

SEPARATION PAR ELECTRODIALYSE D'ELEMENTS CONTENUS DANS LA SOLUTION DU SOL

Application à la séparation des différentes formes du fer ferreux dans un sol subissant un excès d'eau

Sylvie DOULBEAU
Antenne ORSTOM - DPVE - CEN Cadarache - 13108 Saint Paul lez Durance

La disponibilité des éléments d'un sol pour les plantes, peut se déduire d'analyses faisant intervenir des réactifs chimiques qui extraient, par acidification ou complexation, ces éléments du sol. Cette démarche nécessite d'utiliser autant de réactifs chimiques que l'on souhaite extraire d'éléments.

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. Ce dispositif cependant ne convient pas pour certains éléments tels que 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 est adaptée à la séparation des éléments formant des produits insolubles aux pH extrêmes régnant au voisinage des électrodes. Cette cellule fonctionne suivant le principe de l'électrodialyse. Le dispositif 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 du fonctionnement du dispositif 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.

*travail réalisé dans le cadre du programme de recherche "caractérisation et fonctionnement des milieux saturés d'eau" dirigé par J.F. VISIER.

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 lors de l'étude de suspensions de sol de suivre la cinétique de désorption de ces éléments depuis la phase solide vers la phase liquide.

L'électro-ultrafiltration (EUF) permet de répondre à cette double exigence. Elle utilise la force exercée par un champ électrique pour séparer les éléments d'une solution 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, tel le fer ferreux, susceptibles de former des produits insolubles au pH basique existant au voisinage de la cathode.

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

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

1.1 - 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 évolués, 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 permettent désormais d'étudier la cinétique de désorption 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.

1.2 - 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 sol et solution du sol), qui est homogénéisé par agitation et éventuellement chauffé jusqu'à 80°C. Elle est séparée des cellules adjacentes B et C par des membranes asymétriques en triacétate de cellulose qui reposent sur des grilles de platine faisant office de cathode et d'anode.

Des constituants de l'échantillon mis dans la cellule centrale peuvent, en fonction du signe de leur charge, passer dans les compartiments B et C 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.

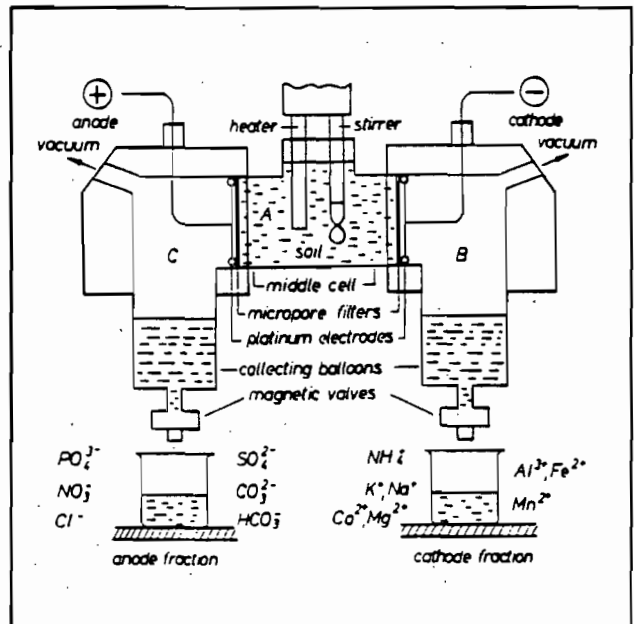


Figure 1 : Appareil EUF VOGEL 724 (d'après K. NEMETH, 1983)

Les dépressions $\Delta P_a \approx \Delta P_c$ 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 traverser la grille de platine faisant office de cathode.

2 - L'ELECTRODIALYSE

2.1 - 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 ($-\text{NR}_3^+$).

La capacité, que possède ce type de membrane de ne laisser pénétrer qu'un type d'ion est due à un équilibre appelé "équilibre de DONNAN" qui existe 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).

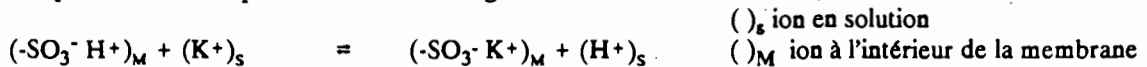
On appelle contre-ion ou ion compensateur l'ion de signe opposé à celui du groupement fonctionnel (par exemple H^+ ou Na^+ dans le cas d'une membrane cationique).

On appelle co-ion 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 :



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, seront plus importantes (BARNIER, 1986).

Comportement des membranes en présence d'un champ électrique.

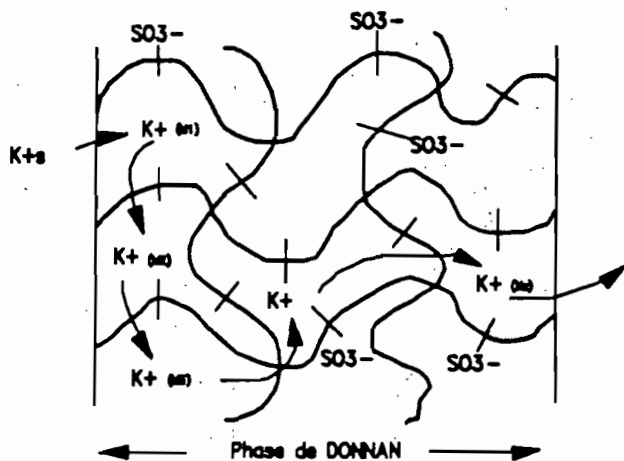


Figure 2 : Exemple de fonctionnement d'une membrane "cationique" chargée en K^+

Le nombre de transport t_i d'une espèce ionique i dans une solution d'électrolyte soumise à un champ électrique E est défini par la relation :

$$t_i = \frac{\mu_i C_i z_i}{\sum \mu_i C_i z_i} \quad (1)$$

z_i valence de l'ion i
 C_i concentration en solution
 μ_i mobilité électrique de l'ion i

Il traduit la proportion du courant transportée par chaque type d'ion et dépend de la nature et de la concentration des autres ions présents dans la solution. A 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 (figure 2).

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 (figure 3) (MAUREL, 1972).

Un bilan (figure 3) effectué sur les flux de matière au niveau de cette interface (BARNIER, 1986), permet d'établir la relation suivante :

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

- j densité de courant imposée (A.m⁻²)
- C_s concentration de l'ion K^+ en solution
- C_M concentration de l'ion K^+ à l'intérieur de la membrane
- $(t_{K^+})_s$ 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
- δ épaisseur de la couche limite
- D_{K^+} coefficient de diffusion de l'ion K^+
- F le Faraday = 96500 Cb.

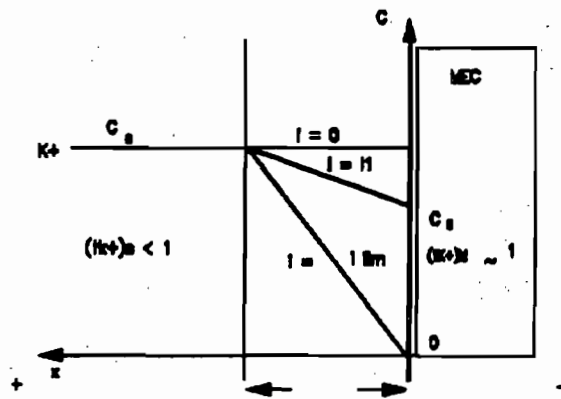


Figure 3 : Profil de concentration de l'ion K^+ à l'interface membrane-solution en présence d'un courant imposé

Lorsque la concentration au contact de la membrane tend vers zéro, la densité de courant tend vers une valeur maximale limite notée j_{lim} (figure 3). 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.

2.2 - 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 4.

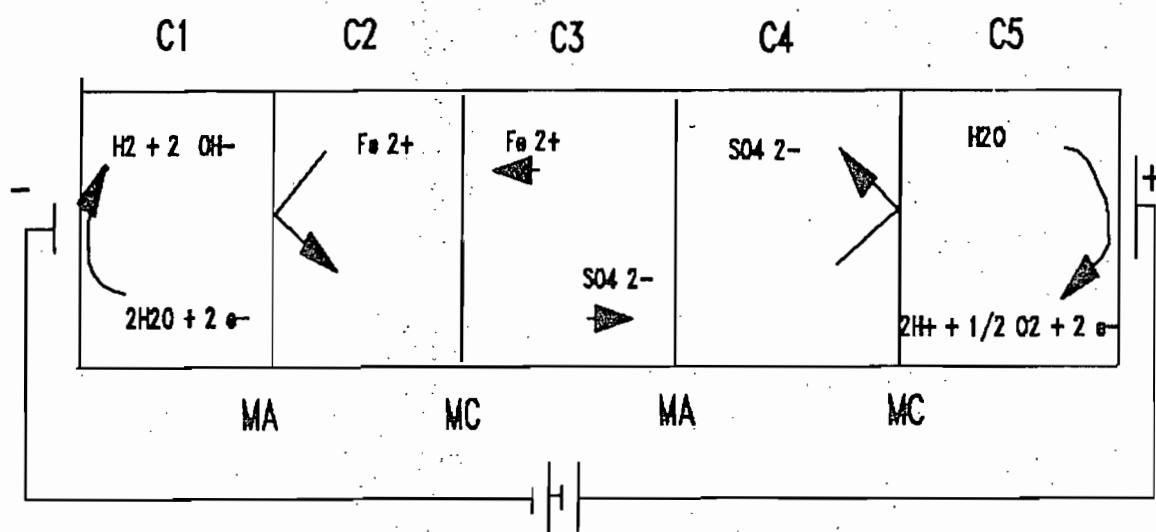


Figure 4 : Cellule d'électrodialyse (schéma de principe)

En dehors des compartiments en 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 (figure 5).

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 (figure 4) sont ensuite mises dans une solution de KNO_3 1M et respectivement saturées en K^+ et NO_3^- . Les membranes 1/2 A et 4/5 C (figure 4) sont placées dans une solution de $(NH_4)_2SO_4$ 1M et 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 $(NH_4)_2SO_4$ pendant deux heures, puis après un bref rinçage à l'eau distillée, à une deuxième immersion, pendant 16 heures, dans des solutions renouvelées.

Après un rapide rinçage, les membranes sont essuyées et mises en place dans les différents manchons d'assemblage (figure 5). 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.

L'assemblage des différents compartiments intervient juste avant la manipulation. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par un système de serrage (figure 5). Les solutions sont introduites le plus rapidement possible dans les différents compartiments et l'ensemble est mis sous tension (80V).

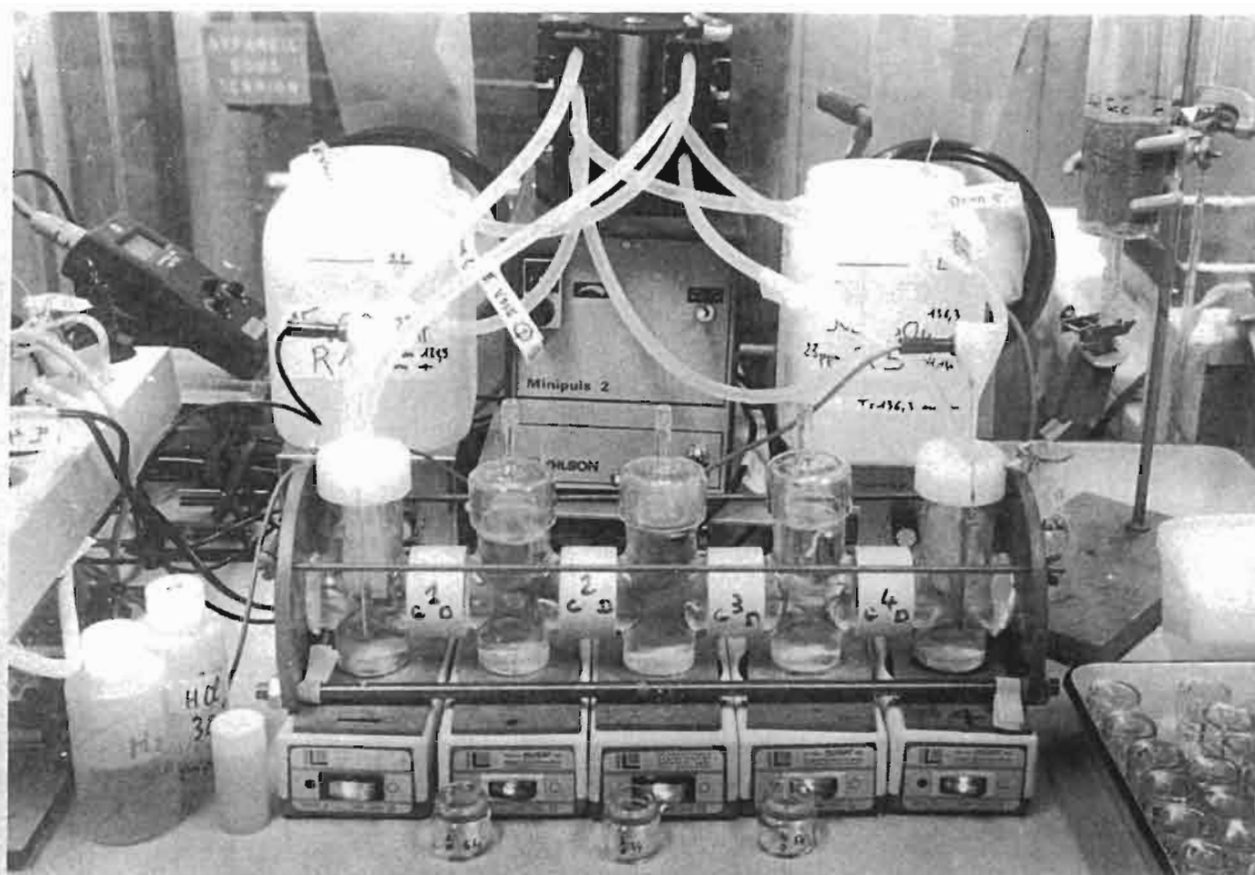


Figure 5 : Dispositif expérimental : cellule d'électrodialyse

Ce dispositif est destiné à préserver les solutions sur lesquelles s'effectue la séparation (compartiment C3) de toute modification importante des conditions physico-chimiques pouvant résulter de la production et d'une migration importante d'ions H^+ et OH^- formés aux électrodes. Pour ce faire, des solutions tampons sont introduites dans les compartiments 2 et 4 et on limite les conséquences de la formation d'ions H^+ et OH^- dans les compartiments C1 et C5 dans lesquels sont placés les électrodes, 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 2000 cm^3 à l'aide d'une pompe péristaltique.

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

compartiment C1 : solution de Na_2SO_4 , à 1 mé.l^{-1} ajustée à $pH = 2.7$ avec $H_2SO_4\ 1M$,
volume 125 cm^3 , + 2000 cm^3 (réserve)

compartiment C2 : tampon acide acétique-acétate d'ammonium 0.4 M , $pH = 4.6$, volume 135 cm^3 ,

compartiment C3 : solution à étudier, volume 125 cm^3 ,

compartiment C4 : tampon acide acétique-acétate d'ammonium 0.4 M , $pH = 4.6$, volume 135 cm^3 ,

compartiment C5 : solution de Na_2SO_4 , à 1 mé.l^{-1} ajustée à $pH = 11.3$ avec $NaOH\ 1M$,
volume 125 cm^3 , + 2000 cm^3 (réserve).

Les solutions sont homogénéisées dans chaque compartiment par agitation (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.

3.- FONCTIONNEMENT DU DISPOSITIF DE SEPARATION PAR ELECTRODIALYSE

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 simples de fer 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: $4,3 \cdot 10^{-3}$, $1,61 \cdot 10^{-3}$ et $8,6 \cdot 10^{-4}$ M.F.I, soient respectivement 1.03, 0.25 et 0.215 mé de Fe^{2+} .

Les concentrations en ions K^+ et NO_3^- chargeant respectivement les membranes 2/3 C et 3/4 A d'une part, les concentrations en ions SO_4^{2-} et Fe^{2+} introduits initialement dans le compartiment C3 d'autre part, sont déterminées sur des prélèvements effectués périodiquement dans les compartiments C2, C3 et C4 pendant la séparation. La mesure périodique de l'intensité du courant permet de calculer la quantité de courant ayant traversé de 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 0.5N pour les membranes anioniques et H_2SO_4 1N pour les membranes cationiques (pendant 16 heures puis 16 ou 24 heures dans une solution d'acide renouvelée).

3.1 - Evolution 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 6 représente la répartition du fer dans le dispositif en début et en fin de manipulation pour les trois concentrations étudiées.

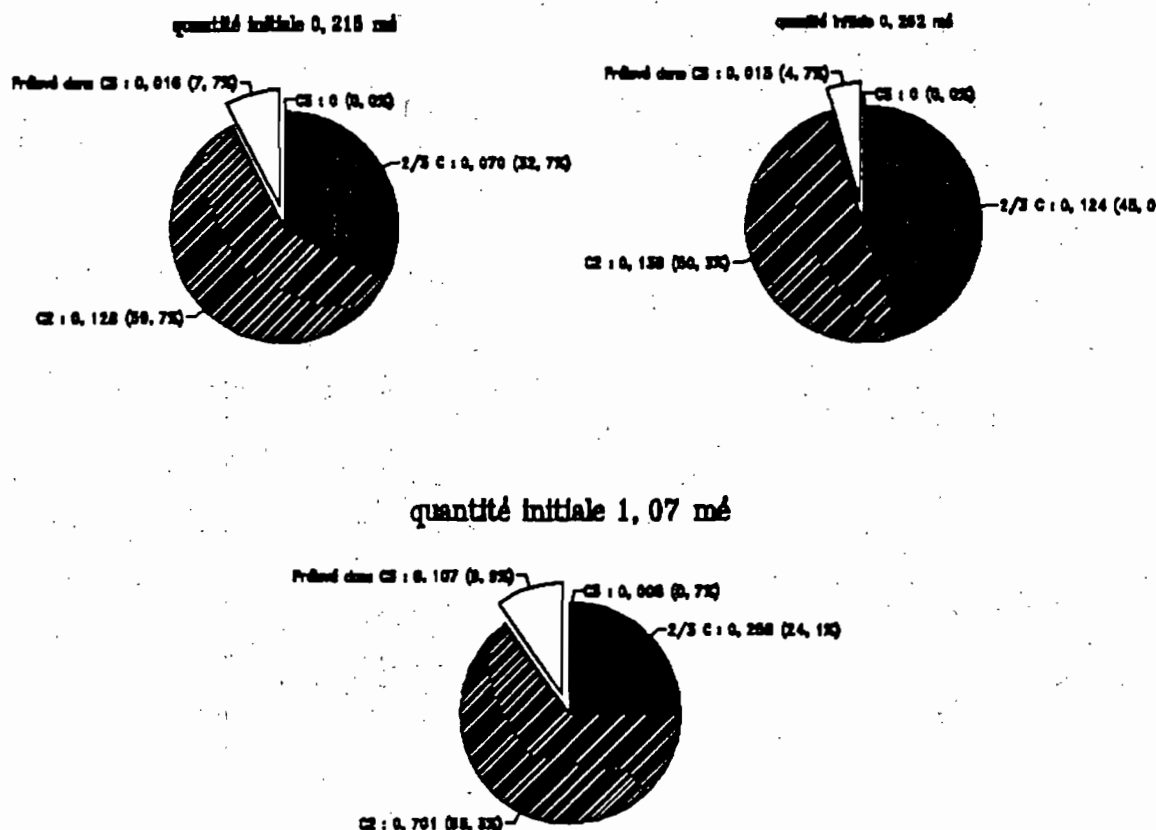


Figure 6 : Bilan de la séparation du fer ferreux

La différence observée entre les quantités initialement introduites d'une part, et 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 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 7 représente cette répartition pour une quantité initiale de fer introduite dans le compartiment de 1,03 mé.

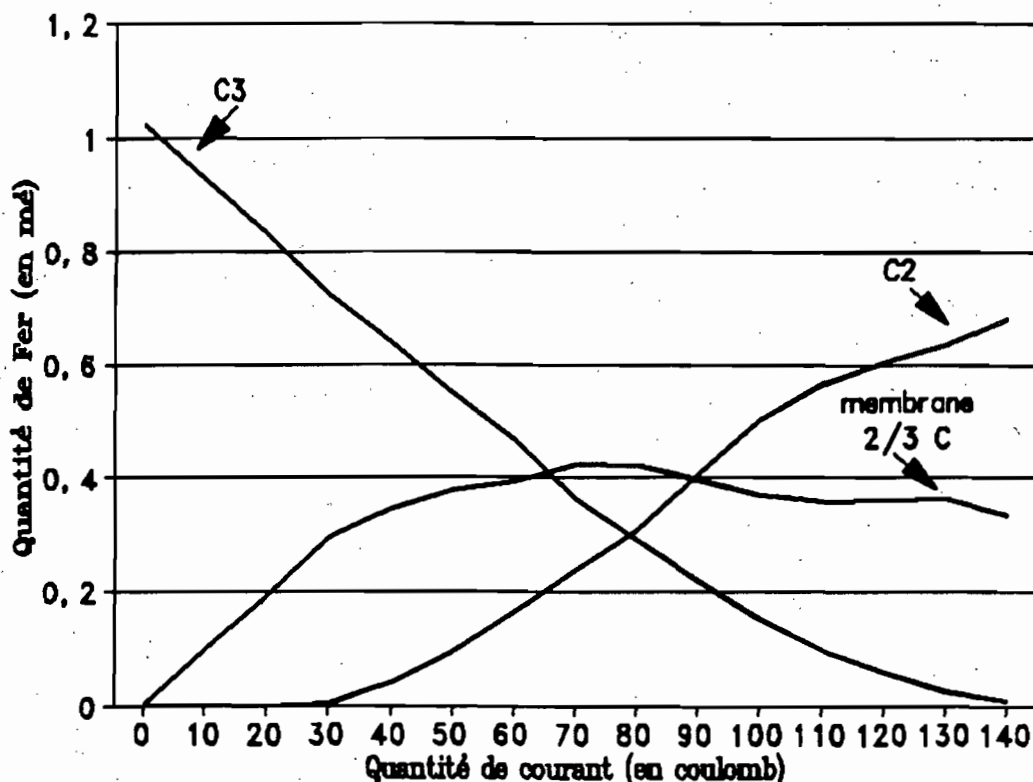


Figure 7 : Variation des quantités de fer dans les différents compartiments en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit (quantité initiale de fer dans le compartiment C3 : 1,03 mé)

Les dosages effectués montrent que :

- dans le compartiment C3 la quantité de fer diminue progressivement pour tendre vers zéro. La fin du tri (disparition du fer dans C3) intervient après le passage de 140 Cb, 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.

Pour des quantités initiales plus faibles de sulfate ferreux correspondant par exemple à 0,250 mé et 0,215 mé de Fe^{2+} , la répartition du fer entre les compartiments C2, C3 et la membrane 2/3 C présente la même allure. On note simplement que la fin du tri intervient plus rapidement (après 1h30 de manipulation, correspondant au passage de 70 coulombs) et que le maximum de fer dans la membrane 2/3 C est obtenu après le passage de 50 Cb.

3.2 - Evolution de la répartition des ions sulfate dans le dispositif

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 initialement dans les compartiments C1 et C5 et, à l'issue de la séparation, les membranes sont mises à désorber dans H_2SO_4 : il n'est donc pas possible de doser les ions sulfate restant fixés sur les membranes en fin de manipulation.

Les dosages effectués montrent 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 figure 8 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 mé.

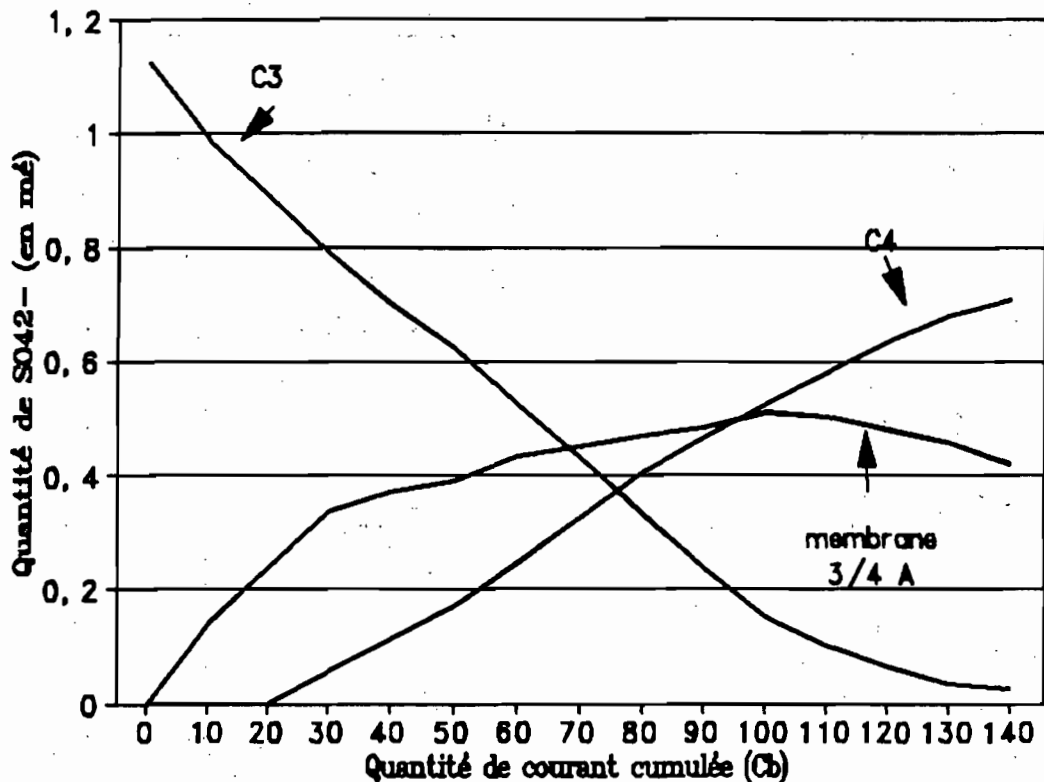


Figure 8 : Variation des quantités de sulfate dans les différents compartiments en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit (quantité initiale de sulfate 1.03 mé)

La comparaison des représentations faites sur les figures des figures 7 et 8 permet de constater qu'exprimées en milliéquivalents, les quantités de fer dosées respectivement en C2 et C3, correspondent à celles de sulfate dosées en C4 et C3, pour une quantité de courant donnée.

Ce résultat indique qu'il n'y a 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 (figure 4) réalisent une isolation efficace entre les compartiments C5 et C4. 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 8.

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.

3.3 - Comportement des membranes

Au cours de la séparation de solutions de FeSO_4 pour différentes quantités initiales introduites dans le compartiment C3, le fonctionnement des membranes est précisé par le suivi de la désorption du potassium ou des nitrates chargeant initialement les membranes cationiques ou anioniques.

La capacité d'échange de chaque membrane cationique utilisée dans le dispositif est de 1.4 mé.

Les variations des quantités de potassium dosées dans le compartiment C2, provenant de la désaturation de la membrane cationique 2/3 C sont représentées sur la figure 9. Les résultats indiquent que ces variations semblent indépendantes des quantités de fer introduites initialement dans le compartiment C3 et qu'au cours d'une manipulation 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.

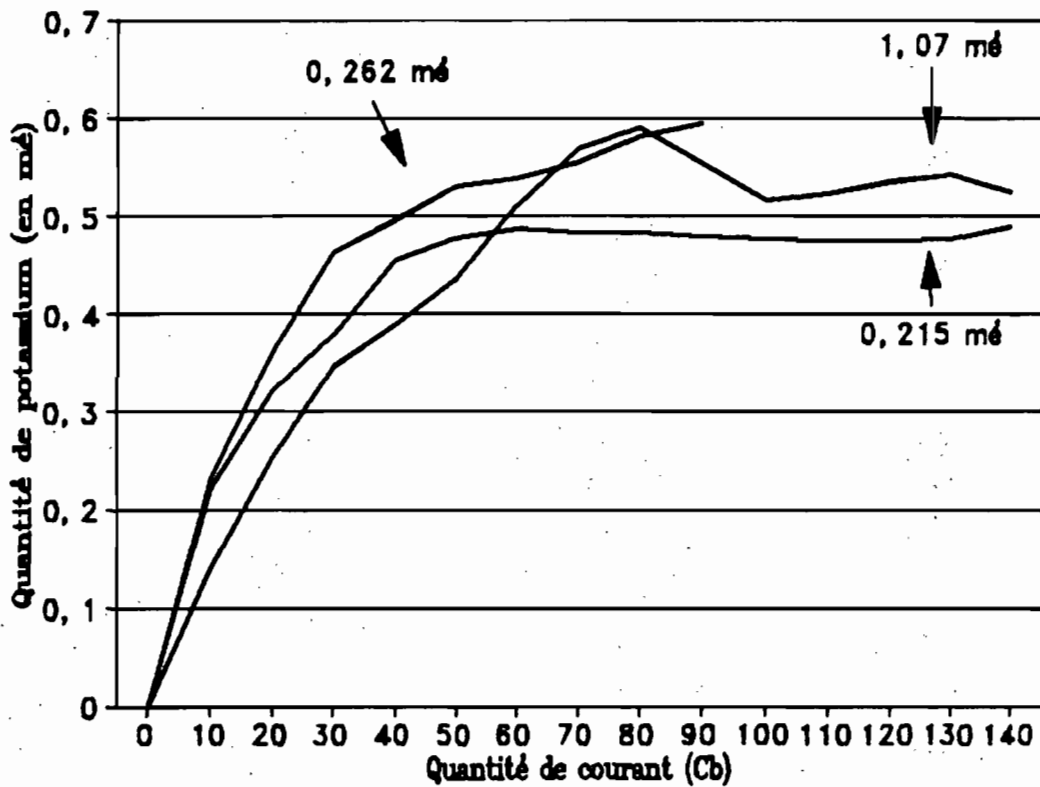


Figure 9 : Evolution de la quantité de potassium dans le compartiment C2 en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit pour différentes quantités initiales de fer

Si la membrane 2/3 C est initialement chargée avec des ions K^+ , et la membrane 3/4 A avec des ions NO_3^- l'étude associée : de l'évolution des quantités de potassium dans le compartiment C2, du nitrate dans le compartiment C4 et de l'évolution de la répartition des anions et des cations issus du compartiment central C3 permettent de préciser le comportement des membranes vis-à-vis des ions à séparer.

La figure 10 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.

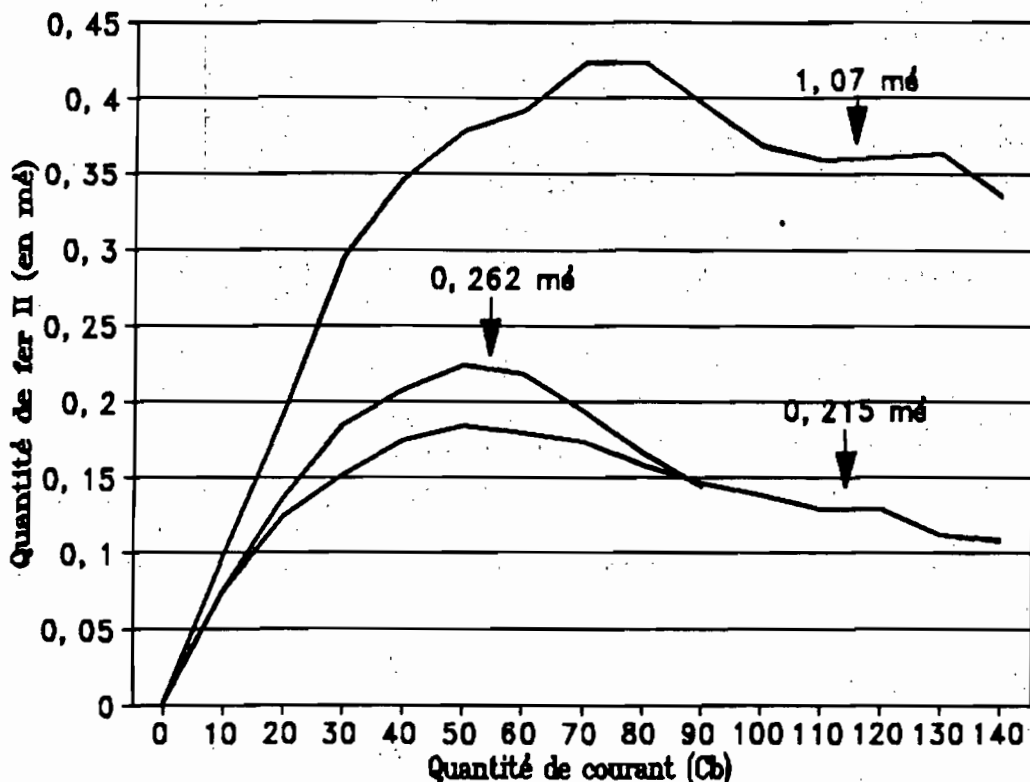


Figure 10 : Evolution des quantités de fer présentes dans la membrane 2/3 C en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit, pour différentes quantités de sulfate ferreux.

La comparaison des variations des quantités de potassium dans le compartiment C2, provenant de la désorption de la membrane en cet élément (figure 9), et des variations des quantités de fer retenues dans la membrane 2/3 C d'autre part (figure 10), 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 2.1,
- 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 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 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.

4 - APPLICATION A LA SEPARATION DES DIFFERENTES FORMES DU FER FERREUX DANS UN SOL SUBISSANT UN EXCES D'EAU

Une partie plus ou moins importante du fer réduit dans les sols saturés d'eau passe de la phase solide à la phase liquide. La solubilisation du fer réduit dépend de la forme des composés ferreux présents dans la phase liquide et des interactions existant à l'interface sol-solution dont dépend l'intensité des forces avec lesquelles les formes réduites sont retenues par la phase solide (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^{ème}) 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.

4.1 - 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 placée sous atmosphère d'azote. La solution du sol est recueillie par percolation au bas de la colonne (environ 125 cm³), puis introduite dans le compartiment central du dispositif de séparation par électrodialyse.

La figure 11 représente les variations des quantités de fer ferreux dans le dispositif en fonction de la quantité de courant ayant traversé le circuit.

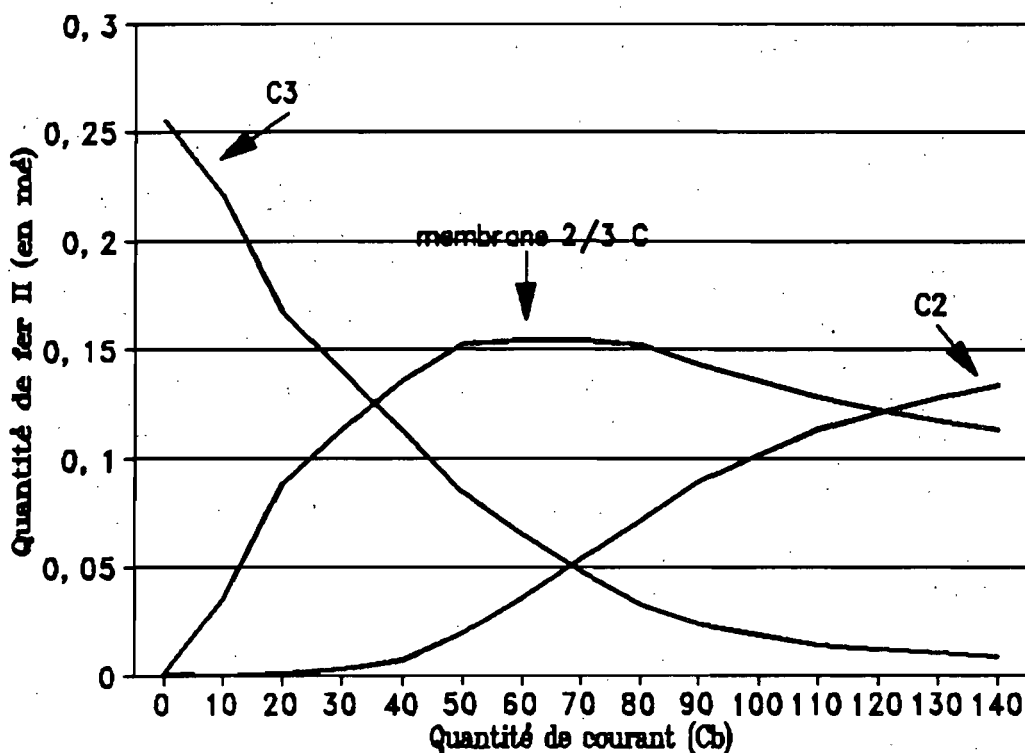


Figure 11 : Evolution des quantités de fer ferreux dans les différents compartiments lors de l'étude d'une solution de sol.

Ces variations sont comparées à celles obtenues pour une solution de sulfate contenant des quantités à peu près équivalentes de fer (figure 12)

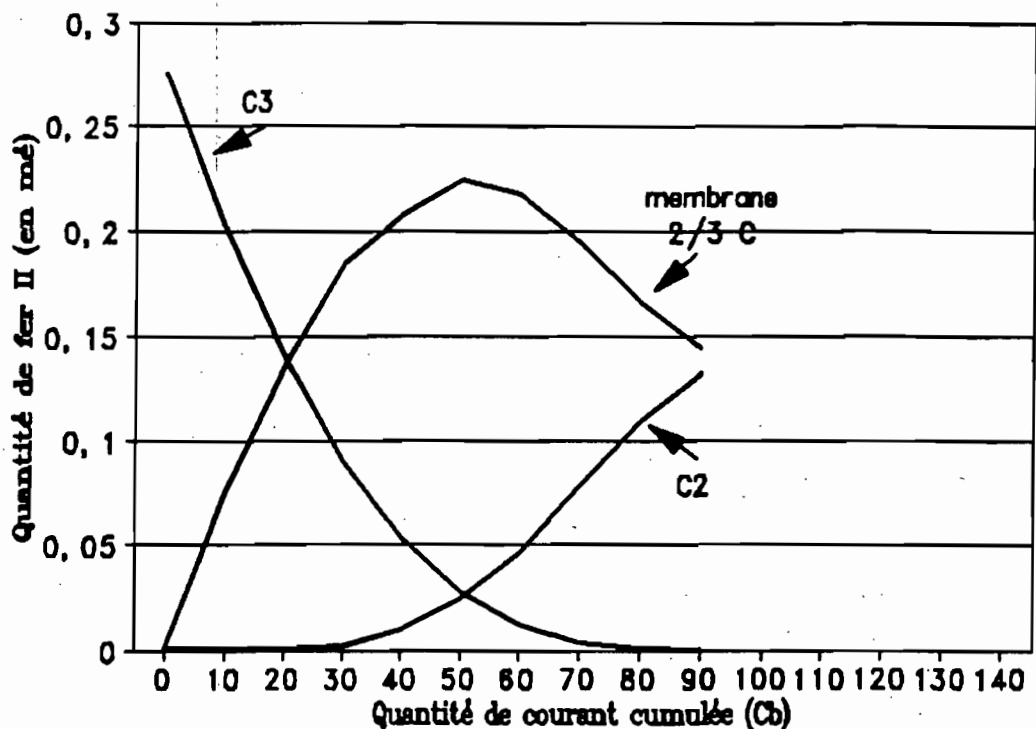


Figure 12 : Evolution de la quantité de fer ferreux dans les différents compartiments pour une solution de $FeSO_4,7H_2O$ de 0.262 mé

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 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 et le maximum de sites de la membrane échangé en fer est plus faible dans le cas de la solution du sol. Ces différences sont vraisemblablement attribuables au fait que d'autres particules présentes dans la solution du sol participent 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.

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

4.2 - Séparation des éléments contenus dans une suspension de sol

Dans des conditions comparables (sol, durée de saturation) à la séparation effectuée sur la solution du sol seule, la suspension de sol est obtenue par mélange de la solution recueillie par percolation à environ 15 g de sol de la colonne, toujours sous atmosphère d'azote. Le rapport pondéral est d'environ 1/10. L'échantillon de sol prélevé au centre de la colonne à l'aide d'une "cuillère" calibrée, est pesé en fin de manipulation après séchage à l'étuve à 105 °C.

La figure 13 représente les variations des quantités de fer ferreux dans le dispositif en fonction de la quantité de courant ayant traversé le dispositif.

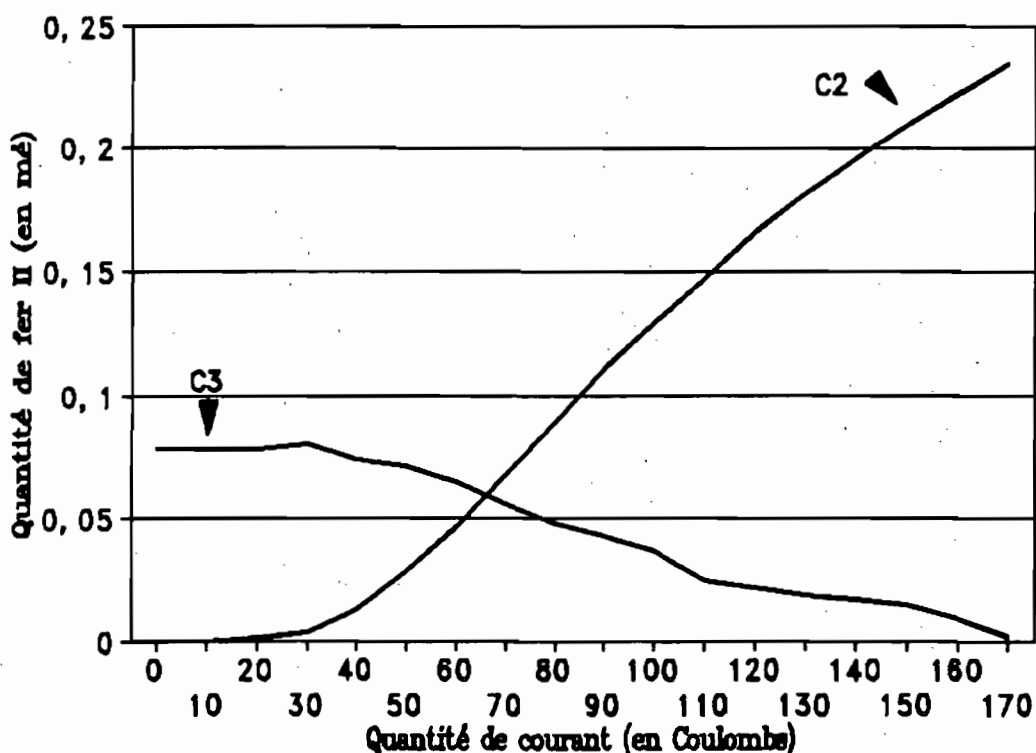


Figure 13 Cinétique de séparation du fer ferreux contenu dans une suspension de sol

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 n'est pas affecté par la présence de particules de sol dans le compartiment central.

La quantité de fer présente 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 aient traversés 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 beaucoup plus importantes (0,196 contre 0,134 mē de fer par exemple, après le passage de 140 Cb - figures 11 et 13).

Il semble qu'une partie du fer contenue initialement dans la solution du sol obtenue par percolation en boîte à gants se réadsorbe sur le sol mis en suspension. De 0 à 40 Cb il y a équilibre entre la migration du fer dans le dispositif (retenu par 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 (pour ce sol) 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 bonne reproductibilité de la cinétique de séparation pour les ions ferreux,
- un tri effectif entre anions et cations,
- une non altération de la solution étudiée.

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

Cette méthode 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 vis à vis d'un champ électrique pour libérer un élément. En modifiant la valeur du champ électrique appliqué, 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.

ANNEXES

MATERIEL UTILISE

- Générateur CONSORT pour électrophorèse E 425 (20 à 200 V) maximum 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 1200 FF l'ensemble avec une réserve de chaque type de cellule)

- Bagues en polypropylène et systèmes de fixation de l'ensemble des compartiments : coût de l'ensemble 2000 FF.

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 Référence MC 3470 pour les membranes échangeuses de cations,

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

Représentant en France : société NICOU BP N°11 94240 L'HAY 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.

- Etanchéité 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.- Electrolyse. 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. Ed. INRA - PARIS - 325 pages - pp. 52-68.

FLETT (D.S.), 1983. - Ion Exchange Membranes. Ed. JOHN WILLEY & SONS LIMITED - Baffins Lane, Chichester, West Sussex, England - 195 pages - pp. 31-38.

GRIMME (H.), 1969.- The use of rate equations for a quantitative description of K desorption from soils in an external electric field (EUF). *Z. Pflanzenernähr Bodenkd.*, 142 : 57-68.

MAUREL (A.), 1972.- Le dessalement de l'eau de mer par électrolyse. Techniques de l'Ingénieur, série Génie Chimique, J.2850.

MILAZZO (G.), 1969.- Electrochimie. Bases théoriques. Applications analytiques. Electrochimie des colloïdes. Tome 1. Ed. DUNOD - PARIS - 426 pages.

MOHR (H.D.), 1985.- Extraction of easily soluble fractions of Fe and other heavy metals from various substrates by electro-ultrafiltration (EUF) and their relation to the heavy-metal contents of plants. *Plant and Soil*, 83(1) : 65-76.

NAIR (P.K.R.) and GRIMME (H.), 1978. - Use of dilute boric acid for cation desorption from soils under an external electric field. *Soil Science and Plant Analysis*, 9(8) : 755-769.

NEMETH (K.), 1979.- The availability of nutrients in the soil as determined by electro-ultrafiltration (EUF). *Advances in Agronomy*, 31 : 155-186.

NEMETH (K.), 1982. - Electro-ultrafiltration of aqueous soil suspension with simultaneously varying temperature and voltage. *Plant and Soil*, 64 : 7-23.

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.

SHEEHAN (Mary P.), 1985. - Experiments on the reproductibility of results from EUF soil extracts with possible improvements resulting from these experiments. *Plant and Soil*, 83 : 85-92.

SIMAN (G.), 1982.- Test of the electro ultrafiltration method's applicability in soil analysis. Reproductibility of the method. *Plant and Soil*, 64 : 35-41.

SINCLAIR (H.), 1980. - Desorption of Cations from Scottish Soils by Electro-ultrafiltration. *J. Sci. Food Agric.*, 31 : 532-540.

VIZIER (J.F.), 1983. - Etude des phénomènes d'hydromorphie dans les sols des régions tropicales à saisons contrastées. Dynamique du fer et différenciation des profils. (Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de Dijon, 1982). *Trav et Doc. ORSTOM*, n° 165 : 294p.

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, n°3 : 157-167. (avec la collaboration technique de S. PIASCO-DOULBEAU).