

# METAUX LOURDS

# INTRODUCTION

Aujourd'hui le langage courant a vulgarisé le terme « métaux lourds », englobant à tort un grand nombre de métaux : mercure, plomb, nickel, cadmium, aluminium, bismuth, titane, cuivre, thallium, étain, etc.

Le terme « métaux lourds » a été introduit historiquement au début du XXe siècle et ne comportait à l'époque que le mercure, le plomb et le cadmium.

Depuis, leur toxicité a été abondamment démontrée ainsi que celle de nombreux autres métaux appelés « métaux traces » comme par exemple l'étain, le titane et l'aluminium ou le nickel qui peuvent également avoir des effets dévastateurs sur l'organisme quand ils y sont accumulés.

Si certains autres métaux sont indispensables au fonctionnement enzymatique du corps, leur surcharge déclenche des réactions toxiques. Ces réactions les apparentent au mode d'action des métaux lourds, d'où leur classification « infidèle ». Les mélanges de métaux accentuent encore leur toxicité dans l'organisme.

# INTRODUCTION

Les pathologies engendrées par les métaux lourds sont très souvent de nature dégénérative (diminution des facultés cognitives, Alzheimer, Parkinson, sclérose en plaques, épilepsie, etc.).

Les métaux lourds sont chimiquement très réactifs. Par exemple le mercure, le plus réactif d'entre eux, prend la place des oligo-éléments essentiels aux enzymes, au niveau des cellules. Cette substitution a pour effet d'inhiber ou d'inactiver de nombreuses enzymes.

Le zinc, le calcium, le sélénium, le magnésium, comme les autres oligo-éléments, ne sont pas toxiques, sauf à des concentrations élevées (surtout le fer) quand ils ne sont plus utilisés correctement par les cellules. Ils jouent un rôle de catalyseurs dans beaucoup de fonctions enzymatiques.

# I GENERALITES

## *Définition*

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel

on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ( $Z=11$ ),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyridine ( $C_5H_5N$ ).

# I GENERALITES

## *Définition*

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn)

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn)

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.

## II CLASSIFICATION DES METAUX

Sur le plan biologique on distingue :

- les oligoéléments essentiels : Ca, Mg, K, Co, Cu, Fe, Mn, Zn .
- les oligoéléments secondaires : Cr, Ni, Sn, Sr...
- les oligoéléments toxiques : As, Cd, Pb, Hg, Ag...

Sur le plan physico-chimique on distingue :

- les métaux alcalins : Na, K, Li...
- les métaux alcalino- terreux : Mg, Ca, Ba
- les métaux de transition : Fe, Zn, Cu, Ni, Ag...
- les actinides : Th, Ur
- Lanthanides : Ce, Er

Couche	Période	I	II	Eléments de transition										III	IV	V	VI	VII	VIII	
K	1	Hydrogène 1,01																		Hélium 4,00
L	2	Lithium 6,94	Béryllium 9,01											Bore 10,8	Carbone 12,0	Azote 14,0	Oxygène 16,0	Fluore 19,0	Néon 20,2	
M	3	Sodium 23,0	Magnésium 24,3											Aluminium 27,0	Silicium 28,1	Phosphore 31,0	Soufre 32,1	Chlore 35,5	Argon 39,9	
N	4	Potassium 39,1	Calcium 40,1	Scandium 45,0	Titane 47,9	Vanadium 50,9	Chrome 52,0	Manganèse 54,9	Fer 55,8	Cobalt 58,9	Nickel 58,7	Cuivre 63,5	Zinc 65,4	Gallium 69,7	Germanium 72,6	Arsenic 74,9	Sélénium 79,0	Brome 79,9	Krypton 83,6	
O	5	Rubidium 85,5	Strontium 87,5	Yttrium 88,9	Zirconium 91,2	Niobium 92,9	Molybdène 95,9	Technétium 99,0	Ruthénium 101,1	Rhodium 102,9	Palladium 106,4	Argent 107,9	Cadmium 112,4	Indium 114,8	Étain 118,7	Antimoine 121,6	Tellure 127,5	Iode 126,9	Xénon 131,3	
P	6	Césium 132,9	Baryum 137,3	57 à 71 lanthanides	Hafnium 178,5	Tantale 180,9	Tungstène 183,9	Rhénium 186,2	Osmium 190,2	Iridium 192,2	Platine 195,1	Or 197,0	Mercure 200,6	Thallium 204,4	Plomb 207,2	Bismuth 209,9	Polonium 210	Astate 210	Radon 222	
Q	7	Francium 223	Radium 226,1	89 à 103 actinides																

### III TOXICITE DES METAUX LOURDS

Les cas d'intoxications alimentaires par les métaux lourds résultent de la présence excessive dans la nourriture de ces derniers, suite à une pollution.

Chaque métal est responsable d'une pathologie spécifique.

Les métaux lourds présentant le plus de risque pour l'homme sont le Pb, l'As, le Cd et le Hg

#### ***MERCURE***

Le mercure est utilisé dans l'industrie de la peinture, des pesticides et des médicaments. On en trouve également dans les thermomètres, baromètres, appareils à pression, thermostats, etc. Le mercure sert aussi dans la fabrication des piles (en grande concentration dans les piles plates pour montres, par exemple) et il est également utilisé en dentisterie.

### III TOXICITE DES METAUX LOURDS

#### *MERCURE*

Une exposition importante au Hg donnera surtout des symptômes en relation avec la bouche, les reins, le système respiratoire et le système digestif, alors qu'une exposition plus prolongée à de faibles doses donnera plutôt des symptômes en relation avec le système nerveux et touchant les émotions et la mémoire. Il est important de souligner que le mercure peut passer du sang de la mère à celui du bébé pendant qu'elle le porte ou l'allait. Des effets souvent irréversibles peuvent ainsi affecter le système nerveux de l'enfant. Celui-ci pourra entre autres être atteint de paralysie cérébrale, de mouvements involontaires et d'une diminution de la vue et de l'audition.

# III TOXICITE DES METAUX LOURDS

## *PLOMB*

Les principales sources de contamination au plomb sont : les mines, les usines, les peintures à base de plomb dans les maisons anciennes, l'essence, la pollution et la consommation de boîtes de conserve soudées à l'alliage plomb-étain.

Le principal effet du plomb sur le système sanguin est le blocage de certaines réactions chimiques nécessaires à la formation des globules rouges, ce qui peut conduire à l'anémie.

Au niveau du système nerveux central, les symptômes ne sont pas spécifiques et peuvent varier depuis les maux de tête, étourdissements, sommeil agité, état apathique, agitation fébrile, irritabilité excessive, état dépressif, de la difficulté à se concentrer pertes de mémoire ou agressivité jusqu'aux convulsions et au coma.

Les manifestations au niveau du système nerveux périphérique, qui contrôle les membres, sont principalement une perte de force motrice; par exemple l'incapacité de relever son poignet.

### III TOXICITE DES METAUX LOURDS

#### *CADMIUM*

Le Cd est utilisé dans une multitude d'industries dont la principale est celle du recouvrement des métaux pour empêcher la corrosion (rouille). Cette industrie consomme une bonne partie de la production mondiale de cadmium. On se sert du Cd dans de nombreux alliages, ainsi que pour la fabrication de piles, de câbles, de roulements à billes, de bâtons de soudure, de fluorescents, de colorants, de médicaments et de pesticides. Le cadmium est aussi présent dans certains engrais et on le retrouve en quantité importante dans les feuilles de tabac. La combustion du charbon et du pétrole contribue à l'accumulation du Cd un peu partout dans l'environnement. Une fois déposé, le Cd est absorbé par les plantes, parfois destinées à la consommation humaine, comme le blé ou les légumes; d'autres plantes contaminées serviront de nourriture à des animaux qui concentreront alors le Cd dans leurs organes. Les abats (foie, rognons) sont les parties comestibles de l'animal qui représentent le plus grand risque pour les humains.

### III TOXICITE DES METAUX LOURDS

#### *ARSENIC*

On retrouve l'arsenic dans l'industrie des colorants, du verre, de l'empaillage des animaux, de la métallurgie et de l'agriculture. L'arsenic est aussi présent dans la fumée de cigarette. Les poissons de mer (principalement) et les crustacés en contiennent, mais sous une forme peu toxique. L'arsenic se retrouve aussi dans l'eau de surface ou souterraine de certaines régions, et peut parfois dépasser la norme sécuritaire pour l'eau potable; il provient principalement de l'érosion naturelle des surfaces rocheuses, mais aussi des résidus miniers. Ce métal se retrouve ainsi présent un peu partout dans notre environnement, que ce soit dans l'air, dans l'eau, dans le sol, et même dans la nourriture. On considère que l'homme ingère chaque jour une petite quantité d'arsenic. Son organisme peut en inactiver et en éliminer une grande partie, mais le reste s'accumulera dans ses reins, son foie, ses os et sa peau.

### III TOXICITE DES METAUX LOURDS

#### *ARSENIC*

Les principales manifestations rencontrées lors de l'exposition à de faibles concentrations d'arsenic durant de longues périodes toucheront la peau, les muqueuses, le système nerveux, le foie et le système vasculaire. Plusieurs de ces manifestations sont en relation avec l'effet irritant de l'arsenic. Ce métal est aussi un cancérigène connu.

Il est évidemment difficile d'avoir un contrôle sur tous les aliments que nous achetons, mais tout le monde est en mesure de laver soigneusement les légumes et les fruits achetés pour éliminer les pesticides qui pourraient contenir de l'arsenic ou d'autres produits nocifs

## IV SOURCES DE CONTAMINATION DES ALIMENTS

La présence de métaux lourds dans les aliments peut avoir une double origine. Soit elle résulte de traitements agricoles (exemple : utilisation d'arséniate de plomb comme engrais), soit elle est la conséquence d'une contamination de la chaîne alimentaire (plus dangereuse car plus insidieuse). Certains êtres vivants ont la propriété de fixer, et donc de concentrer des métaux :

- les champignons (aliments d'origine végétale) concentrent pratiquement tous les métaux lourds
- les fruits et les légumes contiennent parfois des teneurs importantes en métaux surtout lorsque des engrais chimiques sont utilisés (métaux parmi les impuretés)
- divers animaux marins comme les poissons, les crustacés, les mollusques (huitres) peuvent concentrer des métaux (marqueurs de la pollution marine).

Ces organismes, lorsqu'ils sont ingérés par l'homme représentent des sources importantes de produits toxiques et peuvent à l'origine d'intoxication à long terme.

# V METHODES D'ANALYSE DES METAUX LOURDS

## *Echantillonnage*

- Représentativité
- Homogénéité
- Précautions d'usage afin d'éviter toute contamination des échantillons à analyser :
  - Utiliser une verrerie propre (en plastique)
  - Utiliser des réactifs de qualité analytique
  - Eviter tout contact des échantillons avec des récipients métalliques
  - conserver les denrées à analyser au réfrigérateur ou au congélateur

## *Minéralisation*

Elle est nécessaire quelle que soit la méthode d'analyse envisagée. Elle permet de libérer le métal de ses combinaisons organométalliques. Deux techniques peuvent être envisagées : **voie humide et voie sèche**

# V METHODES D'ANALYSE DES METAUX LOURDS

## *Minéralisation*

**La voie humide** est la méthode la plus employée. Elle est utilisée pour le Pb, Zn, As, et Cu. Elle consiste à chauffer l'échantillon en présence d'un mélange sulfonitrique pendant 2 à 3h.

Dans le cas du Hg, l'échantillon est chauffé en présence d'un mélange sulfopermanganique.

## *Identification et dosage*

### Potentiométrie

Les méthodes potentiométriques sont fondées sur la mesure d'un potentiel électrochimique d'une solution en l'absence de courant électrique. La concentration en ions est alors obtenue en fonction du potentiel mesuré à une électrode à membrane spécifique à chaque ion. L'équipement nécessaire à la mise en place de ces méthodes est simple et requiert une électrode de référence, une électrode de mesure et un système de mesure des potentiels électrochimiques

# V METHODES D'ANALYSE DES METAUX LOURDS

## Potentiométrie

Les méthodes potentiométriques ont de nombreux avantages : elles sont simples donc peu coûteuses. De plus, les appareils de mesure utilisant de telles méthodes sont en général portables.

Ces méthodes sont également rapides, et peuvent donc être utilisées comme méthodes en ligne: une mesure demande en général quelques minutes pour être réalisée.

Un appareil est capable de mesurer plusieurs métaux lourds : il suffit de disposer d'électrodes de mesure adaptées à l'ion que l'on souhaite détecter. De plus, le choix de cette électrode dépend également de la rapidité et de la précision exigée, de la gamme de concentration, du type d'échantillon et du lieu de la mesure.

# V METHODES D'ANALYSE DES METAUX LOURDS

## Voltampérométrie

Les méthodes voltampérométriques sont des méthodes électroniques fondées sur la mesure d'un courant fonction d'un potentiel appliqué à l'échantillon sous des conditions spécifiques favorisant la polarisation. La voltampérométrie est d'une très grande valeur pour l'identification et l'analyse d'oligo-éléments métalliques.

La voltampérométrie est sensible (1 ppb=1 ng/g et 1 ppt= 1 pg/g)

D'un point de vue économique se distinguent des autres méthodes par les avantages suivants :

- Les coûts d'acquisition sont raisonnables.
- Les frais courants sont faibles.
- Aucune infrastructure de laboratoire coûteuse n'est nécessaire.

# V METHODES D'ANALYSE DES METAUX LOURDS

## Colorimétrie : Spectrophotométrie

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil ancien, qui présentait de sérieux inconvénients en terme d'interférences spectrales, ce qui en faisait un appareil inutilisable pour des mesures précises et fiables.

La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Absorbance} = \log (I^{\circ} / I)$$

Les méthodes colorimétriques utilisent des ligands qui forment des complexes colorés avec les cations métalliques. Le dosage colorimétrique de ces complexes se fait par spectrophotométrie à des longueurs d'ondes bien définies.

Exemple de ligand : dithizone

Méthode peu sensible

Existence d'interférence (complexes absorbent à des longueurs voisines)

# V METHODES D'ANALYSE DES METAUX LOURDS

## Chromatographie ionique

- La résine chélatrice échangeuse d'ions qui permet d'obtenir une très bonne sélectivité pour certains métaux.

La détection des ions se fait à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, à l'aide de détecteurs électrochimiques qui regroupent les détecteurs ampérométriques, coulométriques et polarographiques.

Les avantages de ces méthodes sont : le nombre de cations et d'anions que l'on peut détecter, la fiabilité et la simplicité d'utilisation.

Par contre elles ont quelques inconvénients : il n'est possible de détecter qu'un nombre limité d'ions avec une configuration donnée. De plus la concentration d'ions à doser ne doit être ni excessive (saturation de la résine) ni être trop faible car l'ion pourrait être masqué par d'autres.

# V METHODES D'ANALYSE DES METAUX LOURDS

## *Spectrophotométrie atomique (émission et absorption)*

Ce sont des méthodes très sélectives (pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues), la technique est simple si on sait préparer les solutions initiales

La **spectrométrie par émission** présente deux avantages majeurs face à l'absorption atomique :

- certains éléments peuvent être analysés avec une plus grande sensibilité et avec moins d'interférences chimiques