajouts de la solution standard d' HNO_3 , puis maintenues à ce pH pendant 20 minutes afin de les décarbonater. Ensuite, par des incréments variables de KOH standard (5 à $100\mu\text{L}$), le pH est porté à 11.9 avec les conditions limites suivantes: $0.5\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ou 120s.

Une courbe de titration (de pH 2 à 12) est obtenue, contenant de 150 à 250 points (pH, V_{KOH} ajouté). Seuls les points expérimentaux dont le pH est compris entre 2.5 et 11.5 sont utilisés pour la modélisation des propriétés d'acidité des MON, ceci afin de minimiser les éventuelles erreurs causées par la non-linéarité de l'électrode de pH pour les valeurs de pH extrêmes.

TITRATIONS VOLTAMMETRIQUES

Les concentrations initiales en métaux ont été déterminées, après digestion sous UV des solutions, par DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry) par ajouts dosés. Ces valeurs sont nécessaires aux calculs permettant de calculer la spéciation.

Pour permettre l'analyse d'une large gamme de concentrations en sites complexants présents sur les MON, les titrations des échantillons ont été réalisées en mode logarithmique (i.e ajouts de solutions standards à 1, 10, 100 et $1000\mu\text{M}$ en Cd ou Pb, par incréments constants en logarithme de la concentration en métal total). Pour cela, un montage de titration a été spécialement développé, basé sur un stand Metrohm 663VA, équipé de 4 burettes automatiques 765, relié à un PGSTATS12 (Ecochemie) et à un pH-mètre Metrohm 713 (électrode de pH Mettler Inlab422), contrôlé par un PC utilisant le logiciel GPES 4.9. La cellule de mesure, thermostatée à $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, est constituée d'une électrode de mercure à goutte pendante (SMDE), reliée à une électrode de référence Ag/AgCl/KCl 3M et à une électrode auxiliaire en graphite.

Pratiquement, après 50 minutes sous agitation à 2000 rpm puis 10 minutes de purge sous N_2 saturé en eau et agitation, quatre gouttes de mercure sont éjectées, l'étape de réduction/pré-concentration (10 minutes de dépôts à -1.1V) se faisant sur la cinquième. Les titrations, effectuées en mode logarithmique, ont été dupliquées pour Cd et Pb afin d'estimer la reproductibilité. Chaque expérience dure approximativement 48 heures.

MODELISATION DES DONNEES EXPERIMENTALES

Le modèle de complexation utilisé dans cette étude, basé sur une complexation métal:ligand de type 1:1, repose sur l'utilisation d'une distribution discrète de ligands représentant les propriétés de complexation et d'acidité

analysables des MON étudiées. Par opposition à la définition classique de la MON par des sites de complexation, chacun caractérisé par une seule concentration et une seule constante de complexation ou d'acidité, le concept de « quasi-particules » (Sposito, 1981) a été utilisé. Une « quasi-particule » est une entité virtuelle, pas une molécule ou un site réel, définie par quelques propriétés comme des constantes de stabilité vis-à-vis de métaux traces et/ou du proton, des caractéristiques de fluorescence, facilement utilisable à une utilisation dans un modèle mathématique discret. Afin de modéliser les expériences réalisées, i.e. le comportement de la MON vis-à-vis des métaux traces et du proton, ainsi que les phénomènes de compétition métal/métal et métal/proton, trois types de « quasi-particules » ont été définis:

I: sites spécifiques au proton (afin de tenir compte de la présence d'environ 100 fois plus de sites acides que de sites complexants vis-à-vis des métaux sur la MON (Buffle, 1988)), définis par une constante d'acidité (K_H^I , C^I),

II: sites échangeables vis-à-vis des métaux, prenant également en compte les compétitions métal/métal et métal/proton, définis par des constantes de stabilité vis-à-vis des métaux et du proton (K_H^{II} , $K_{M,i}^{II}$, C^{II} pour i métaux)

III: sites spécifiques, modélisant certaines interactions de la MON hautement spécifiques à un seul métal, sans compétition avec les autres métaux (K_H^{III} , K_M^{III} , C^{III}).

L'ensemble de ces « quasi-particules » est appelé « chimio-type », celui-ci représente les propriétés des MON par un set de paramètres.

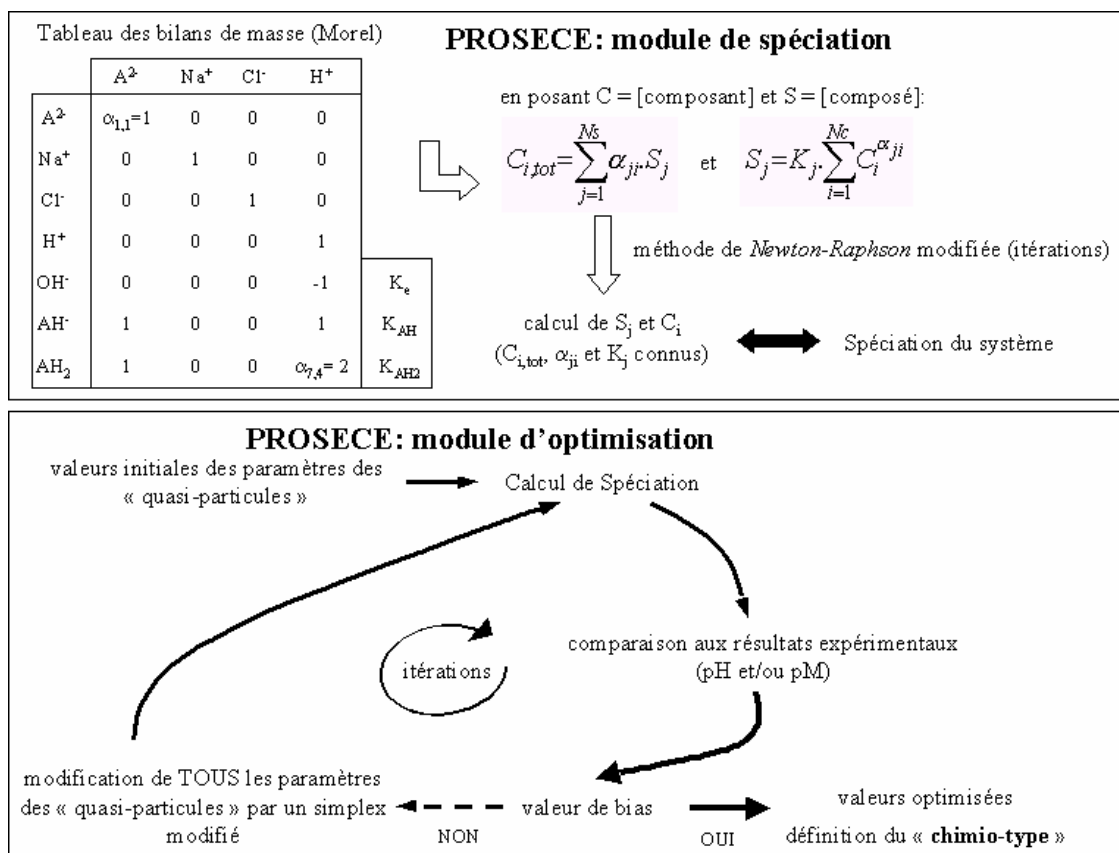


figure 1: représentation schématique du fonctionnement de PROSECE.
figure 1: schematic representation of PROSECE functioning.

La détermination des paramètres de ces « quasi-particules », par modélisation des données expérimentales, a été réalisée à l'aide d'un nouveau logiciel, développé au laboratoire RCMO/PROTEE, nommé PROSECE (Programme d'Optimisation et de Spéciation Chimique dans l'Environnement) et écrit avec le logiciel de calcul numérique Octave (freeware). PROSECE est composé d'un module de calcul de spéciation intégré dans un module d'optimisation des paramètres de complexation et d'acidité. Après définition des tableaux de Morel (1983) représentant l'ensemble des relations entre les composants (M, L, H, Cl⁻, Na⁺ ...) et les composés (ML, OH, ...) du système, le calcul de spéciation basé sur la résolution des équations de bilan de masse est effectué avec la méthode d'optimisation de Newton-Raphson. Les valeurs initiales des paramètres de complexation ($[L_T]$, K_{ML} , K_{HL} , ...) qui doivent être optimisés pour modéliser le comportement de la MON, sont estimées par l'analyse graphique des courbes expérimentales. Le module de spéciation calcule alors les concentrations en composants et composés pour un système à l'équilibre. La comparaison de ces résultats aux données expérimentales permet le calcul d'une valeur

d'erreur. Le processus d'optimisation, par le biais d'un simplex modifié (Massart *et al.*, 1997), ajuste les valeurs des paramètres d'affinité sélectionnés ($[L_T]$, K_{ML} , K_{HL} , ...), donnant alors un nouveau set de paramètres au module de spéciation, ceci jusqu'à ce qu'une valeur d'erreur (bias) optimale soit atteinte (1000 à 10000 itérations). La figure 1 présente le principe de fonctionnement du logiciel PROSECE, subdivisé en deux parties explicitant respectivement les modules de calcul de spéciation et d'optimisation des paramètres de complexation et d'acidité des « quasi-particules » définies.

RESULTATS ET DISCUSSION

Propriétés d'acidité des MON

Les données des dosages acido-basique des AF et AH analysés ont été modélisées par un set de six « quasi-particules » de type I (ce nombre étant optimal). Trois de ces « quasi-particules » ont des constantes d'acidité proches de celles de sites carboxyliques ($pK_i = 4-5$), les trois autres des valeurs proches de sites phénoliques ($pK_i = 9-10$). Ce nombre et cette répartition de sites corroborent les résultats obtenus par Masini *et al.* (1998). Avec une erreur moyenne inférieure à 0.5% pour des pH compris entre 3 et 11, le modèle mis en place a donc permis de reproduire correctement le comportement des MON étudiées vis-à-vis des protons.

La figure 2 présente la répartition des concentrations et constantes d'acidité des six « quasi-particules » optimisées par PROSECE à partir des titrations acido-basiques des MON étudiées. On y observe une plus grande proportion en sites de type carboxylique présents sur les AF par rapport aux AH. Les densités en sites acides obtenues, plus élevées sur les AF, laissent présager de leur plus grande réactivité vis-à-vis du milieu, donc des métaux traces. De plus, l'hétérogénéité comportementale des MON, notamment des AF et AH issus d'un même lieu (par exemple l'AFSR par rapport à l'AHSR), est soulignée par les différences notables de répartition des « quasi-particules » modélisées.

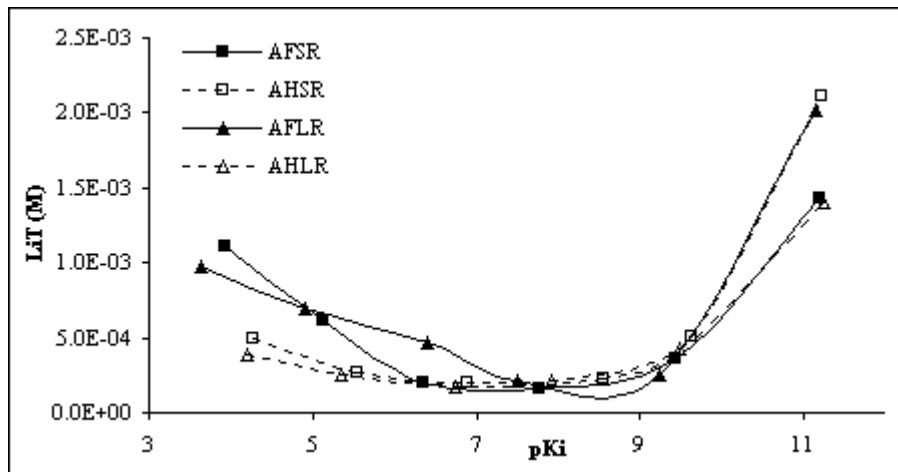


figure 2 : Répartition des « quasi-particules » de type I (pK_i et L_{iT}) optimisées pour les solutions d'AFSR, AHSR, AFLR et AHLR.
figure 2: Optimised distribution of "quasi-particles" of type I (pK_i and L_{iT}) for SRFA, SRHA, LRFA and LRHA solutions.

Propriétés de complexation de l'AFSR vis-à-vis du cadmium et du plomb

Les données des titrations logarithmiques de l'AFSR ont été modélisées par un « chimio-type » constitué de quatre « quasi-particules » de type II, deux de type III ainsi que les six de type I précédemment modélisées à partir des dosages acido-basiques.

type I	L1	L2	L3	L4	L5	L6
pKa	3.9	5.1	6.3	7.8	9.4	11.1
C (M/ppm DOC)	4.3E-06	2.4E-06	7.9E-07	6.0E-07	1.4E-06	5.6E-06

type II	L1	L2	L3	L4
pK Pb	11.0	9.8	7.3	6.2
pK Cd	6.1	9.0	6.8	3.2
pKa H	8.3	8.7	7.7	10.8
C (M/ppm DOC)	4.2E-10	7.8E-10	1.7E-08	2.2E-07

type III	L1	L2
pK Pb	10.6	
pK Cd		9.1
pKa H	3.6	3.6
C (M/ppm DOC)	1.1E-09	3.1E-10

Tableau 1: "chimio-type", représentant le comportement de l'AFSR vis-à-vis des métaux traces et du proton, constitué de 6 "quasi-particules" de type I, 4 de type II et 2 de type III.

Les valeurs des concentrations, constantes de complexation vis-à-vis de Cd et Pb et constantes d'acidité, modélisées pour ces 12 « quasi-particules », sont présentées dans le tableau 1. La figure 3 présente les concentrations en cadmium et plomb labiles mesurées et modélisées en fonction des concentrations en cadmium et plomb totales, pour les titrations d'AFSR au pH tamponné 7.8. Avec des erreurs moyennes inférieures à 1%, le modèle mis en place permet donc de correctement modéliser les propriétés de complexation et d'acidité de cet AF.

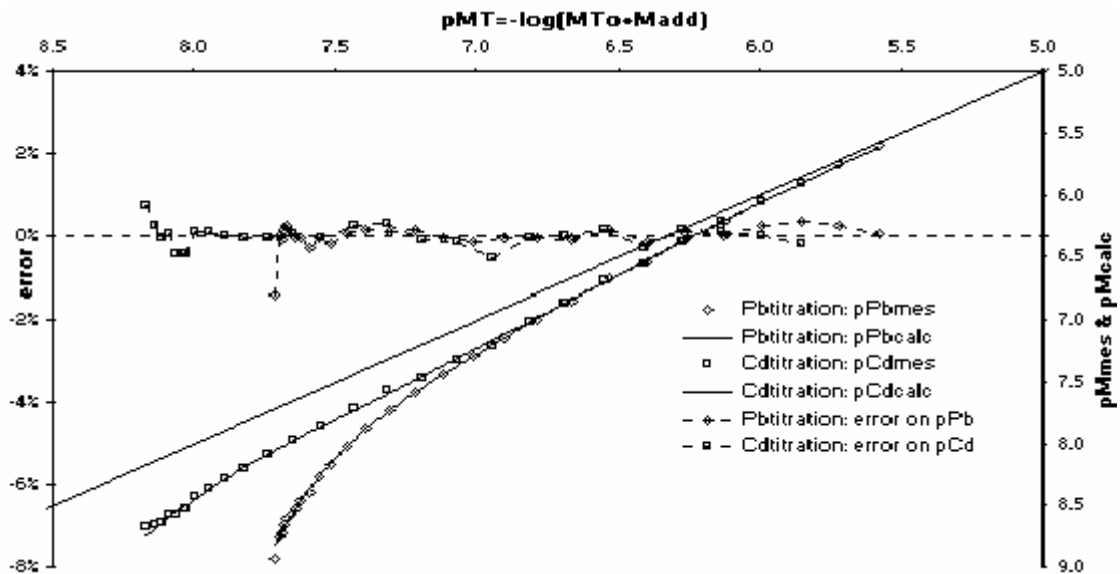


Figure 3 : modélisation, par le « chimio-type » détaillé dans le tableau 1, des titrations logarithmiques de l'AFSR à pH 4.6 et 7.8 par Cd et Pb. Représentation log-log des concentrations mesurées (mes) et calculées (calc) en métal labile (pM) et erreurs (error) en fonction des concentrations en métal total (pM_T).
 Figure 3: Modelling of SRFA's logarithmic titrations, at pH 4.6 and 7.8 towards Cd and Pb, by a "chimio-type". Log-log plot of measured (mes) and calculated (calc) labile concentrations of metals (pM) and error (error) function of total metal concentrations (pM_T).

CONCLUSION

L'étude présentée a permis de mettre en évidence la possibilité de modéliser les propriétés d'acidité et de complexation de MON standards par un « chimio-type » ; propriétés analysées par des titrations acido-basiques et voltammétriques réalisées en mode logarithmique. Le « chimio-type », basé sur un modèle discret, est constitué d'un set de trois types de « quasi-particules ». Le premier type représente les sites acides présents sur la MON et n'est donc défini que par une concentration et une constante d'acidité. Le second décrit les sites échangeables, complexant les métaux traces, et prenant en compte les phénomènes de compétition métal/métal et métal/proton. Pour cela, les « quasi-particules » de type II sont donc définies par une concentration, des constantes de complexation vis-à-vis de tous les métaux traces étudiées et une constante d'acidité. Enfin un troisième type a été utilisé pour définir les sites spécifiques à un seul métal, sans compétition vis-à-vis des autres.

L'utilisation du logiciel PROSECE permet l'optimisation de l'ensemble des propriétés de ces « quasi-particules » à partir des données expérimentales avec une erreur moyenne inférieure à 0.5% sur les pH et 1% sur les pM. Cette opération a été menée jusqu'au bout pour l'AFSR.

Ce protocole expérimental et le modèle développé, appliqués à des échantillons naturels devraient permettre de modéliser le comportement de la MON et donc d'en apprécier le rôle dans le transport des métaux pour des systèmes complexes tels que des estuaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BUFFLE J., 1988. *Complexation reactions in aquatic systems*, Ellis Horwood, 692 pp.
- DE SOUZA SIERRA M.M., AREND K., NEVES FERNANDES A., GIOVANOLA M., SZPOGANICZ B., 2001. Application of potentiometry to characterize acid and basic sites in humic substances: Testing the BEST7 program with a weak-acid mixture. *Analytica Chimica Acta*, **445**: 89-98
- GONZALEZ J.L., THOUVENIN B., DANGE C., FLANDRINO A., CHIFFOLEAU J.F., 2001. Modeling of cadmium speciation and dynamics in the Seine estuary (France). *Estuaries*, **24**: 1041-1055
- MASINI J., ABATE G., LIMA E., HAHN L., NAKAMURA M., LICHTIG J., NAGATOMY H., 1998. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. *Analytica Chimica Acta*, **364**: 223-233
- MASSART D.L., VANDEGINSTE B.G.M., BUYDENS L.M.C., DE JONG S., LEWI P.J. AND SMEYERS-VERBEKE J., 1997. *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A*, Elsevier, Amsterdam, 867 pp.
- MOREL F.M.M., 1983. *Principles of aquatic chemistry*, Wiley-InterScience, New York
- RITCHIE J.D. & PERDUE J.M., 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **67**: 85-96
- SPOSITO G., 1981. Trace metals in contaminated waters, *Environmental Science & Technology*, **15**: 396-403

- TOWN R.M. & FILELLA M., 2000. Dispelling the myths: Is the existence of L1 and L2 ligands necessary to explain metal ion speciation in natural waters?, *Limnology and Oceanography*, **45**: 1341-1357
- VASCONCELOS M.T. & LEAL M.F., 2001. Antagonistic interactions of Pb and Cd on Cu uptake, growth inhibition and chelator release in the marine algae *Emiliania huxleyi*, *Marine Chemistry*, **74**: 65-85

