

Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol

Application à la séparation des formes de fer ferreux présentes dans un sol saturé d'eau*

Sylvie DOULBEAU

Antenne Orstom, DPVE - CEN, Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance

RÉSUMÉ

La disponibilité des éléments d'un sol pour les plantes peut se déduire d'analyses faisant intervenir des réactifs chimiques qui extraient, par échange ionique, acidification ou complexation, ces éléments du sol.

Une autre démarche consiste à utiliser un champ électrique pour extraire, en une seule opération, les éléments supposés disponibles pour la plante. Un dispositif diffusé par la société Vogel, basé sur le principe de l'électro-ultrafiltration, permet d'opérer une telle extraction. Cependant cet appareillage ne convient pas pour certains éléments, tel le fer ferreux, susceptibles de précipiter aux pH basiques existant au contact de la cathode.

La cellule de séparation faisant l'objet de cette notice fonctionne suivant le principe de l'électrodialyse. Elle est adaptée à la séparation des éléments formant des produits insolubles aux pH extrêmes régnant au voisinage des électrodes. Le montage adopté comporte cinq compartiments. Il assure le maintien du pH dans le compartiment dans lequel est introduit l'échantillon étudié. La mise au point et l'étude de son fonctionnement sont réalisées principalement avec des solutions de sulfate ferreux. La validation du dispositif et du protocole opératoire est réalisée avec des solutions ou des suspensions de sol prélevées dans des milieux saturés d'eau.

MOTS CLÉS : Dynamique d'échange – Électrodialyse – Fer

ABSTRACT

A METHOD OF ELECTRO-DIALYSIS SEPARATION OF SOIL ELEMENTS. APPLICATION TO THE SEPARATION OF THE FORMS OF FERROUS IRON PRESENT IN WATERLOGGED SOIL

The availability of soil nutrients to plants can be obtained by classical extractive methods such as ionic exchange, acidification or complexation.

Another approach utilizes an electric field in order to extract, at once, the elements normally available to plants.

Such an extraction can be performed by the use of the Vogel apparatus in accordance with the principle of electro-ultrafiltration; as it did not fit for the extraction of ferrous iron - because of the precipitation of this element at the alkaline pH existing in the cathod area -, an electro-dialysis cell was tested.

The method was experienced by use of solutions and suspensions from waterlogged soils.

KEY WORDS : Electro-dialysis – Exchange dynamics – Iron.

* Travail réalisé dans le cadre du programme de recherche "Caractérisation et fonctionnement des milieux saturés d'eau" dirigé par J.-F. VIZIER.

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude des interactions qui existent à l'interface sol-solution du sol, il peut être utile de connaître le signe de la charge des éléments qui se trouvent dans la solution du sol et de suivre la cinétique de désorption de ces éléments, lors de l'étude de suspensions de sol.

L'électro-ultrafiltration (EUF) permet de répondre à cette double exigence. Elle utilise la force exercée par un champ électrique pour séparer, dans une solution, les éléments portant une charge électrique. Cette méthode, avec les appareils qui actuellement en utilisent le principe, ne peut pas être appliquée à des solutions contenant des éléments susceptibles de former des produits insolubles aux pH basiques existant au voisinage de la cathode, tels que le fer ferreux.

Un nouveau dispositif de séparation des éléments ionisés contenus dans la solution du sol a été mis au point pour dépasser les limites d'utilisation observées avec l'électro-ultrafiltration. La description de ce dispositif, basé sur le principe de l'électrodialyse, fait l'objet de cette note.

BREFS RAPPELS SUR L'ÉLECTRO-ULTRAFILTRATION (EUF) ET LES LIMITES DE SON UTILISATION

Généralités sur l'électro-ultrafiltration

En 1925, H. BECHOLD associe l'ultrafiltration et l'électrodialyse (mise au point en 1903 par MORSE et PIERCE) afin de purifier des colloïdes. Depuis cette date, les appareils et les protocoles opératoires ont évolué, en particulier sous l'influence des travaux de l'équipe de K. NEMETH. Destinés tout d'abord à déterminer des quantités d'éléments utiles à la plante présents dans la solution du sol, ils peuvent aussi permettre d'étudier la cinétique de désorption de certains de ces éléments grâce à un appareillage mis au point par la société Vogel. Si l'électro-ultrafiltration peut être employée dans différents domaines, son utilisation principale reste l'agronomie (NEMETH, 1979).

Les limites d'utilisation du dispositif expérimental Vogel

La figure 1 présente le schéma de principe de l'appareil. La cellule centrale A contient l'échantillon à étudier (solution ou suspension de sol), qui est homogénéisé par agitation et qui peut être chauffé jusqu'à 80 °C. Elle est séparée des cellules adjacentes B et C par des membranes asymétriques

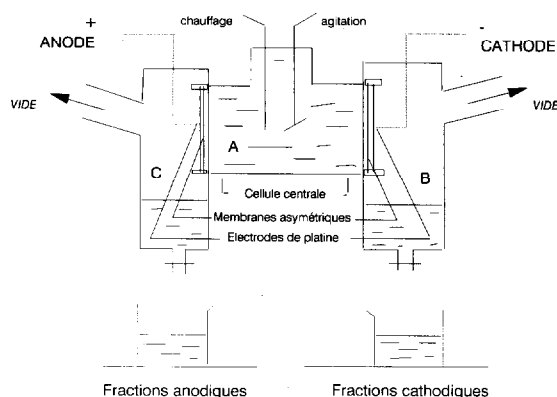


FIG. 1. – Schéma de principe de l'appareil d'électro-ultrafiltration Vogel 724 (d'après K. NEMETH, 1983).
Principle diagram of EUF apparatus by Vogel.

en triacétate de cellulose qui reposent sur des grilles de platine faisant office de cathode et d'anode.

Les constituants de l'échantillon mis dans la cellule centrale peuvent, en fonction du signe de leur charge, passer dans les compartiments latéraux cathodique et anodique sous l'effet du champ électrique appliqué et des dépressions exercées dans B et C. La séparation EUF est ainsi fonction du champ électrique appliqué et de la température ; elle est aussi influencée par les dépressions ΔP_a et ΔP_c appliquées aux compartiments anodiques et cathodiques. Cette méthode présente l'avantage de permettre l'extraction d'éléments de la solution du sol en une seule opération, sans avoir recours à des agents chimiques.

Les dépressions ΔP_a et ΔP_c sont destinées à éliminer les produits formés lors des réactions aux électrodes. Elles s'avèrent cependant inefficaces dans certains cas. C'est ainsi que lors d'essais effectués avec du fer ferreux, on observe une précipitation quasi instantanée d'hydroxydes sur la membrane accolée à la cathode en raison de la présence d'ions OH^- (MOHR, 1985). La méthode n'est donc pas applicable à l'étude d'éléments susceptibles de former des hydroxydes insolubles à pH élevés, et qui, précipitant sur la membrane, ne peuvent pas atteindre le compartiment cathodique.

L'ÉLECTRODIALYSE

Généralités sur l'électrodialyse

Une séparation par électrodialyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique

continu, des particules électriquement chargées à travers des membranes artificielles, imperméables à l'eau mais perméables aux anions (MA) ou aux cations (MC).

Les membranes, d'une épaisseur de 0,3 à 1,2 mm, sont constituées par un film macromoléculaire ultramicroporeux, appelé matrice, sur lequel sont fixés des groupements chimiques actifs qui assurent la fonction d'échangeurs d'ions.

Les membranes cationiques sont uniquement perméables aux cations et portent un groupement fonctionnel acide sulfonique ($-\text{SO}_3^-$). Les membranes anioniques sont uniquement perméables aux anions et portent un groupement fonctionnel ammonium quaternaire ($-\text{NH}_3^+$).

La capacité que possède ce type de membrane de ne laisser pénétrer qu'un type d'ion est due à "l'équilibre de Donnan" existant à l'interface solution/membrane. Il se crée, à cet interface, une différence de potentiel qui s'oppose à la pénétration des ions de même signe que celui du groupement fonctionnel (CALLOT *et al.*, 1982).

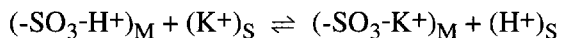
Le *contre-ion* ou *ion compensateur* est l'ion de signe opposé à celui du groupement fonctionnel (par exemple H^+ ou Na^+ dans le cas d'une membrane cationique).

Le *co-ion* est l'ion de même signe que celui du groupement fonctionnel (par exemple Cl^- pour une membrane cationique).

COMPORTEMENT DES MEMBRANES EN L'ABSENCE DE CHAMP ÉLECTRIQUE

Soit une membrane cationique chargée avec H^+ , plongée dans de l'eau : la membrane gonfle, les groupements ($-\text{SO}_3^- \text{H}^+$) sont ionisés, mais seuls les ions compensateurs H^+ sont susceptibles de se déplacer librement.

Si la même membrane est plongée dans une solution d'électrolyte (K_2SO_4 par exemple), les ions compensateurs ont la possibilité d'être échangés avec des ions de la solution, suivant la réaction :



(${}_S$) : ion en solution

(${}_M$) : ion à l'intérieur de la membrane

Plus cet équilibre est déplacé vers la droite, plus la membrane pourra être mise facilement sous la forme ($-\text{SO}_3-\text{K}^+$) ; ceci sera d'autant

mieux réalisé que la sélectivité de la membrane pour les cations et son affinité pour K^+ , dans l'exemple présenté, sont plus importantes (BARNIER, 1986).

COMPORTEMENT DES MEMBRANES EN PRÉSENCE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE

Le nombre de transport t_i d'une espèce ionique i dans une solution d'électrolyte soumise à un champ électrique E traduit la proportion du courant transportée par chaque type d'ion. Il est défini par la relation :

$$t_i = \frac{\mu_i C_i z_i}{\sum_1^n \mu_i C_i z_i} \quad (1)$$

$1 < i < n$

z_i valence de l'ion i

C_i concentration en solution de l'ion i

μ_i mobilité électrique de l'ion i

Il dépend de la nature et de la concentration des autres ions présents dans la solution. À l'intérieur de la membrane, le nombre de transport de l'ion compensateur est maximum et voisin de 1.

Soit une membrane cationique chargée en K^+ , plongée dans une solution de KCl . Sous l'action d'un champ électrique, un ion de la solution (K^+) $_S$ arrive au contact de la membrane et va s'échanger avec l'ion compensateur d'un premier site de la membrane (K^+) $_{M1}$. Cet ion s'échange à son tour avec l'ion d'un deuxième site (K^+) $_{M2}$; le processus se reproduit de proche en proche et, après un dernier échange, un ion (K^+) $_{Mz}$ se trouve "rejeté" de l'autre côté de la membrane (fig. 2a).

Le fait que, pour un ion donné, la concentration soit plus faible dans la solution que dans la membrane entraîne une variation importante du nombre de transport de cet ion, suivant qu'il se trouve au sein de la solution ou dans la membrane. Dès l'établissement du courant, cette variation du nombre de transport accroît la différence de concentration initiale entre la solution et la membrane ; il se crée ainsi un profil de concentration à l'interface solution-membrane dans ce qu'il est convenu d'appeler la couche limite (fig. 2b) (MAUREL, 1972).

Un bilan (fig. 2b) effectué sur les flux de matière, au niveau de cette interface (BARNIER, 1986), permet d'établir la relation suivante :

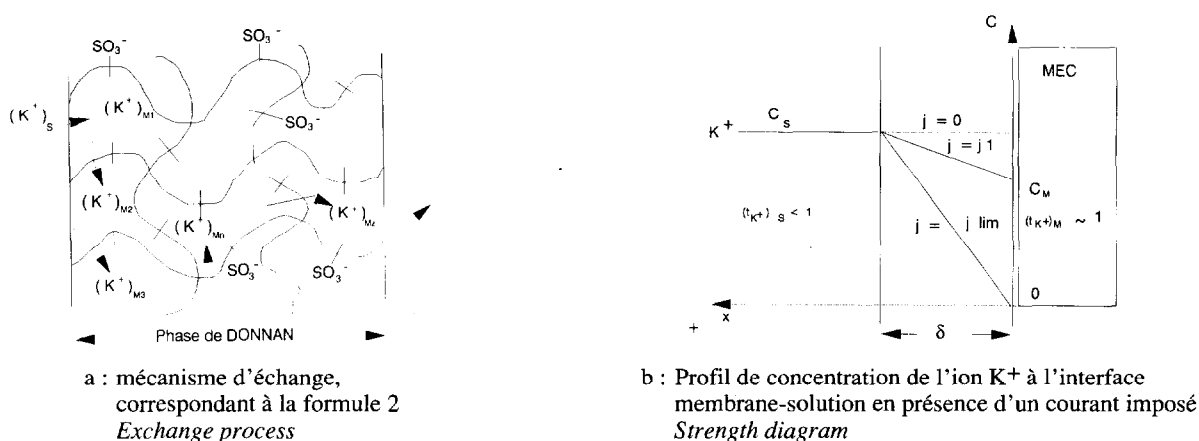


Figure 2. – Exemple de fonctionnement d'une membrane "cationique" chargée en K^+ .
Working example of a cationic membrane loaded with K^+ .

$$j = F \frac{D_{K^+}}{\delta} \frac{(C_S - C_M)}{(t_{K^+})_S - (t_{K^+})_M} \quad (2)$$

j	densité de courant imposée ($A \cdot m^{-2}$)
δ	épaisseur de la couche limite
D_{K^+}	coefficient de diffusion de l'ion K^+
F	le faraday = 96 500 Cb.
C_S	concentration de l'ion K^+ en solution (M)
C_M	concentration de l'ion K^+ à l'intérieur de la membrane (M)
$(t_{K^+})_S$	nombre de transport de l'ion K^+ en solution
$(t_{K^+})_M$	nombre de transport de l'ion K^+ à l'intérieur de la membrane

Lorsque la concentration au contact de la membrane tend vers zéro, la densité de courant tend vers une valeur maximale limite notée j_{lim} (fig. 2b). Il existe, pour chaque ensemble électrolyte-membrane, une densité maximale de courant au-delà de laquelle la résistance de l'ensemble n'est plus linéaire, du fait de l'appauvrissement en ions de la couche limite. Le dépassement de cette valeur est à éviter pour que le transport du courant ne soit pas assuré par les ions provenant de la dissociation du solvant, dissociation pouvant entraîner des modifications locales du pH de la solution au contact des membranes.

Dispositif expérimental

Le dispositif mis au point comporte cinq compartiments séparés les uns des autres par des membranes anioniques ou cationiques suivant le schéma présenté sur la figure 3a.

Il est destiné à préserver les solutions à analyser, placées dans le compartiment C3, de toute modifi-

cation importante des conditions physico-chimiques pouvant résulter de la production et de la migration d'ions H^+ et OH^- formés aux électrodes. Pour ce faire, des solutions tampons sont introduites dans C2 et C4. Les conséquences de la formation d'ions H^+ et OH^- dans C1 et C5, dans lesquels sont placés les électrodes, sont limitées, d'une part en ajustant le pH de leurs solutions et d'autre part en diluant le volume de chacun de ces compartiments (125 cm^3) dans une réserve de $2\,000 \text{ cm}^3$ à l'aide d'une pompe péristaltique.

En dehors des compartiments de verre et des manchons d'assemblage qui doivent être fabriqués, ce dispositif de séparation des éléments contenus dans la solution du sol, par électrodialyse, utilise un matériel courant de laboratoire répertorié en annexe.

Les membranes sont immergées dans de l'eau distillée pendant 24 heures, puis découpées à l'aide d'un emporte-pièce. Les membranes 2/3 C et 3/4 A (fig. 3a) sont ensuite mises dans une solution de KNO_3 1 M pour être respectivement saturées en K^+ et NO_3^- . Les membranes 1/2 A et 4/5 C (fig. 3a) sont placées dans une solution de $(NH_4)_2 SO_4$ 1 M pour être respectivement saturées en SO_4^{2-} et NH_4^+ . Il est préférable de réaliser cette opération de saturation des membranes en deux temps. On procède à une première immersion dans les solutions de KNO_3 ou de $(NH_4)_2 SO_4$ pendant deux heures, puis après un bref rinçage à l'eau distillée, à une deuxième immersion, pendant 16 heures, dans des solutions renouvelées.

MA : membrane échangeuse d'anions
 1/2 A : séparant les compartiments C1 et C2
 3/4 A : séparant les compartiments C3 et C4
 MC : membrane échangeuse de cations
 2/3 C : séparant les compartiments C2 et C3
 4/5 C : séparant les compartiments C4 et C5

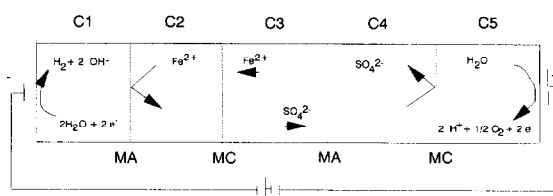


FIG. 3a. – Schéma de principe.
 Principle diagram.

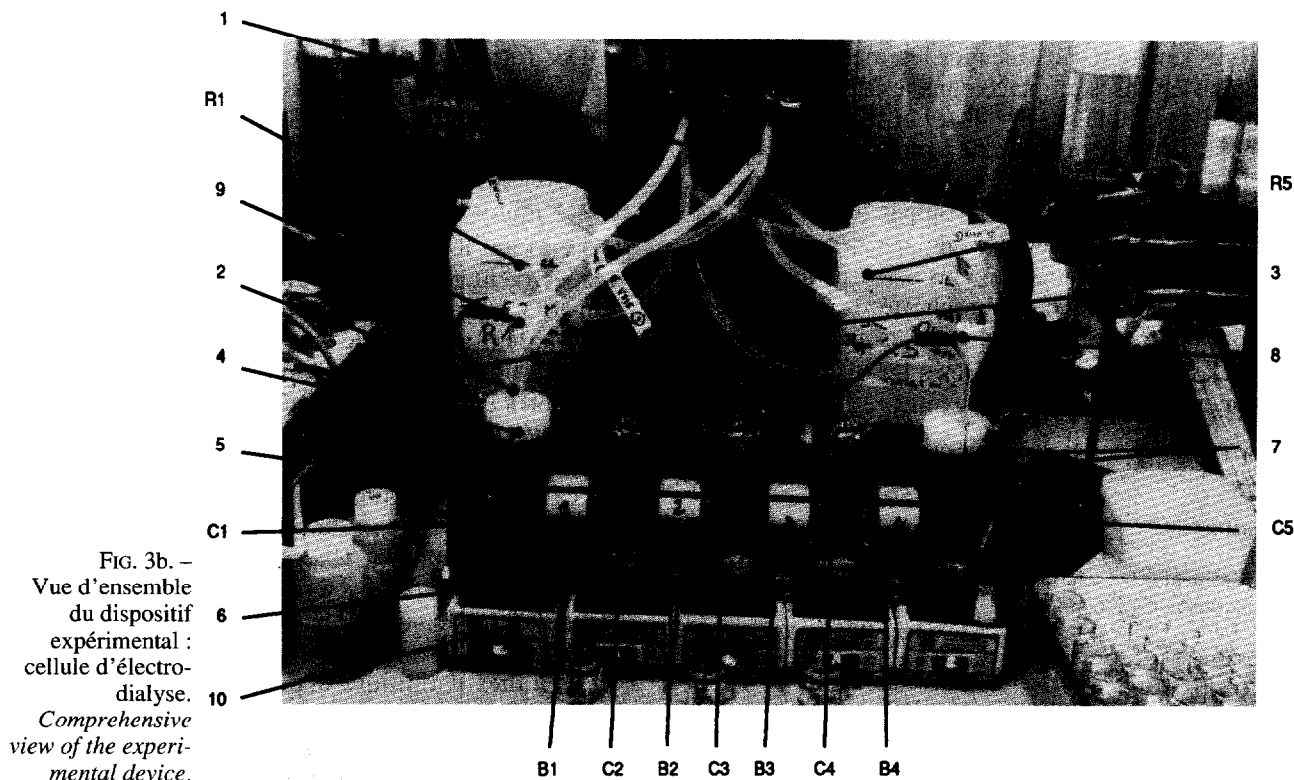


FIG. 3b. –
 Vue d'ensemble
 du dispositif
 expérimental :
 cellule d'électro-
 dialyse.
 Comprehensive
 view of the experi-
 mental device.

FIG. 3. – Cellule d'électrodialyse.
 Electro-dialysis cell.

DESCRIPTIF DU MONTAGE

C1 : Compartiment n° 1, délimité par la membrane anionique 1/2A. Il contient la cathode.
 C2 : Compartiment n° 2, délimité d'une part par la membrane anionique 1/2A, située dans la bague B1 et d'autre part par la membrane cationique 2/3C située dans la bague B2. Il contient la solution tampon et il est destiné à recevoir, au cours de la séparation, les cations en provenance du compartiment C3.
 C3 : Compartiment n° 3, délimité d'une part par la membrane cationique 2/3C située dans la bague B2 et d'autre part par la membrane anionique 3/4A située dans la bague B3. C'est dans ce compartiment qu'est introduite la solution à étudier en début de manipulation.
 C4 : Compartiment n° 4, délimité d'une part par la membrane anionique 3/4A située dans la bague B3 et d'autre part par la membrane cationique 4/5C située dans la bague B4. Il contient la solution tampon et il est destiné à recevoir, au cours de la séparation, les anions en provenance du compartiment C3.
 C5 : Compartiment n° 5, délimité par la membrane cationique 4/5C. Il contient l'anode.
 B1 à B4 : Bagues en polypropylène.
 R1 : Réserve R1, son volume est de 2 litres. Elle permet le renouvellement de la solution d'électrolyte dans le compartiment C1.
 R5 : Réserve R5, son volume est de 2 litres. Elle permet le renouvellement de la solution d'électrolyte dans le compartiment C5.

- (1) : Tête de pompe péristaltique à 4 canaux.
 (2) : Tubes de liaison au silicone diamètre intérieur 4 mm. Ils assurent la circulation de l'électrolyte entre le compartiment C1 et la réserve R1.
 (3) Corps de pompe péristaltique.
 (4) Bouchon assurant le maintien de l'électrode et permettant le passage des tubes de liaison avec la réserve.
 (5) et (6) : Tiges filetées en inox.
 (7) : Manchons en polypropylène.
 (8) : Anode.
 (9) : Cathode.
 (10) : Agitateur magnétique non chauffant.

Après un nouveau rinçage, les membranes sont essuyées et mises en place dans les différents manchons d'assemblage (fig. 3b). Un film de silicone, disposé sur le pourtour des membranes, assure l'étanchéité du dispositif en prévenant le passage d'ions ou de solvant d'un compartiment à l'autre par l'extérieur de la membrane.

Les différents compartiments sont ensuite assemblés. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par un système de serrage (fig. 3b).

Les solutions introduites dans les différents compartiments sont donc les suivantes :

- compartiment C1 : solution de Na_2SO_4 , à 1 mmol kg^{-1} ajustée à $\text{pH}=2,7$ avec H_2SO_4 1 M , volume $125 \text{ cm}^3 + 2\,000 \text{ cm}^3$ (réserve)
 compartiment C2 : tampon acide acétique-acétate d'ammonium $0,4 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,6$, volume 135 cm^3 ,
 compartiment C3 : solution à étudier, volume 125 cm^3 ,
 compartiment C4 : tampon acide acétique-acétate d'ammonium $0,4 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,6$, volume 135 cm^3 ,
 compartiment C5 : solution de Na_2SO_4 , à 1 mmol kg^{-1} ajustée à $\text{pH}=11,3$ avec NaOH 1 M , volume $125 \text{ cm}^3 + 2\,000 \text{ cm}^3$ (réserve).

Les solutions sont introduites le plus rapidement possible dans les différents compartiments ; l'ensemble est mis sous tension (80 V). Les solutions sont homogénéisées dans chaque compartiment par un agitateur magnétique.

Des prélèvements de petites quantités de solution peuvent être réalisés à intervalles plus ou moins réguliers, afin de suivre la cinétique de séparation par électrodialyse des constituants de la solution à étudier.

FONCTIONNEMENT DU DISPOSITIF DE SÉPARATION PAR ÉLECTRODIALYSE

Le fonctionnement de ce dispositif, destiné à étudier les formes de fer dans les sols saturés d'eau, a été précisé par des essais réalisés avec des composés ferreux.

Des formes de fer simples ont été utilisées pour ces essais. Il s'agit de solutions de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ en milieu sulfurique (H_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), à trois concentrations différentes : $4,3 \cdot 10^{-3}$; $1,10 \cdot 10^{-3}$ et $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, soient respectivement $1,07$; $0,275$ et $0,215 \text{ mmol (1/2 Fe}^{2+})$ dans 125 cm^3 .

Les ions K^+ et NO_3^- chargeant initialement et respectivement les membranes 2/3 C et 3/4 A et les ions SO_4^{2-} et Fe^{2+} introduits dans le compartiment C3 migrent vers C2 (K^+ et Fe^{2+}) et vers C4 (NO_3^- et SO_4^{2-}) ; pendant la séparation, on dose simultanément leurs concentrations sur des prélèvements effectués dans les compartiments C2, C3 et C4. La mesure périodique de l'intensité du courant permet de calculer la quantité de courant ayant traversé le circuit lors de chacun de ces prélèvements. En fin de manipulation, la désorption des ions retenus par les membranes est provoquée par immersion dans de l'acide sulfurique : H_2SO_4 $0,5 \text{ N}$ pour les membranes anioniques et H_2SO_4 1 N pour les membranes cationiques (pendant 16 heures puis 16 ou 24 heures dans une solution d'acide renouvelée).

Évolution de la répartition du fer ferreux dans le dispositif

En fin de manipulation le fer introduit dans le compartiment C3 se retrouve dans le compartiment C2 et la membrane 2/3 C, sans qu'aucun précipité n'ait gêné la séparation des ions de la solution de sulfate. La figure 4 représente la répartition du fer dans le dispositif en début et en fin de manipulation pour les trois concentrations étudiées.

La différence observée entre les quantités initialement introduites d'une part, et celles dosées en fin de manipulation d'autre part dans les compartiments C2, C3 et la membrane 2/3 C, correspond à la quantité de fer retirée du dispositif lors des différents prélèvements effectués dans le compartiment C3 pendant la manipulation. Il est déduit de ces résultats, qu'en cours de séparation, le fer qui n'est

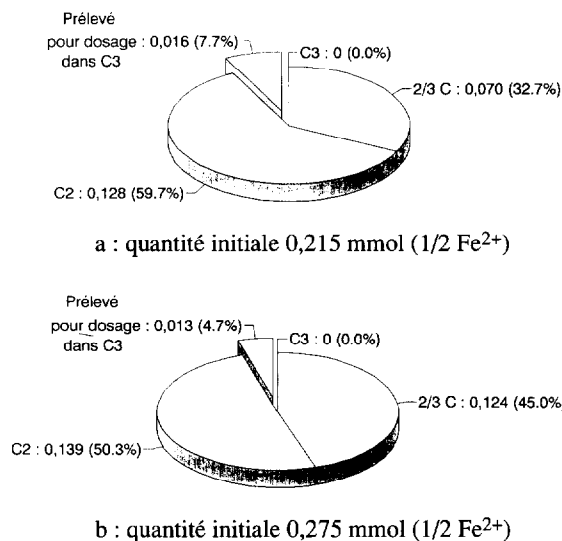


FIG. 4. – Bilan de la séparation du fer ferreux.
Partition results for three initial quantities.

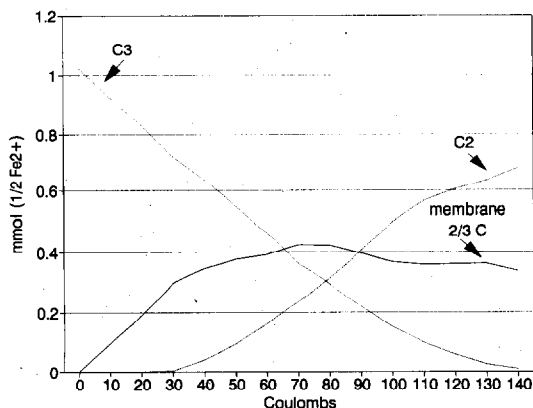
pas dans les compartiments C2 ou C3 est retenu dans la membrane 2/3 C. Il est donc possible de représenter sur un même graphique la répartition du fer dans le dispositif lors de cette séparation par électrodialyse, par les variations des quantités de fer dosées en C2 et C3 et celles calculées pour la membrane 2/3 C. La figure 5a représente cette répartition pour une quantité initiale de fer de 1,07 mmol (1/2 Fe²⁺).

Les dosages effectués montrent que :

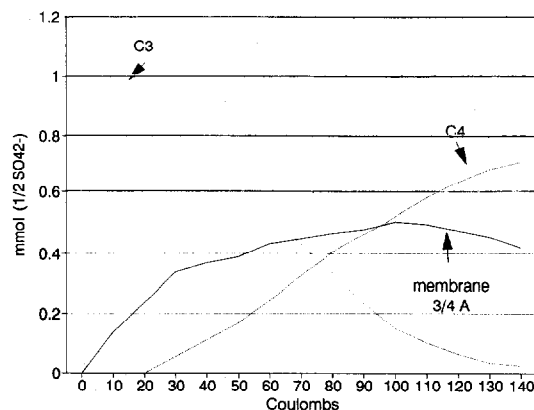
- dans le compartiment C3 la quantité de fer diminue progressivement pour tendre vers zéro. La disparition du fer dans C3 intervient après le passage de 140 Cb, soit après 3 heures de séparation ;

- dans la membrane 2/3 C la quantité de fer augmente dès la mise sous tension, passe par un maximum, pour 70 Cb, puis diminue avant de se stabiliser ;
- dans le compartiment C2 le fer n'apparaît qu'après le passage de 30 à 40 Cb dans le circuit, puis la quantité augmente progressivement pour se stabiliser si le système est maintenu sous tension suffisamment longtemps.

Pour des quantités de sulfate ferreux initialement introduites égales, l'évolution de la répartition des quantités de fer entre les différents compartiments est identique. La méthode est reproductible.



a : passage du fer dans le compartiment C2



b : passage des sulfates dans le compartiment C4

FIG. 5. – Évolution des concentrations dans le dispositif en fonction de la quantité de courant totale ayant traversé le circuit ; quantité initiale dans C3 : 1,07 mmol (1/2 Fe²⁺).

Strengths evolution in the device according to total amount carried though the circuit.

Pour des quantités initiales plus faibles de sulfate ferreux correspondant par exemple à 0,275 et 0,215 mmol ($1/2 \text{Fe}^{2+}$), la répartition du fer entre les compartiments C2, C3 et la membrane 2/3 C présente la même allure (la fin du tri intervient plus rapidement après 1 h 30 de manipulation, correspondant au passage de 70 Cb, et le maximum de fer (0,180 et 0,225 mmol) ($1/2 \text{Fe}^{2+}$) dans la membrane 2/3 C est obtenu après le passage de 50 Cb).

Évolution de la répartition des ions sulfate dans le dispositif

La figure 5b qui représente la répartition des quantités de sulfate présentes dans C3 et C4 en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit, pour une quantité initiale de sulfate de 1,03 mmol ($1/2 \text{SO}_4^{2-}$), montre que :

- dans le compartiment C3, la quantité de sulfate diminue progressivement pour tendre vers zéro ;
- dans le compartiment C4, le sulfate n'apparaît qu'après le passage de 30 à 40 Cb dans le circuit puis la quantité augmente progressivement pour se stabiliser si le système est maintenu sous tension suffisamment longtemps.

La comparaison des figures 5a et 5b montre que les quantités de fer dosées respectivement en C2 et C3, exprimées en mmol(+) et (-), correspondent, pour une quantité de courant donnée, à celles de sulfate dosées en C4 et C3. Il n'y a donc pas de passage de sulfate du compartiment C5 vers le compartiment C4. Ainsi le sens du champ électrique appliqué et la présence de la membrane cationique 4/5 C (fig. 3a) ont assuré une isolation efficace entre ces compartiments. Il est donc possible de considérer que les ions sulfate introduits en C3 qui ne sont pas dans le compartiment C4 sont retenus par la membrane 3/4 A ; d'où le calcul des quantités de sulfate retenues par cette membrane pendant la séparation et la représentation qui en est faite sur la figure 5b.

Les ions contenus dans la solution initialement introduite dans le compartiment central se redistribuent donc au cours de la séparation par électrodialyse entre les compartiments C2, C4 et les membranes 2/3 C et 3/4 A.

Il n'a pas été possible d'effectuer, comme pour le fer, un bilan des ions sulfate en fin de manipulation : en effet, des ions sulfate sont introduits ini-

tialement dans les compartiments C1 et C5 et les membranes sont mises à désorber dans H_2SO_4 à l'issue de la séparation.

Comportement des membranes

Au cours de la séparation de solutions de FeSO_4 de différentes concentrations, le fonctionnement des membranes peut être suivi par l'étude de la désorption du potassium des membranes cationiques ou des nitrates des membranes anioniques.

La capacité d'échange de chaque membrane cationique utilisée dans le dispositif est de 1,4 mmol(+).

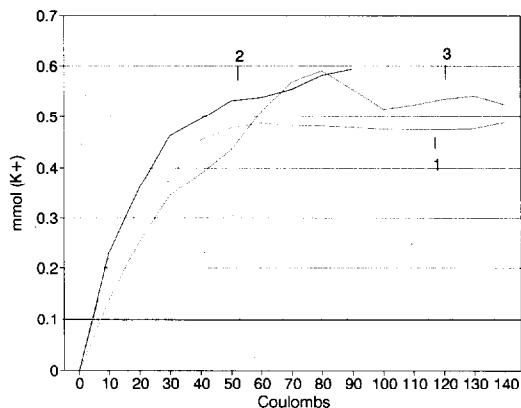
Pour le potassium la figure 6a montre que les variations des quantités de potassium dosées dans le compartiment C2, provenant de la désaturation de la membrane cationique 2/3 C, semblent indépendantes des quantités de fer introduites initialement dans C3. Par ailleurs les valeurs obtenues augmentent puis se stabilisent à un niveau représentant moins de la moitié des ions potassium chargeant initialement la membrane. Cette dernière remarque laisse supposer que tous les sites de la membrane ne sont pas accessibles aux ions la traversant au cours de la séparation.

La figure 6b représente l'évolution de la quantité de fer présente dans la membrane 2/3 C au cours de la séparation pour les trois quantités étudiées. La comparaison avec les variations des quantités de potassium dans le compartiment C2, provenant de la désorption de la membrane (fig. 6a), permet de constater que :

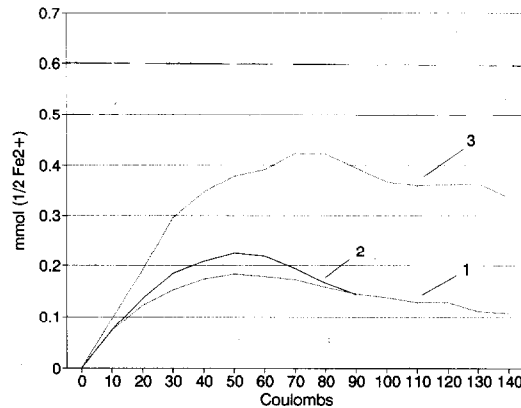
- si la quantité de fer introduite dans le compartiment C3 est proche de la capacité d'échange de la membrane, la rétention d'un équivalent de fer par la membrane se traduit pratiquement par la libération d'un équivalent de potassium dans le compartiment C2 selon le schéma proposé dans le paragraphe "Généralités sur l'électrodialyse" ;
- si la quantité de fer introduite dans le compartiment C3 est nettement plus faible que la capacité d'échange de la membrane, il n'y a plus équivalence entre la rétention de fer par la membrane et la libération de potassium par celle-ci ; il est vraisemblable que d'autres ions que les ions ferreux assurent le transport du courant et viennent occuper les sites libérés par le potassium. Ce sont sans doute pour une grande part des ions H^+ produits à l'anode et seuls capables, grâce à leur faible taille et à leur très grande mobilité, de traverser les

membranes anioniques ; d'où des risques de difficulté de maintien du pH dans l'ensemble du dispositif si les concentrations initiales de fer sont faibles.

Ces essais indiquent que la séparation des cations et des anions et leur transfert à travers les



a : du potassium extrait de la membrane 2/3 C (compartiment C2),



b : du fer retenu dans la membrane 2/3 C.

FIG. 6. – Évolution simultanée, en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit :
Simultaneous evolution according to current amount carried through the circuit.

APPLICATION À LA SÉPARATION DES DIFFÉRENTES FORMES DU FER FERREUX DANS UN SOL SUBISSANT UN EXCÈS D'EAU

Une partie plus ou moins importante du fer réduit dans les sols saturés d'eau passe de la phase solide dans la phase liquide. La solubilisation du fer réduit dépend de la durée de la saturation, de la forme des composés ferreux présents dans la phase liquide et des interactions existant à l'interface sol-solution (VIZIER, 1983, 1987).

Deux applications sont présentées : la première concerne la séparation d'éléments contenus dans une solution de sol, la seconde dans une suspension de sol ($1/10^6$) extraites d'une colonne de sol saturée d'eau.

Ces séparations sont réalisées en boîte à gants sous atmosphère d'azote, pour éviter tout risque de réoxydation du fer ferreux.

Séparation des éléments contenus dans la solution du sol

Une colonne de sol saturée d'eau pendant plusieurs semaines est introduite dans une boîte à gants et pla-

membranes 2/3 C et 3/4 A, vers les compartiments C2 et C4 s'effectuent même quand les quantités introduites dans le compartiment central sont nettement inférieures à la capacité d'échange des membranes, ce qui démontre la sensibilité de la méthode.

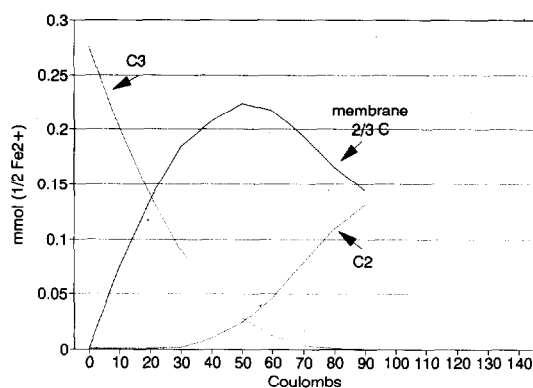
cée sous atmosphère d'azote. La solution du sol est recueillie par percolation au bas de la colonne (environ 125 cm^3), puis introduite dans le compartiment central du dispositif de séparation par électrodialyse.

La comparaison de l'évolution des quantités de fer ferreux dans les différents compartiments lors de l'étude d'une solution de sol (fig. 7b) et d'une solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de $0,275 \text{ mmol } (1/2 \text{ Fe}^{2+})$ (fig. 7a), montre que dans les deux cas, il faut que 35 à 40 Cb aient parcouru le circuit avant que n'apparaisse du fer dans le compartiment C2.

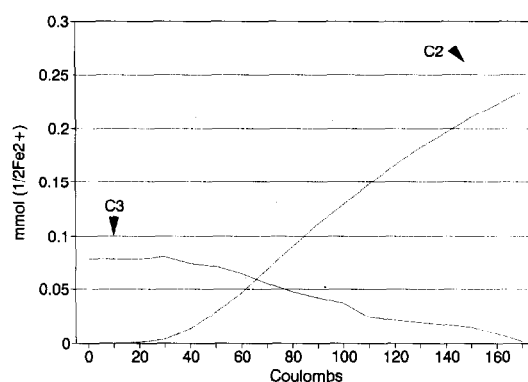
Par contre :

- la pente des courbes représentant les variations des quantités d'éléments présentes dans la membrane 2/3 C et dans les compartiments C2 et C3 est plus faible dans le cas de la solution du sol ;
- le maximum de sites de la membrane échangés en fer est plus faible dans le cas de la solution du sol.

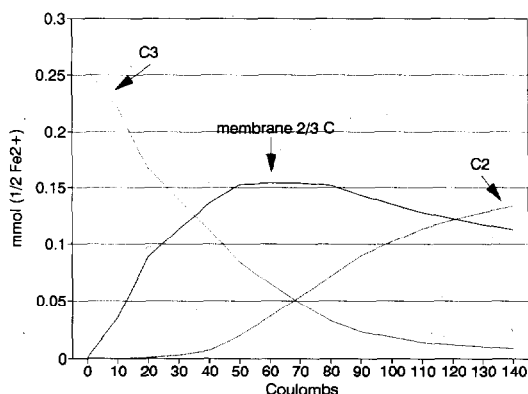
Cela montre que d'autres particules présentes dans la solution du sol participeraient aussi au transport du courant ; dans ce cas le nombre de transport du fer ferreux est plus faible, aussi bien dans les compartiments C2 et C3 que dans la membrane 2/3 C.



a : pour une solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ contenant 0,275 mmol ($1/2 \text{Fe}^{2+}$).



c : lors de l'étude d'une suspension de sol.



b : lors de l'étude d'une solution de sol.

FIG. 7. – Évolution des quantités de fer ferreux dans les différents compartiments.
Evolution of ferrous iron amount inside the divers compartments.

Contrairement à ce qui a pu être observé par certains auteurs (PAO *et al.*, 1978), on ne recueille pas de fer de charge globale négative.

Séparation des éléments contenus dans une suspension de sol

On procède dans des conditions opératoires analogues à celles de la séparation effectuée sur la seule solution du sol. La suspension de sol est obtenue par mélange d'environ 15 g de sol de la colonne avec la solution recueillie par percolation. Le rapport pondéral est d'environ 1/10 ; l'échantillon de sol prélevé au centre de la colonne est pesé en fin de manipulation après séchage à l'étuve à 105 °C.

Au cours de la séparation, les particules fines de sol (principalement les argiles chargées négativement) viennent adhérer à la membrane 3/4 A, malgré l'homogénéisation créée par le barreau aimanté. Cependant, le comportement des membranes est identique à celui observé pour des solutions seules.

Le transport du courant par les ions au travers de la cellule ne semble pas affecté par la présence de particules de sol dans le compartiment central.

La figure 7c représente les variations des quantités de fer ferreux dans le dispositif en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit.

La quantité de fer en solution au début de la manipulation est beaucoup plus faible que dans le cas de la solution du sol ; elle reste constante dans le compartiment C3 de 0 à 40 Cb, diminue rapidement de 40 à 110 Cb puis, plus lentement au-delà. L'apparition de fer dans le compartiment C2 se produit, comme pour la solution du sol seule, après que 30 Cb ont traversé le circuit. Par contre, l'augmentation des quantités de fer dans ce compartiment est plus rapide qu'avec la solution du sol seule et les valeurs obtenues, à quantité de courant égale, sont plus importantes ; 0,196 contre 0,134 mmol ($1/2 \text{Fe}^{2+}$) par exemple, après le passage de 140 Cb (fig. 7b et 7c).

Il semble qu'une partie du fer contenu initialement dans la solution du sol obtenue par percolation en boîte à gants se réadsorbe sur le sol lors de la mise en suspension. De 0 à 40 Cb, il y a équilibre entre la migration du fer dans le dispositif (en transit dans la membrane 2/3 C et commençant à apparaître dans le compartiment C2) et la désorption du fer retenu par le sol en suspension, d'où la constance des quantités de fer en solution dans le compartiment C3. Au-delà de 40 Cb, il apparaît que la vitesse de désorption du fer est inférieure à la vitesse de migration de cet élément dans le dispositif. Cela correspond sans doute à du fer plus fortement retenu par la phase solide. Enfin, les quantités beaucoup plus importantes recueillies dans le compartiment C2 en fin de manipulation indiquent que la séparation s'est effectuée sur les formes de fer restées en solution et celles de la solution du sol adsorbée par la phase solide lors de la préparation de la suspension, mais aussi sur des formes de fer retenues initialement par la phase solide. Cette cinétique de séparation des différentes formes du fer semble donc indicatrice des interactions existant à l'interface sol/solution et de la susceptibilité d'un sol à libérer des éléments dans la phase liquide.

CONCLUSION

Les manipulations préliminaires effectuées avec la cellule de séparation par électrodialyse ont montré :

- une non altération de la solution étudiée ;
- un tri effectif entre anions et cations ;
- une bonne reproductibilité de la cinétique de séparation pour les ions ferreux.

C'est une méthode sensible mais relativement difficile à mettre en œuvre. Elle est plus adaptée à des analyses de recherches qu'à des déterminations de séries.

Elle permet de suivre la cinétique de séparation d'un élément sensible aux conditions physico-chimiques du milieu, tel que le fer ferreux. L'allure de la séparation est indicatrice du comportement d'un sol pour libérer un élément sous l'effet d'un champ électrique. En modifiant la valeur de ce champ électrique, il est possible d'agir sur les forces de rétention avec lesquelles les ions sont retenus sur la phase solide et obtenir ainsi des séries d'informations sur la susceptibilité d'un sol à libérer des éléments dans la solution qui, dans les cas étudiés, le sature.

Manuscrit accepté par le Comité de rédaction le 28 juin 1992

ANNEXE

Matériel utilisé

Générateur CONSORT pour électrophorèse E 425 (20 à 200 V) max 200 mA.

Pompe MINIPULS HP4/4F, 4 canaux, débit réglable de 0,06 à 6 litre/heure/canal.

Il est important de choisir une pompe de bonne qualité afin que les vitesses des différentes voies soient rigoureusement égales. Un débit important est nécessaire, afin que les ions produits aux électrodes soient le plus rapidement possible évacués vers les réserves de 2 litres et ne participent pas au transport du courant dans des proportions trop importantes.

Enregistreur SPEEDOMAX (calibre 10 mV)

Agitateurs magnétiques : à vitesse fixe, non chauffants, leur largeur doit être légèrement inférieure à la largeur d'un compartiment.

Cellules de verre : elles sont fabriquées selon le schéma fourni (coût 200 FF/cellule soit 1 200 FF l'ensemble avec une réserve de chaque type de cellule : estimation 1988)

Bagues en polypropylène et systèmes de fixation de l'ensemble des compartiments : coût de l'ensemble 2 000 FF (estimation 1988).

Il est préférable de faire tout d'abord exécuter les cellules en verre.

Les bagues sont destinées :

- à supporter les membranes,
- à assurer l'étanchéité entre les cellules et l'extérieur.

Chaque bague a, de ce fait, une place bien particulière à l'intérieur de l'ensemble.

Les manchons en polypropylène et la visserie en Inox sont destinés à assurer la cohésion de l'ensemble.

Les membranes :

-IONAC Réf. MC 3470 pour les membranes échangeuses de cations,

-IONAC Réf. MA 3475 pour les membranes échangeuses d'anions.

Représentant en France : société Nicou, BP 11, 94240 L'Haÿ-les-roses. Tél. : 16 1 46 87 50 00

Les électrodes : elles sont en métal platiné. Leur forme est adaptée à la géométrie de la cellule. Elles sont maintenues en place par un bouchon qui doit permettre la fixation de l'électrode et le passage des tuyaux destinés à faire la liaison avec la réserve. Il faut isoler électriquement la partie qui émerge de la cellule et la vis de fixation par un manchon en caoutchouc.

Étanchéité entre deux compartiments : elle se fait en appliquant une mince couche de silicone sur la périphérie de chaque côté de la membrane (pâte à joint).

BIBLIOGRAPHIE

- BARNIER (H.), 1986. – *Electrodialyse. Bases théoriques, membranes utilisées, mise en oeuvre*. CEA Cadarache, SEDFMA/SEATN/86-176.
- CALLOT (G.), CHAMAYOU (H.), MAERTENS (C.), SALSAC (L.), 1982. – *Mieux comprendre les interactions sol-racine*. Éd. Inra, Paris - 325 pages : 52-68
- GRIMME (H.), 1969. – The use of rate equations for a quantitative description of K desorption from soils in an external electric field (EUF). *Z. Pflanzernachr. Bodenk.*, 142 : 57-68.
- MAUREL (A.), 1972. – Le dessalement de l'eau de mer par électrodialyse. *Techniques de l'Ingénieur, série Génie Chimique*, J.2850.
- MILAZZO (G.), 1969. – *Électrochimie. Bases théoriques. Applications analytiques. Électrochimie des colloïdes*. Tome 1. Éd. Dunod, Paris, 426 pages.
- MOHR (H.D.), 1985. – Extraction of heavy metals by EUF. *Plant and Soil*, 83 (1) : 65-76.
- NEMETH (K.), 1979. – The availability of nutrients in the soil as determined by electro-ultrafiltration (EUF). *Advances in Agronomy*, 31 : 155-186.
- NEMETH (K.), 1983. – Pflanzenverfügbare N-Fractionen im Boden und ihre Bedeutung für die N-Ernährung der Zuckerrübe. Symposium "Stickstoff und Zuckerrübe", Int. Institute für Zuckerrübenforschung, Brüssel.
- PAO (H.M.), LIU (C.K.), YU (T.J.), 1978 – Studies on oxidation - reduction processes in paddy soils. IX. The forms of water soluble ferrous iron. *Acta Pedol. Sinica*, 15, 2 : 181.
- SIMAN (G.), 1982. – Test of the electro ultrafiltration method's applicability in soil analysis. Reproducibility of the method. *Plant and Soil*, 64 : 35-41.
- VIZIER (J.F.), 1983. – *Étude des phénomènes d'hydromorphie dans les sols des régions tropicales à saisons contrastées. Dynamique du fer et différenciation des profils* (Thèse Doctorat d'État, Univ. de Dijon, 1982). Trav. et Doc. ORSTOM, n°165, 294 p.
- VIZIER (J.F.), 1987. – Analyse des mécanismes d'adsorption et de désorption du fer ferreux dans les milieux saturés d'eau. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. XXIII, 3 : 157-167.