

1

UN MODELE DE SIMULATION DES TITRATIONS D'ACIDITE  
EN SOLUTION AQUEUSE COMPLEXE

J.Y. LE BRUSQ

Pédologue - ORSTOM - BP 1386 - DAKAR (Sénégal)

R E S U M E

Un modèle permettant de simuler la titration de l'acidité d'une solution contenant les ions H, Na, K, Ca, Mg, FeII, FeIII, Al, Cl, SO<sub>4</sub>, OH, a été réalisé. Le pH initial de la solution et les concentrations totales sont introduits. Les quantités de soude nécessaires pour atteindre des pH donnés, les espèces présentes (40 ions simples et complexes), le degré de saturation vis-à-vis de certains minéraux (hydroxydes, sulfates simples et hydroxylés), les précipités obtenus sont calculés pas à pas. Les activités ioniques sont calculées selon la formule de DEBYE et HUCKEL étendue, les espèces simples et complexes selon leurs équilibres de dissociation et les bilans de masse.

Il est ainsi possible de comparer les courbes calculées d'après nos hypothèses sur les espèces ioniques en solution et sur les minéraux précipités (Al(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>) avec les courbes expérimentales. On peut montrer que pour certaines compositions (présence de sulfates), des sulfates hydroxylés d'Al ou Fe (Jurbanite, Alunite, Jarosite...) devraient précipiter avant les hydroxydes, lors de l'élévation du pH, ce qui ne s'observe pas lors d'une titration rapide à cause de la cinétique des réactions. Les paliers observés sur les courbes correspondent à la précipitation des hydroxydes, tandis que l'hydrolyse des ions Al ou Fe (formation de Al(OH)<sup>+</sup>, Fe(OH)<sup>+</sup>...) intervient peu dans l'allure des courbes de titration.

Le modèle permet de mieux comprendre certains processus géochimiques susceptibles de se produire pendant la récupération des sols sulfatés acides par amendement.

12 FEVR. 1990

ORSTOM Fonds Documentaire

N° : 27.475 ex 1

Cote : B

P 154

M

UN MODELE DE SIMULATION DE TITRATIONS DE  
SOLUTIONS ACIDES COMPLEXES, A 25°C

1 - INTRODUCTION :

On rencontre dans l'étude des sols sulfatés et parasulfatés acides des solutions acides (eaux de nappes, eaux intersticielles, extraits de sol) à force ionique souvent élevée, renfermant essentiellement(\*) les ions H, Na, K, Ca, Mg, Al, FeII, FeIII, Mn, Cl, SO<sub>4</sub>). La compréhension des mécanismes réglant la composition de ces solutions est importante tant pour les études géochimiques que pour une récupération agronomique de ces sols. Les amendements notamment, visent à élever le pH du sol afin d'éliminer les toxicités dues à Al et Fe.

On peut tenter de doser Al, FeIII, FeII et H<sup>+</sup>, par titration acide/base, cette méthode étant simple sur le plan instrumental. Ses bases théoriques, cependant ne sont pas claires dans le cas de solutions complexes. Aussi, avons-nous écrit un modèle de simulation numérique de titration de ces solutions, afin de mieux comprendre les aspects théoriques de ces différentes questions.

2 - LE MODELE DE SIMULATION

Le modèle est basé sur le calcul des différentes espèces ioniques simples (Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>...) et complexes (NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Al(OH)<sup>++</sup>...) présentes dans une solution de composition totale connue, et dont on fait varier le pH par pas fixes (0,05 unité ph). Ce calcul a été exposé par de nombreux auteurs (LE BRUSQ, 1982 pour une revue). Nous avons retenu 38 ions complexes (données thermodynamiques de FRITZ, 1981) en sus des ions simples cités plus haut. La quantité de soude à apporter pour passer d'un pas au suivant est cal-

---

(\*) Pour simplifier, les charges ioniques seront généralement omises.

culée par le bilan des espèces hydroxylées ( $\text{OH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2$ , etc...) et protonées ( $\text{H}$ ,  $\text{HSO}_4$ ). L'apport de  $\text{Na}$  est pris en compte pour le calcul de la force ionique. Les formes précipitées  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sont calculées facilement. Par exemple :  $(\text{Al}^{3+}) = K/(\text{OH}^-)^3$  où  $K$  = produit de solubilité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Le calcul de  $\text{Al}^{3+}$  donne ensuite facilement les ions complexes et hydroxylés ( $\text{AlSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2$ ...), d'où l'aluminium total dissout, puis la fraction précipitée par différence.

Nous avons retenu ici les produits de solubilité des hydroxydes amorphes, qui se forment lors de titrations rapides, à température ambiante. La solution consistant à calculer le pH après un ajout de soude donné, après essai, s'est révélée peu commode. ( $\text{H}^+$ ) présente des exposants élevés dans certaines formules (calcul de  $\text{Al}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  etc...), et les itérations nécessaires convergent très lentement. Le modèle a été écrit sur un APPLE IIe. Une contrainte du langage utilisé (BASIC APPLESOFT) est le nombre minimum utilisable ( $3 \cdot 10^{-38}$ ). Aussi, certains calculs doivent être disposés de façon particulière (éviter  $\text{mxmx M}$  où  $m$  très petit et  $M$  très grand, mais écrit  $\text{mxMxm}$ ). La vérification du programme est faite à partir des bilans pour chaque élément. Ces bilans bouclent mieux que  $10^{-9}$ , sauf pour  $\text{SO}_4$  ( $10^{-6}$ ). Avec les contraintes de bilan utilisées, une simulation de pH 2 à pH 11 dure deux à trois heures. Une version compilée du programme (compilateur Hayden) divise ce temps par deux.

### 3 - QUELQUES RESULTATS CONCERNANT LES TITRATIONS EXPERIMENTALES

Peut-on, à l'aide d'une titration acide/base, distinguer les différentes formes de l'acidité ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ) et les mesurer ?  
Beaucoup de travaux expérimentaux ont eu lieu en ce sens, notamment

pour le dosage de  $Al^{3+}$  (formes dissoutes et échangeables) (ROVILLER et al., 1979, FRINK et al., 1967, BLANCHET et al., 1960, YVAN, 1959). Les courbes expérimentales n'ont pas toujours été bien comprises sur le plan théorique. Voici quelques apports du modèle de simulation :

### 3.1. Solutions aluminiques

3.1.1. Soit une solution d'Aluminium ( $AlCl_3$ ) à 4 mē/l, dont le pH est ajusté à 2,5 par HCl.

La courbe de titration simulée (cf. Figure 1) présente une première inflexion pour 3,64 mē de soude ajoutés (pH 4,3) puis une seconde pour 7,45 mē de soude (pH 7). La première partie de la courbe correspond à la neutralisation de  $H^+$  initial et à un début d'hydrolyse de  $Al^{3+}$ . Ensuite, le palier vers pH 4,4 correspond à la précipitation de  $Al(OH)_3$  amorphe. Aussi, la valeur de  $7,45 - 3,64 = 3,8$ /mē est inférieure à l'aluminium total, tandis que la première inflexion correspond à une quantité de soude supérieure aux  $H^+$  initiaux. La distinction  $H^+ - Al^{3+}$  ne peut être faite exactement à partir de la courbe de titration, par suite de la formation à bas pH (2,5 - 4,3) de formes hydroxylées d'Al (Cf. figure 2). Ces conclusions justifient l'emploi de  $Na F$  pour précipiter Al sous forme de  $Na_3 Al F_6$  (GILLY, 1958), et permettre un dosage précis de  $Al^{3+}$  et  $H^+$  par double titration.

La dissolution de  $Al(OH)_3$  pour former  $Al(OH)_4^-$  apparaît à pH 9,5 mais ne donne pas une inflexion très nette de la courbe.

3.1.2. Soit la solution précédente, mais contenant 2 mē de  $SO_4$  au lieu d'être uniquement chlorurée.

L'ensemble de la courbe de titration est légèrement décalée à droite, car à pH 2,5, il existe une quantité notable de  $HSO_4^-$ . Ainsi, à même pH initial, une solution sulfatée présente une acidité totale titrable supérieure à une solution chlorurée.

On s'aperçoit ensuite que la solution atteint la saturation vis-à-vis de la jurbanite ( $Al(SO_4)OH, 5H_2O$ ) à pH 3,15, vis-à-vis de la basaluminite ( $Al_4(SO_4)(OH)_{10}, 5H_2O$ ) à pH 3,95, vis-à-vis de l'Alunite-Na ( $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) à pH 4, donc avant la saturation pour  $Al(OH)_3$ . Le modèle ne simulant pas la précipitation de ces minéraux (volontairement), ces sur-saturations ne modifient pas l'allure de la courbe de titration : inflexions pour 3,69 et 7,52 mé de soude ajoutés, d'où 3,83 mé d'Aluminium "apparent", au lieu des 4 mé réels. L'absence de palier de précipitation des sulfates hydroxylés d'aluminium, déterminée ici par le modèle mathématique, est conforme aux observations expérimentales. Cependant, lors des titrations expérimentales, des dérivées prolongées du pH sont observées sur certaines portions de la courbe.

Ces dérivées sont-elles liées à une cinétique lente de précipitation de ces minéraux ? Ceux-ci ont en effet été observés expérimentalement après plusieurs mois de maturation (SINGH et al, 1969, 1970, ADAMS et al, 1970). Le modèle suggère donc ici une explication à des observations pratiques. Une expérimentation détaillée serait susceptible d'infirmer ou de confirmer ceci.

Etablissons ici cependant une limite aux tentatives de comparaison des courbes modélisées et expérimentales : le pH utilisé dans le modèle est une grandeur thermodynamique à définition conventionnelle, reposant notamment sur la définition des activités ioniques, non mesurables en soi (LE BRUSQ, 1982). Par contre, le pH mesuré dans une expérimentation a une définition opérationnelle, basée sur le pH de standard déterminé (BATES, 1972). En présence de potentiels de jonction liquide, la différence entre les deux peut être notable.

### 3.2. Solutions ferriques

3.2.1. Soit une solution de Fer ferrique ( $\text{FeCl}_3$ , 4 mē/l) ajustée à pH 2 par HCl.

La courbe de titration (Cf. figure 3) présente une première inflexion peu marquée après apport de 9,5 mē de soude (pH 2,8) et une seconde après apport de 14,66 mē de soude (pH 7). Comme dans le cas de l'aluminium, mais de façon plus prononcée, on ne peut distinguer une acidité due à  $\text{H}^+$  (9,5 mē ?) et une acidité liée à  $\text{Fe}^{3+}$  (5,16 mē ?). En réalité, même à pH 2, une fraction notable de  $\text{Fe}^{3+}$  est hydrolysée (Cf. figure 4) et les deux parties de la courbe de titration ne correspondent pas à la neutralisation de  $\text{H}^+$ , puis de  $\text{Fe}^{3+}$ . L'utilisation du Fluorure, pour précipiter  $\text{Fe}^{3+}$ , et distinguer ainsi  $\text{H}^+$ , devrait donc être soigneusement étudiée, ce qui n'a semble-t-il pas été le cas jusqu'à présent.

3.2.2. Remplaçons dans la solution précédente 2 mē de  $\text{Cl}^-$  par 2 mē de  $\text{SO}_4^{--}$ .

L'effet le plus marqué sur la courbe de titration est un décalage vers la droite, dû à l'acidité des ions  $\text{HSO}_4^-$ .

On constate également que la solution titrée devient sur-saturée pour la natro-jarosite dès pH 2,05, et le reste jusqu'à pH 5,85.

Expérimentalement, la précipitation de natro-jarosite n'a pas été observée pendant une titration rapide, mais on sait (IVARSON et al., 1979) que cette précipitation est lente plus encore que celle de la jarosite potassique, la plus fréquemment observée dans la nature.

### 3.3. Solution aluminique et ferrique

Nous avons simulé la titration d'une solution contenant 4 mē/l de  $\text{Fe}^{3+}$  et 4 mē/l d' $\text{Al}^{3+}$ , ajustée à pH 2 par HCl.

La courbe présente trois inflexions, pour 10,12 (pH 2,8), 15,06 (pH 4,3) et 18,9 mē (pH 7) et de soude ajoutées. On en déduirait la

présence initiale de 10,12 mē d'ions  $H^+$ , 4,94 mē d'ions ferriques et 3,84 mē d'ions aluminium, ce qui est inexact pour les raisons présentées plus haut. Il ne semble pas du moins que la présence simultanée de  $Fe^{3+}$  et  $Al^{3+}$  aggrave les incertitudes sur leurs dosages respectifs.

#### 3.4. Conclusions concernant les titrations

Il ne semble donc pas que la titration d'une solution complexe permette, notamment par l'étude de la courbe "dérivée" (points d'inflexions) de doser exactement les ions  $H^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  et probablement  $Fe^{2+}$ , en raison de l'hydrolyse progressive des cations métalliques. Une solution à ce problème consisterait à utiliser NaF pour bloquer l'Aluminium, ce qui a déjà été fait, et pour bloquer le fer ferrique ou ferreux, ce qui reste à étudier.

#### 4 - QUELQUES RESULTATS CONCERNANT LA GEOCHIMIE DES SOLUTIONS ACIDES COMPLEXES

L'importance des sulfates hydroxylés de Fer (Jarosite) et d'Aluminium (jurbanite, Basaluminite, Alunite) dans l'évolution chimique des solutions sulfatées, est apparue à l'étude des résultats de simulations. La précipitation de ces sulfates contribuerait à maintenir à un bas niveau la concentration en Al et  $Fe^{3+}$  de solutions même relativement acides : dans l'expérience décrite en 3.1.2., la jurbanite précipiterait à pH 3,15, en 3.2.2., la jarosite précipiterait à pH 2,05. Il sera évidemment nécessaire d'inclure la précipitation de ces minéraux dans un modèle plus complet, dont les résultats simuleront mieux les phénomènes observés en milieu naturel, mais moins bien les titrations de laboratoire. On trouvera alors probablement que la précipitation des sulfates hydroxylés tamponne, sur une partie de la courbe, le pH à des niveaux inférieurs à la précipitation des hydroxydes.

## 5 - INTERET DU MODELE POUR L'ETUDE DES AMENDEMENTS

La précipitation de Al et  $Fe^{3+}$  par les ions sulfates présente évidemment un intérêt agronomique, par la baisse de leur toxicité qu'elle implique. Ceci explique peut-être en partie l'effet très positif d'apport de gypse sur un sol sulfaté acide dessalé, puis mis en culture de riz. Cette expérience a été effectuée sur cases expérimentales à l'ORSTOM de Dakar. Le gypse, sel neutre, n'a en principe aucun effet sur le pH, sauf à pH très bas (formation de  $HSO_4^-$ ), mais pourrait par contre éliminer l'Aluminium et le fer ferrique par un double effet :

- échange, puis lixiviation de Al et Fe échangeable, grâce à  $Ca^{2+}$
- précipitation de sulfates hydroxylés de Al et Fe, grâce à  $SO_4^{--}$ .

## 6 - CONCLUSION : INTERET DU MODELE ET AMELIORATIONS POSSIBLES

Nous avons vu l'intérêt du modèle dans l'interprétation des courbes de titration et l'analyse des processus géochimiques. Une analyse plus approfondie cherchera à mieux mettre en évidence les différences entre une simulation, basée sur l'équilibre thermodynamique, et une titration réelle, où la cinétique des processus a un rôle très important. Ces différences permettront justement d'apprécier les effets cinétiques, les phases de la titration où ils interviennent et avec quelle amplitude. Il serait vain d'essayer de faire correspondre les courbes simulées et les courbes réelles en modifiant des paramètres d'équilibre (constantes de dissociation, coefficients d'activité), puisque justement l'équilibre n'est sans doute pas atteint en quelques heures ou quelques jours d'expérimentation. Les améliorations du modèle porteront donc sur la simulation des précipitations de sulfates hydroxylés, sur l'introduction des ions  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{--}$ , sur l'effet de la température sur les résultats, et ultérieurement sur l'introduction des réactions d'échange avec le complexe adsorbant des argiles.



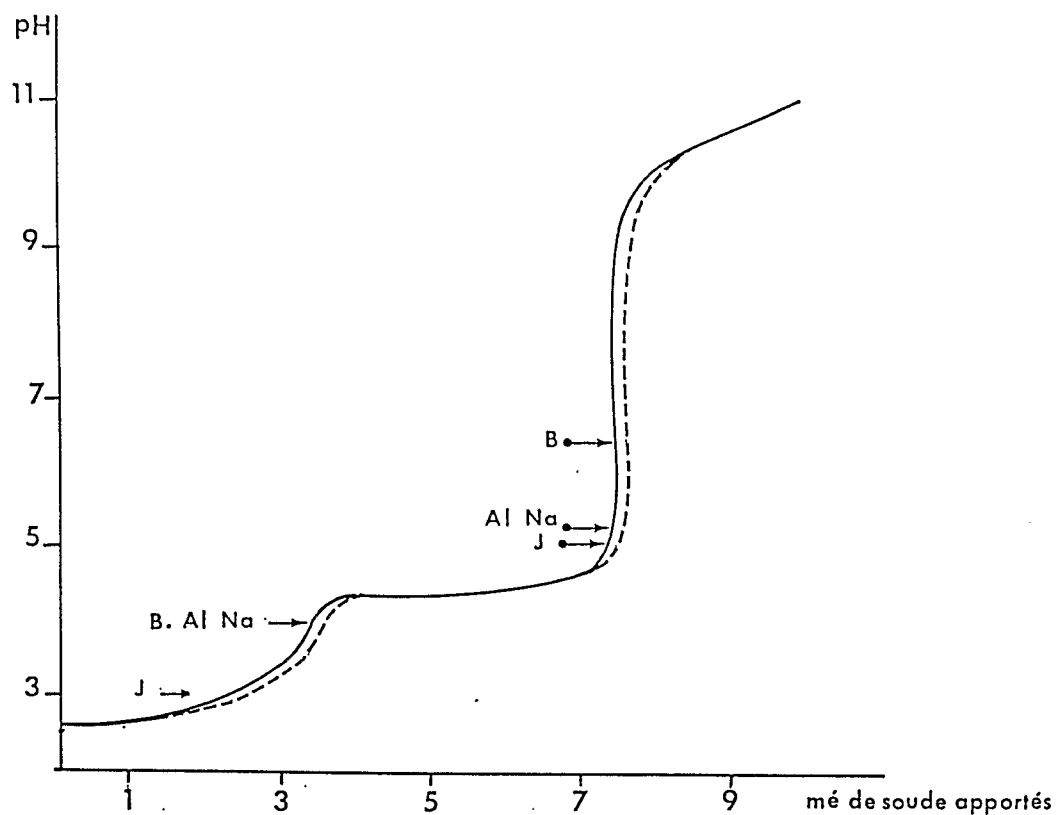


Fig. 1 — Titration simulée de 4 mé de  $\text{Al}^{3+}$  (4 mé/l) + HCl, par Na OH

—  $\text{Al} + \text{Cl}^-$       - - -  $\text{Al} + \text{Cl}^- + 2 \text{ mé } \text{SO}_4$  : pH initial : 2,5  
 J Jurbanite      Ba Basaluminite      Al Na Alunite sodique  
 → debut de la phase sur-saturée pour le mineral indiqué  
 → Fin de la phase sur saturée

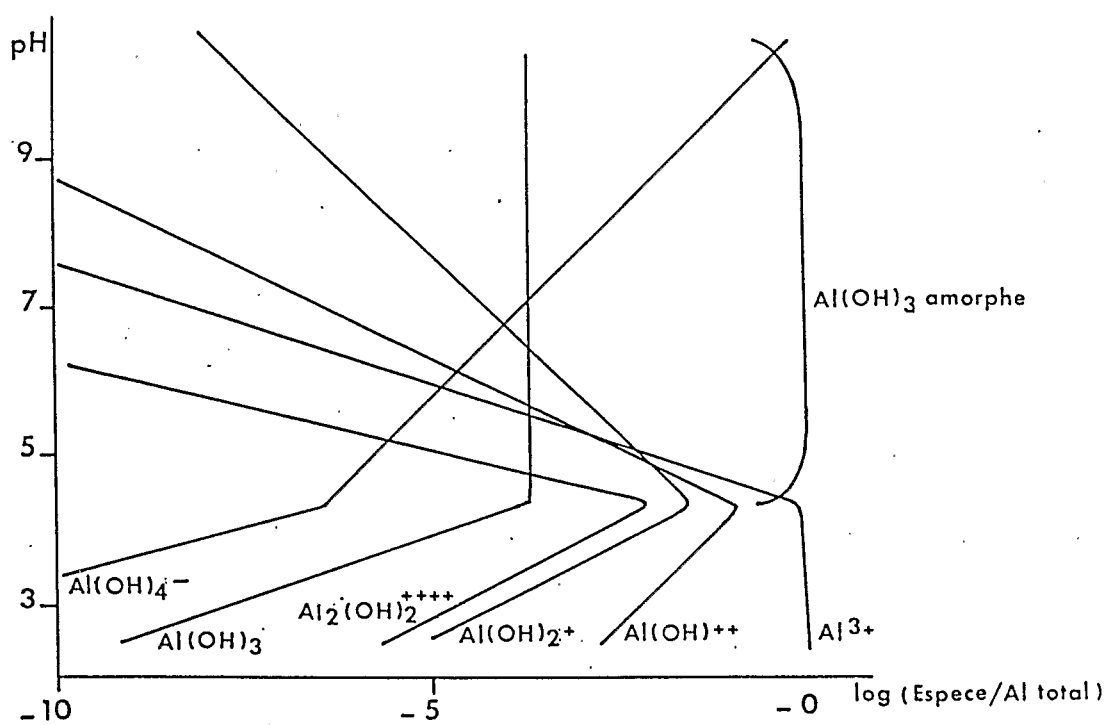


Fig. 2 — Rapport des différentes espèces à Al total (4 mé) durant la titration simulée de  $\text{Al Cl}_3$  (4 mé/l) + HCl pH initial : 2,5

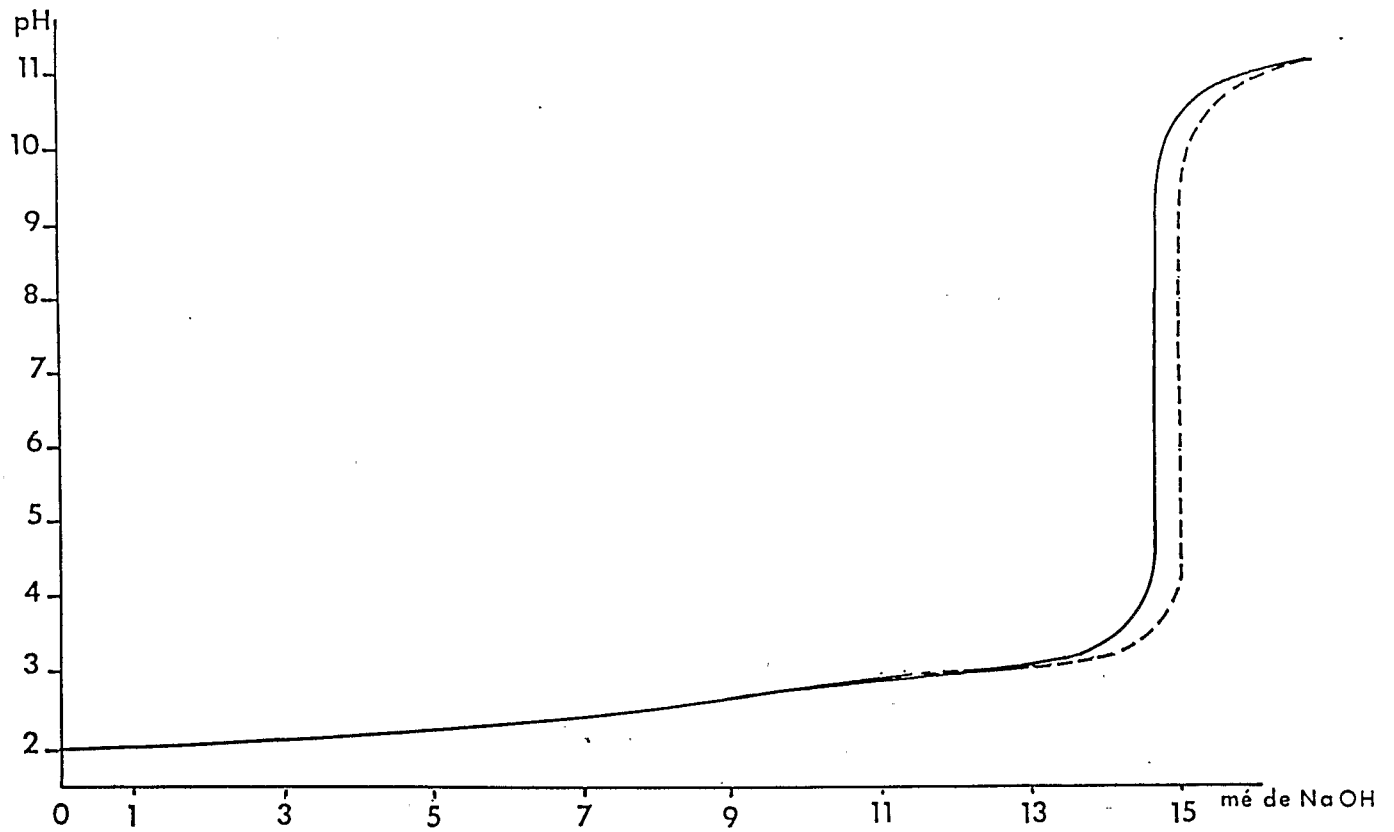


Fig. 3 — Titration simulée de 4 mé de  $\text{Fe}^{3+}$  (4 mé/l) + HCl par Na OH

—  $\text{Fe} + \text{Cl}^-$       - - -  $\text{Fe} + \text{Cl}^- + 2 \text{ mé } \text{SO}_4$  pH initial : 2

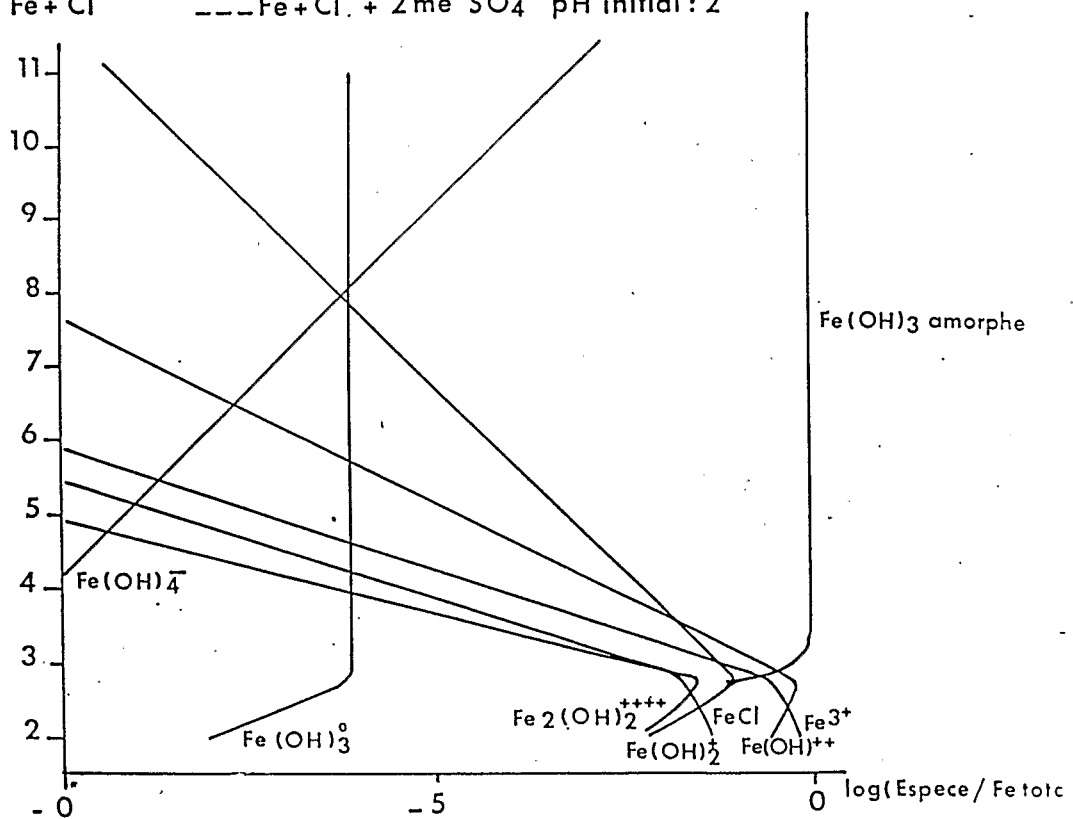


Fig. 4 — Rapport des différentes espèces à Fe total (4 mé) durant le titration simulée de  $\text{FeCl}_3$  (4 mé/l) + HCl pH initial : 2

## B I B L I O G R A P H I E

- ADAMS F., HAJEK B.F. - 1978 - effect of solution sulfate, hydroxyde and potassium concentration on the cristallization of alunite, basaluminite and gibbsite from dilute aluminium solutions. *Soil Science* 126 - p. 169-173.
- BATES R.G. - 1972 - *Determination of pH. Theory and practice* Wyley and sons.
- BLANCHET R., PERIGAUD S., CHAUMONT C., NADEAU J.C. - 1960 - Acidité d'échange et aluminium libre ou échangeable des sols. *Annales agronomiques VI* - p. 621-649.
- FRINK C.R., SAWHNEY B.L. - 1967 - Neutralisation of dilute aqueous aluminium salt solution. *Soil Science* - 103 - p. 144-148.
- FRITZ B. - 1981 - *Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques*. Thèse - Université de Strasbourg.
- GILLY G. - 1958 - Acidité et aluminium échangeable. *Annales Agronomiques, V, 1958* - p. 679-691.
- IVARSON K.C., ROSS G.J., MILES N.M. - 1979 - The microbiological formation of basic ferric sulfates : II cristallization in presence of potassium, ammonium and sodium salts. *Soil Sc. Soc. Am. J.* 43 - p. 908-912.
- LE BRUSQ J-Y. - 1982 - *Le concept d'activité ionique en solution aqueuse et ses applications à l'étude des sols salés. I - Calcul et mesure des coefficients d'activité*. ORSTOM/DAKAR - 38. p.
- ROUILLER J., PHILIPPY R., BARTOLI F., GUILLET B. - 1979 - Acidité dans les sols. *Titrations potentiométriques*. Note technique du Centre de Pédologie Biologique de Nancy N°26.
- SINGH S.S., BRYDON J.E. - 1969 - Solubility of basic alunium sulfates at equilibrium in solution and in the presence of montmorillonite - *Soil Science* - 107 - p. 12-16.
- SINGH S.S., BRYDON J.E. - 1970 - Activity of aluminium hydroxy-sulfate and the stability of hydroxy aluminium interlayers in montmorillonite. *Can. J. of Soil Science* 50 - p. 219-225.
- YVAN T. L. - 1959 - Determination of exchangeable hydrogen in soils by a titration method. *Soil Science* 88 - p. 164-167.