

Immobilisation des métaux lourds par le biochar : une nouvelle voie de remédiation des sols pollués ?

REES Frédéric^{a*}, SIMONNOT Marie-Odile^b, MOREL Jean-Louis^a

^aUniversité de Lorraine/INRA, Laboratoire Sols et Environnement
54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

^bUniversité de Lorraine/CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
54000 Nancy, France

Résumé

Le biochar, résidu solide issu de la pyrolyse de tout type de biomasse, fait actuellement l'objet de nombreuses recherches en lien avec son utilisation comme amendement de sol pour stocker durablement du carbone dans les sols et modifier leurs propriétés. Afin d'évaluer le potentiel d'un biochar de bois pour l'immobilisation des métaux lourds dans un sol pollué, des expériences de sorption en batch ont été réalisées sur différents métaux en solution (Pb, Cu, Cd, Zn, Ni). A la suite d'une étape d'adsorption puis de désorption, les charbons ont été récupérés et caractérisés par différentes techniques afin d'identifier les modes d'immobilisation des métaux. Des essais d'extraction de métaux sur deux sols contaminés réels prélevés à proximité d'une fonderie ont ensuite été réalisés, avec et sans biochar. Les résultats de sorption montrent une immobilisation effective pour les cinq éléments suivant l'ordre $Pb > Cu > Cd \geq Zn > Ni$ et soulignent l'importance des phases minérales du biochar dans le processus d'immobilisation, notamment des carbonates et des phosphates susceptibles d'induire une précipitation ou une coprecipitation des métaux à la surface du biochar. Les résultats sur sols réels montrent en revanche que la diminution de l'extractibilité des métaux en présence de biochar est principalement due à l'augmentation du pH observée, entraînant leur plus grande rétention sur les particules de sol. Des expériences en colonne ont donc été imaginées pour compléter ces résultats et distinguer les effets directs et indirects du biochar sur la mobilité des métaux dans les sols.

Mots-clés : Biochar, Métaux lourds, Remédiation des sols

1. Introduction

L'utilisation comme amendement de sol de *biochar*, le charbon solide récupéré après pyrolyse de tout type de biomasse, fait actuellement l'objet de nombreuses recherches, en particulier en lien avec le potentiel de séquestration du carbone dans les sols liée à la très faible biodégradabilité du biochar, ou avec l'augmentation des rendements agricoles (Sohi, 2012). De récentes études suggèrent également que le biochar est capable d'immobiliser certains métaux lourds, ce qui ferait de ce matériau renouvelable et peu coûteux un outil de choix dans la remédiation des sols pollués (Beesley et al, 2011).

Les processus d'immobilisation d'éléments métalliques cationiques tels que Pb, Cu, Cd, Zn et Ni sont complexes et encore mal compris. Ceux-ci incluent des interactions électrostatiques avec la surface du biochar chargée négativement, des interactions avec les systèmes d'électrons Pi des liaisons C=C, de la complexation par les groupes fonctionnels de surface et de la précipitation ou coprecipitation avec d'autres phases minérales (Cao et al., 2009 ; Uchimiya et al., 2010 ; Park et al., 2011 ; Tong et al., 2011 ; Trakal et al., 2011). De plus, les propriétés réductrices du biochar sont susceptibles de modifier l'état d'oxydation de certains éléments (Lin et al., 2012). La fraction labile du biochar risque en revanche de provoquer la formation de complexes métalliques stables en solution, notamment avec la matière organique dissoute. Par ailleurs, la sorption des métaux n'est pas le seul processus d'immobilisation des métaux à envisager dans les sols : une augmentation du pH du sol est en général observée suite à

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : frederic.rees@univ-lorraine.fr

l'introduction de biochar, ce qui pourrait constituer le principal effet du biochar sur la mobilité des métaux lourds, comme cela a été suggéré pour le cadmium (Cui et al., 2011).

L'effet du biochar sur la mobilité des métaux dépend donc potentiellement de chacun de ces processus et des facteurs environnementaux susceptibles de les influencer, ainsi que de la nature du biochar utilisé. Afin d'identifier les mécanismes d'immobilisation prédominants et évaluer ainsi l'effet à long-terme d'un biochar de bois sur la mobilité des métaux dans les sols, des expériences en batch ont été réalisées, d'abord sur des suspensions de biochar en introduisant des métaux sous formes solubles, puis sur des suspensions de sols contaminés en présence de biochar.

2. Matériel et méthode

2.1 Origine du biochar et des sols contaminés

Le biochar utilisé est un biochar de bois standard, produit à 450°C par l'entreprise Carbon Terra à partir de bois (80% de résineux, 20% de feuillus), puis séché à l'air libre, broyé et tamisé à 2 mm. Deux sols contaminés par dépôt atmosphérique de particules métalliques ont été récupérés aux environs d'une fonderie du Nord-Pas-de-Calais, séchés à l'air libre et tamisés à 2 mm. Les deux sols présentaient des teneurs similaires en Zn, Cd et Pb, mais se distinguaient par leur pH, acide pour le sol A (5,9) et alcalin pour le sol B (8,1).

2.2 Adsorption/désorption de métaux en solution

Des expériences d'adsorption et de désorption de cinq métaux ont été réalisées dans une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M afin de mimer l'effet de la composition chimique d'une solution de sol. Après une étape de pré-équilibre d'une suspension de biochar à 10g/ pendant 48h, les métaux (Pb, Cu, Cd, Zn et Ni) ont été introduits sous forme de sels de nitrate en présence d'une faible quantité d'acide nitrique pour uniformiser le pH initial des suspensions. Chaque métal a été introduit individuellement puis en présence des quatre autres métaux, avec des concentrations initiales variant de 1 à 50 mM dans le premier cas et de 0,2 à 10 mM dans le second. Après une semaine d'agitation, les suspensions ont été centrifugées, puis 80% du surnageant a été récupéré pour analyse et remplacé par une solution fraîche de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M, afin d'initier une désorption partielle des métaux immobilisés sur le biochar. Au bout d'une nouvelle semaine d'agitation, les suspensions ont été centrifugées et le surnageant récupéré pour analyse, tandis que le biochar résiduel a été filtré et séché. Les expériences ont été réalisées en triplicats. Les éléments en traces en solution ont été dosés par spectroscopie d'émission atomique par plasma induit (aiCAP6300 Duo, ThermoScientific), le carbone dissous par un appareil TOC-VSCN (Shimadzu) et le pH par une sonde SenTix 41 (WTW) couplée à un pH-mètre CG842 (Schott). Les phases cristallisées présentes dans le biochar ont été analysées par diffraction des rayons X à l'aide d'un appareil Bruker D8 Advance puis repérées visuellement par microscopie électronique à balayage (Jeol JSF-7600F).

2.3 Immobilisation des métaux sur sols contaminés

Des suspensions de sols amendés à 0% ou 10% en masse de biochar ont été préparées à 100 g/L à partir des sols A ou B dans une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. Afin de mimer l'effet alcalinisant du biochar, un ajout de soude (NaOH) a également été réalisé sur certains échantillons sans biochar pour obtenir un pH final similaire à celui des sols amendés. Après une semaine d'agitation, les suspensions ont été centrifugées et le surnageant prélevé pour analyse des éléments en traces, du carbone dissous et du pH. Les expériences ont été réalisées en triplicats.

3. Résultats

3.1 Processus de sorption des métaux

Les isothermes d'adsorption obtenues pour chaque élément attestent d'une immobilisation réelle des métaux lourds en présence de biochar. La sorption des métaux suit l'ordre d'affinité décroissant $Pb > Cu > Cd \geq Zn > Ni$, avec des résultats très similaires entre Cd et Zn, mais l'efficacité diminue avec la quantité de métal introduite : si la proportion de plomb adsorbé reste élevée quelque soit la concentration initiale (de 99% à 85%), celle en nickel chute de 47% à 12% entre la plus faible et la plus forte concentration.

Les résultats obtenus en solutions multiéléments montrent une compétition entre les éléments : si les quantités de Pb immobilisé restent similaires à celles obtenues en solutions monoéléments, celles en Cd et Zn sont diminuées jusqu'à un facteur 4 (Figure 1). Alors que le modèle de Freundlich correspondait davantage aux résultats expérimentaux en solutions monoéléments, c'est le modèle de Langmuir qui caractérise le mieux les résultats obtenus en multiéléments, ce qui permet de calculer une quantité adsorbée maximale et suggère l'existence d'une quantité finie de sites de sorption.

Les isothermes de désorption montrent une hystérèse par rapport aux courbes d'adsorption (Figure 1), ce qui illustre le caractère partiellement irréversible des processus d'immobilisation en jeu et permet d'exclure l'hypothèse d'une simple échange cationique à la surface du biochar. Dans le cas de Pb et Cu, la proportion de métal désorbée est en particulier très faible, tandis que pour Cd, Zn et Ni, elle est de l'ordre de 15% à 20%.

En dépit de conditions initiales de pH identiques, le pH à l'équilibre diminue avec la quantité de métaux adsorbés, ce qui pourrait traduire un phénomène de précipitation des métaux avec des carbonates ou de phosphates relargués par le biochar. La diminution du carbone inorganique et du phosphore en solution avec la quantité de Pb, Cu et Cd immobilisés renforce cette hypothèse. Les calculs théoriques de spéciation à l'aide du code CHESS basés sur les concentrations mesurées à l'équilibre indiquent la possibilité de formation de précipités de $PbCO_3$, $PbHPO_4$, CuO et $CdCO_3$ ou de complexes de Pb et Cu avec des carbonates, suivant les concentrations considérées. La présence de précipités de $PbCO_3$ et de calcite est attestée par les résultats de diffraction des rayons X sur les charbons récupérés après désorption, ainsi que par les observations réalisées au microscope électronique à balayage.

La précipitation de certains métaux avec des carbonates ou leur coprécipitation avec d'autres phases minérales reformées telles que la calcite serait donc un processus majeur d'immobilisation des métaux à la surface du biochar et pourrait expliquer son caractère partiellement irréversible.

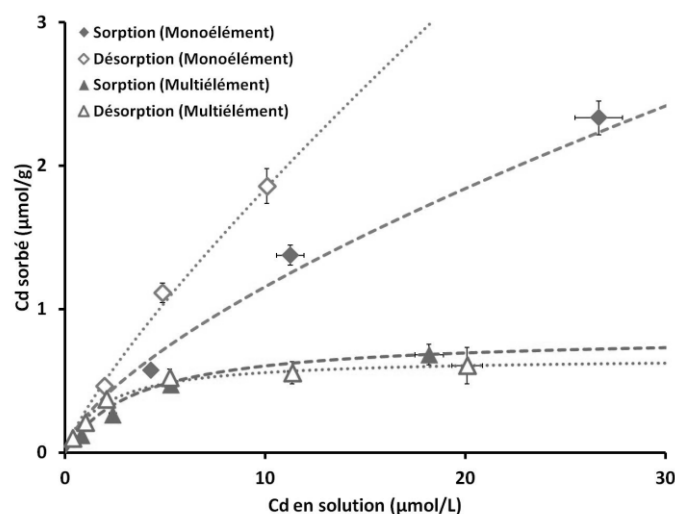


Figure 1. Courbes de sorption/désorption du cadmium sur biochar en solutions monoéléments modélisées par le modèle de Freundlich, et en solutions multiéléments modélisées par le modèle de Langmuir

3.2 Immobilisation des métaux dans des sols contaminés réels

L'ajout de biochar permet d'augmenter significativement le pH du sol A, de 5.8 à 6.9, mais n'a pas d'effet significatif sur le pH du sol B, plus basique. Les quantités de métaux extractibles étant initialement considérablement plus élevées pour le sol A que pour le sol B, elles décroissent de manière importante en présence de biochar dans le premier cas, mais seules celles en Cu et Zn diminuent significativement dans le cas du sol B.

Afin de comparer cette immobilisation aux quantités théoriquement sorbées mesurées précédemment, les modèles de Langmuir obtenus en solutions multiéléments sont appliqués aux concentrations mesurées à l'équilibre dans les suspensions de sols. Des différences très importantes sont ainsi observées entre l'immobilisation attendue par sorption et l'effet réel sur le sol (Table 1) : l'immobilisation de Pb et Cu est considérablement surestimée sur les deux sols par rapport à la réalité tandis que celle en Zn sur le sol A est largement sous-estimée. Cet écart entre prédiction ne peut pas uniquement s'expliquer par une différence de conditions de pH entre les essais de sorption et les tests d'extractions sur sols réels.

L'application de soude en substitut du biochar pour atteindre une augmentation du pH des sols similaire à celle induite par le biochar montre en définitive que la quantité des métaux immobilisée dépend principalement du pH du milieu. Il semble donc que ce soit l'augmentation du pH consécutive à l'amendement de biochar qui contrôle l'extractibilité des métaux dans les sols, ceux-ci étant davantage retenus sur les particules de sol grâce à une augmentation des charges négatives en surface. La sorption à la surface du biochar ne joue ainsi probablement qu'un rôle secondaire dans l'immobilisation observée à court-terme sur ces sols contaminés.

Table 1. Comparaison des effets d'immobilisation du biochar sur Pb, Cu, Cd, Zn et Ni, entre les quantités immobilisées observées dans les suspensions du sol A et du sol B (Q_{obs}), rapportées à la masse de biochar introduite, et les quantités sorbées calculées d'après les résultats de sorption en solution ($Q_{préd}$) à partir des concentrations à l'équilibre C

Sol	Paramètres	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni
A	$C / \mu\text{mol l}^{-1}$	0.16	0.032	1.73	369	0.60
	$Q_{obs} / \mu\text{mol g}^{-1}$	0.046	0.019	0.18	70	0.060
	$Q_{préd} / \mu\text{mol g}^{-1}$	2.28	0.63	0.27	0.83	0.055
B	$C / \mu\text{mol l}^{-1}$	0.029	0.13	0.13	4.1	0.08
	$Q_{obs} / \mu\text{mol g}^{-1}$	0.001	0.019	0.006	0.22	0.002
	$Q_{préd} / \mu\text{mol g}^{-1}$	0.49	2.1	0.03	0.25	0.008

4. Conclusion

Les phases minérales du biochar de bois jouent un rôle significatif dans les mécanismes d'immobilisation des métaux lourds en solution, notamment les phases carbonatées telles que la calcite. La précipitation de certains éléments avec les carbonates ou les phosphates provenant du biochar ainsi que leur coprécipitation avec d'autres phases minérales nouvellement formées, voire leur adsorption sur ces phases, font partie des mécanismes d'immobilisation prédominants en solution.

Il apparaît cependant que c'est l'augmentation du pH du sol consécutive à l'introduction de biochar qui gouverne la mobilité des métaux lourds à court-terme, en augmentant directement leur rétention sur les particules de sol. Les effets du biochar à long-terme sont donc incertains étant donné la probabilité d'une acidification progressive des sols sous l'influence de différents facteurs environnementaux.

Afin de compléter ces résultats et de vérifier notamment l'effet d'une acidification du système sol-biochar sur la mobilité des métaux, des expériences en colonnes ont été imaginées à la suite de ces essais en batch. La mise en série d'une colonne de sol contaminé et d'une colonne de biochar permettra en particulier de différencier l'influence de l'augmentation du pH du système par le biochar de la sorption réelle à sa surface et de conclure quant à la pertinence d'utiliser le biochar comme un agent de remédiation des sols pollués.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles, www.gisfi.fr) dans le cadre du projet LORVER financé par la Région Lorraine et le FEDER. Les auteurs tiennent à remercier Leslie Gegout et Céline Caillet, Angelina Razafitianamaharavo, Lise Salsi, Isabelle Bihannic et Odile Barrès du LIEC ainsi que Sandrine Mathieu du SCMEM pour leur participation aux expériences. Les auteurs remercient également Hans Peter Schmidt pour la fourniture du biochar.

Références

- Cao X., Ma L., Gao B. et Harris W., 2009, Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9
- Lin Y., Munroe P., Joseph S., Kimber S., et Van Zwieten L., 2012, Nanoscale organo-mineral reactions of biochars in ferrosol: an investigation using microscopy, *Plant Soil* 357, 1
- Park J. H., Choppala G. K., Bolan N. S., Chung J. W. et Chuasavathi T., 2011, Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals, *Plant Soil*. 348
- Tong X., Li J., Yuan J. et Xu R., 2011, Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws, *Chem. Eng. J.* 172, 2-3
- Trakal L., Komárek M., Száková J., Zemanová V. et Tlustoš P., 2011, Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment, *Plant Soil Environ.* 57, 8
- Uchimiya M., Lima I. M., Thomas Klasson K., Chang S., Wartelle L. H. et Rodgers J. E., 2010, Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil, *J. Agric. Food Chem.*, 58, 10

Immobilisation of heavy metals by biochar: a new way to remediate contaminated soils ?

REES Frédéric^{a*}, SIMONNOT Marie-Odile^b, MOREL Jean-Louis^a

^aUniversité de Lorraine/INRA, Laboratoire Sols et Environnement
54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

^bUniversité de Lorraine/CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
54000 Nancy, France

Abstract

Biochar, the solid residue obtained from biomass pyrolysis, has been intensively investigated as a potential soil amendment to build a long-term carbon stock in soils and improve their properties. In order to evaluate the potential use of a wood-derived biochar in the remediation of soils contaminated by heavy metals, sorption experiments were conducted in batch with Pb, Cu, Cd, Zn and Ni. Following a sorption step and a desorption step, biochar was collected and analyzed by different techniques to identify the processes behind heavy metals immobilisation. Extraction tests were then realized on two contaminated soils collected near a smelter, in the presence and absence of biochar. Sorption results showed an effective immobilisation for the five elements, following the order $Pb > Cu > Cd \geq Zn > Ni$, and revealed the importance of biochar mineral phases for metal immobilisation, in particular carbonate or phosphate which are able to lead to metal precipitation or coprecipitation. Results on real soils showed however that the decrease of heavy metal extractability mainly depends on the increase of soil pH due to the presence of biochar, resulting in a stronger retention of heavy metals on soil particles. In order to complete these results, column experiments were then designed to assess the long-term effect of biochar on metal mobility and to distinguish metal sorption from biochar indirect effect on pH.

Mots-clés : Biochar, Heavy metals, Soil remediation

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : frederic.rees@univ-lorraine.fr