

Université Paris XII-Val de Marne

ENPC

Université Paris 7



# Module Physico-chimie

## Chap. 2.5. Équilibres de sorption

**D. Thévenot & B. Aumont**

[thevenot@cereve.enpc.fr](mailto:thevenot@cereve.enpc.fr)

[aumont@lisa.univ-paris12.fr](mailto:aumont@lisa.univ-paris12.fr)

Cereve



Centre d'Enseignement  
et de Recherche  
Eau Ville Environnement

Documents pédagogiques disponibles à :

<http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/enseignement.html>

# Chapitre 2. Equilibres : Plan

- 2.1. Acide - base
- 2.2. Dissolution des gaz: cas du CO<sub>2</sub>
- 2.3. Dissolution – précipitation
- 2.4. Complexation et chélation
- 2.5. Echange ionique et adsorption
- 2.6. Oxydo-réduction
- 2.7. Equilibres multiples
- 2.8. Conclusion

# Chapitre 2.5 Equilibres de sorption : Plan

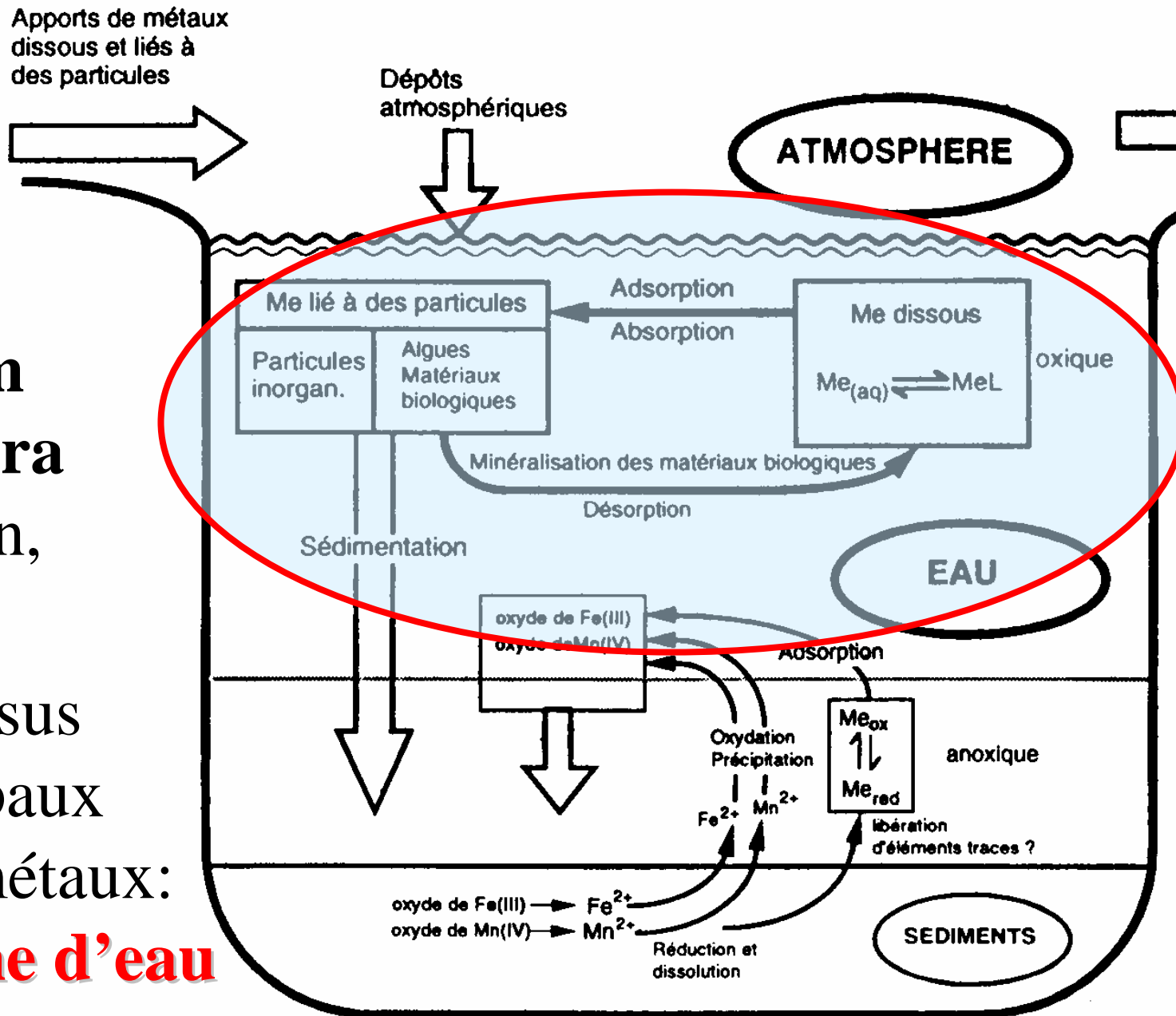
- 2.5.1. Introduction : définition
- 2.5.2. Mécanismes de sorption : effet du pH
- 2.5.3. Modèle de Langmuir
- 2.5.4. Modèle de Freundlich
- 2.5.5. Modèle du coefficient de distribution
- 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption
- 2.5.7. Conclusion

# 2.5.1. Echange ionique et adsorption : définitions



- **Interaction entre particules solides et solutés**
  - ⇒ Echange d'ions : cations ou anions
  - ⇒ Adsorption de solutés
  - ⇒ Regroupés sous le terme : **sorption**
- **Réactions essentielles pour comprendre les réactions**
  - ⇒ Entre particules en suspension et colonne d'eau
  - ⇒ Entre colonne d'eau et sédiments

- Sigg,  
Stumm  
& Behra  
Masson,  
1994
- Processus  
principaux  
pour métaux:  
**colonne d'eau**



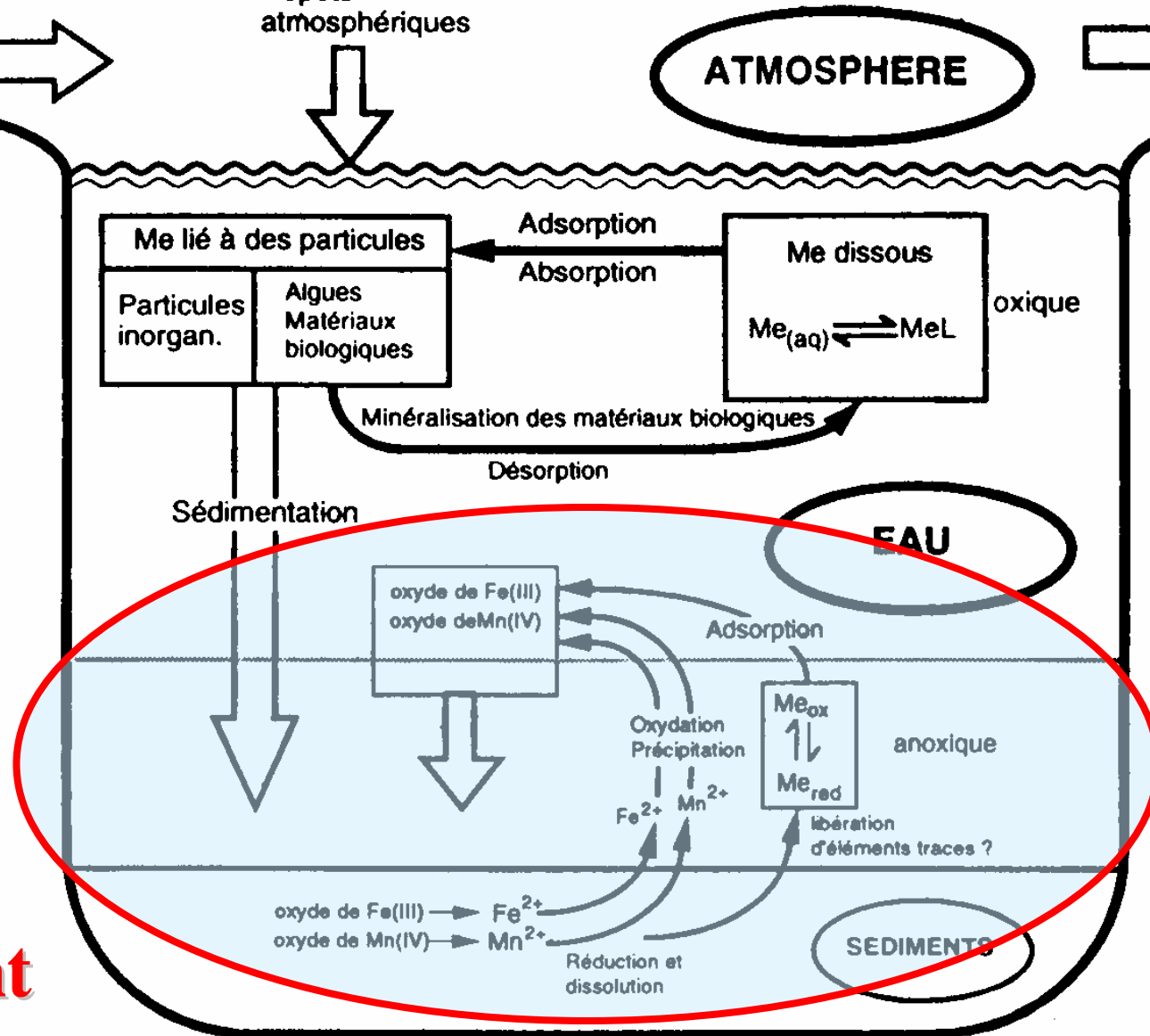
Apports de métaux  
dissous et liés à  
des particules

Dépôts  
atmosphériques

ATMOSPHERE

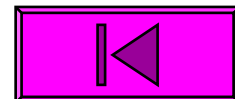
■ Sigg,  
Stumm  
& Behra  
Masson,  
1994

■ Processus  
principaux  
pour métaux:  
**interface  
eau-sédiment**



# 2.5.1. Echange ionique et adsorption : définitions

- Des questions ?



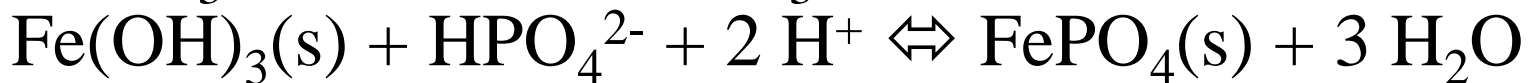
# 2.5.2. Mécanismes de sorption :

## Echange ionique

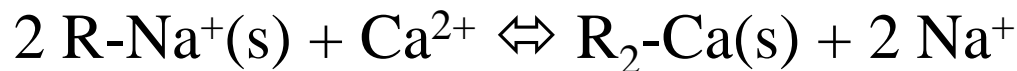
### ■ Echange d'ions

⇒ Remplacement d'un ion du solide par un ion de la solution

⇒ Exemples



⇒ Application: adoucisseurs d'eau dans machine à laver la vaisselle = remplacement de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Na}^+$



⇒ Généralisation à toute fixation sur solide: sorption



# 2.5.2. Mécanismes de sorption des éléments traces

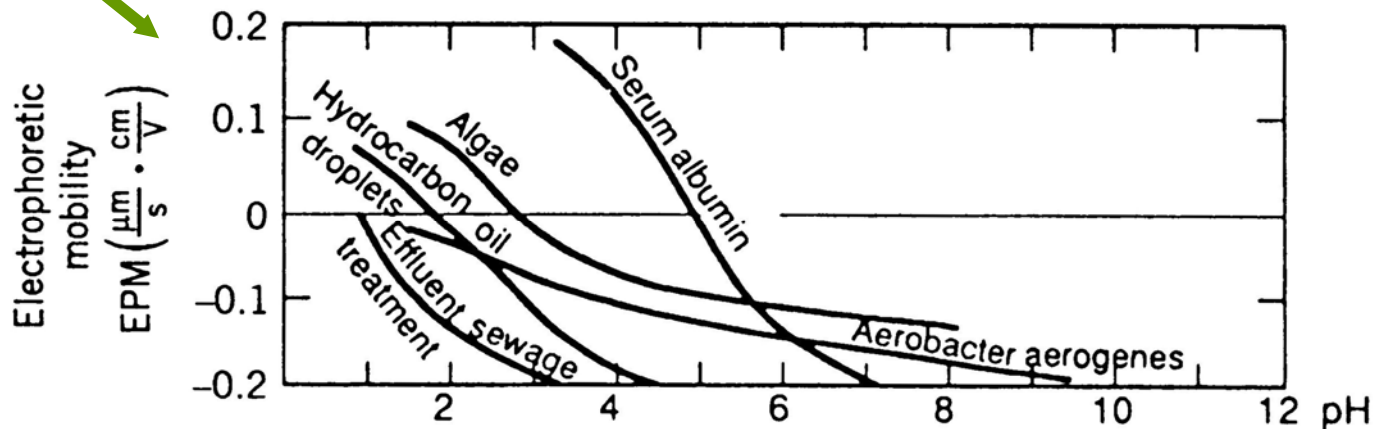
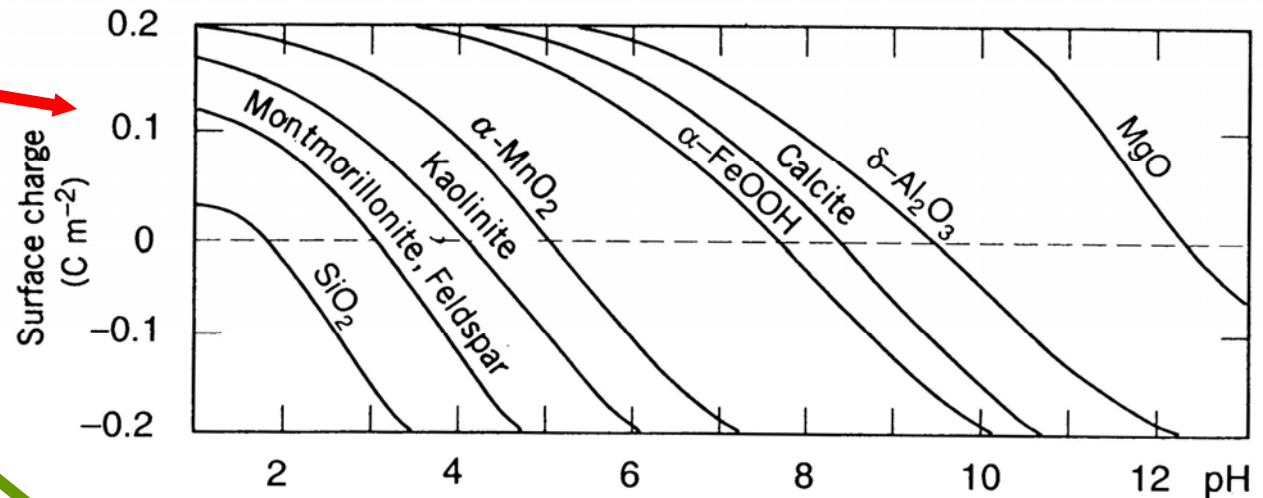
- **Sorption: réactions avec particules**
  - ⇒ Analogues à la complexation ou chélation en solution
- **Mécanismes de sorption sur solides**
  - ⇒ Charges de surface: dépendent du *pH* du milieu
  - ⇒ Oxy-hydroxydes métalliques: fonctions -OH ionisables ⇒  $-O^-$ ,  $-OH$ ,  $-OH_2^+$
  - ⇒ Fixation de cations ( $Cd^{++}$ ) sur fonctions anioniques  $-O^-$
  - ⇒ Fixation d'anions ( $AsO_4^-$ ) sur fonctions cationiques  $-OH_2^+$

# 2.5.2. Mécanismes de sorption : Charges de surface

## ■ Effet du pH sur charge de particules

⇒ Miné-  
rales

⇒ Orga-  
niques

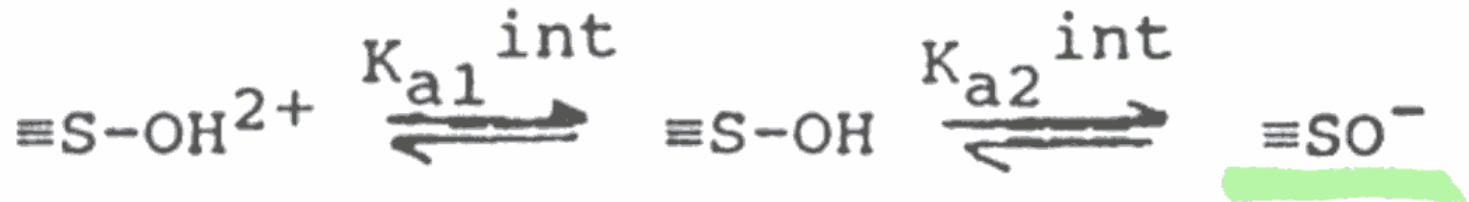


Stumm & Morgan,  
1996

## 2.5.2. Mécanismes de sorption : Charges de surface

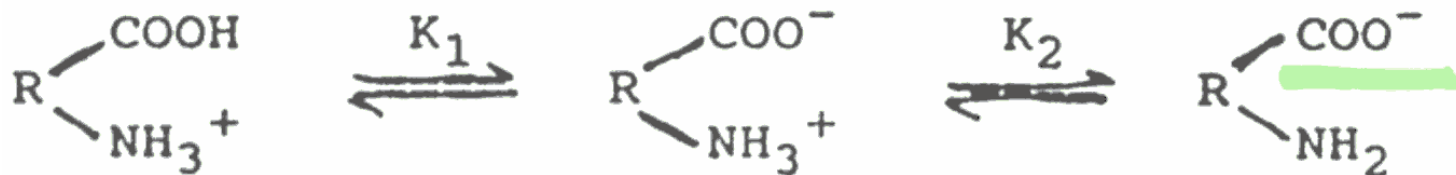
- **Oxy-hydroxydes métalliques: 2 pK<sub>a</sub>**

⇒ Fe(OH)<sub>3</sub> ou FeOOH, Al(OH)<sub>3</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



- **Surface organique: 2 pK<sub>a</sub>**

⇒ bactérie, algue, débris organique



# 2.5.2. Mécanismes de sorption : Charges de surface

## ■ Surface d'oxyde métallique

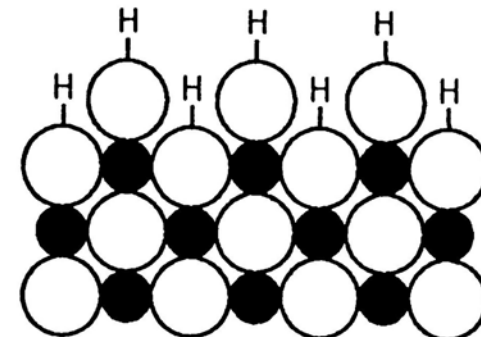
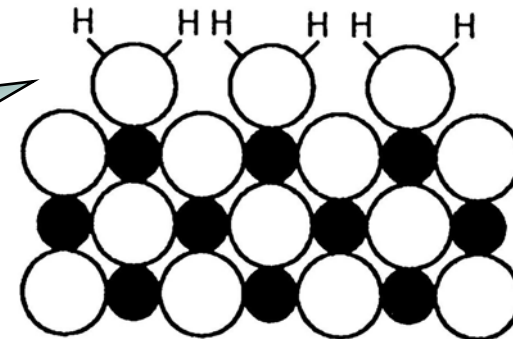
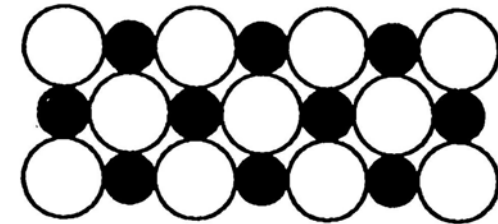
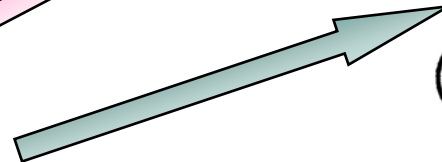
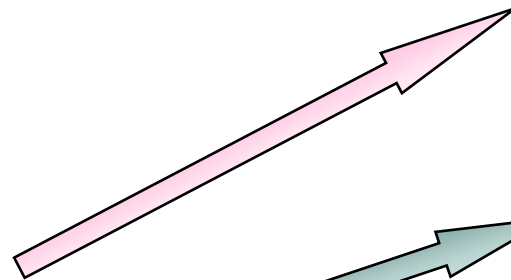
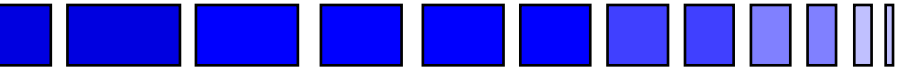
⇒ ● métal

⇒ ○ oxygène

⇒ Etat non ionisé

⇒ Solvataion du métal

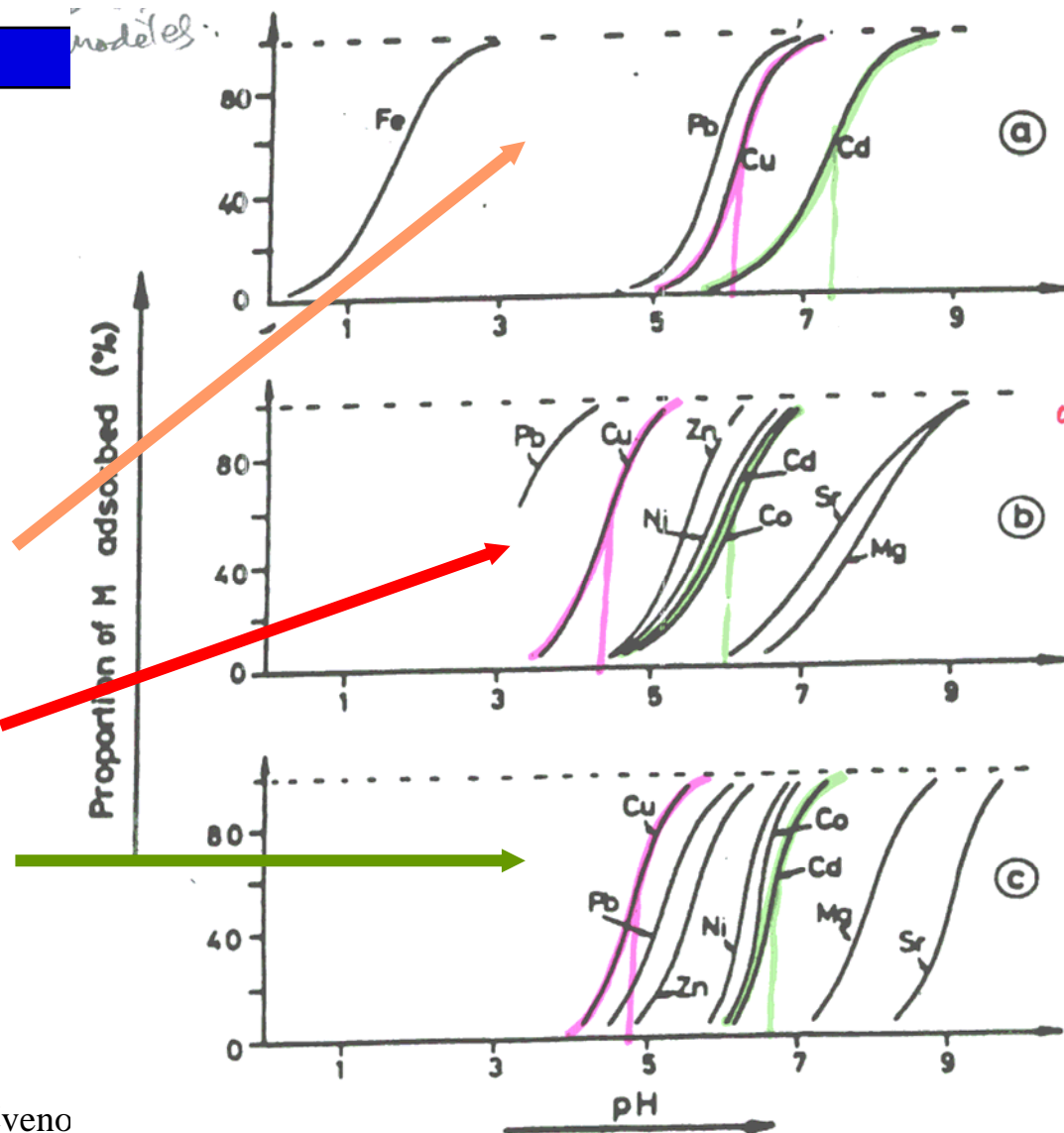
⇒ Perte de proton de l'eau de solvataion : chimie-sorption dissociative



Stumm & Morgan,  
1996

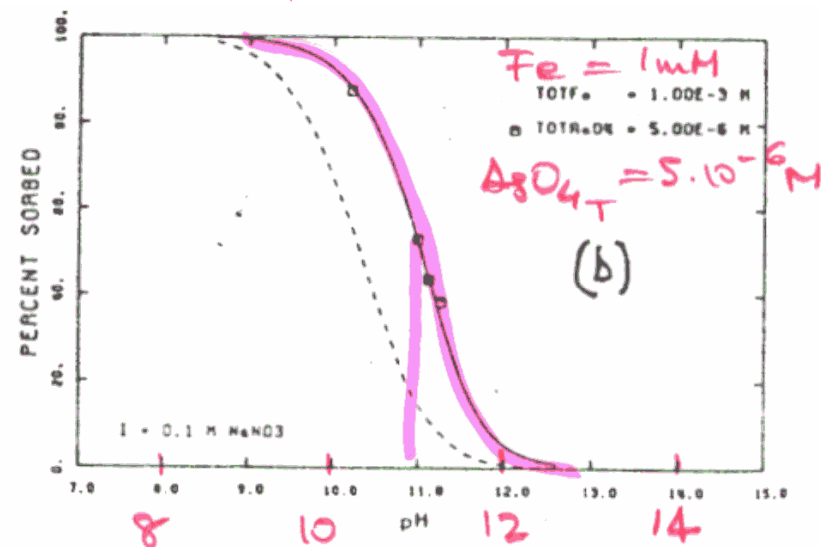
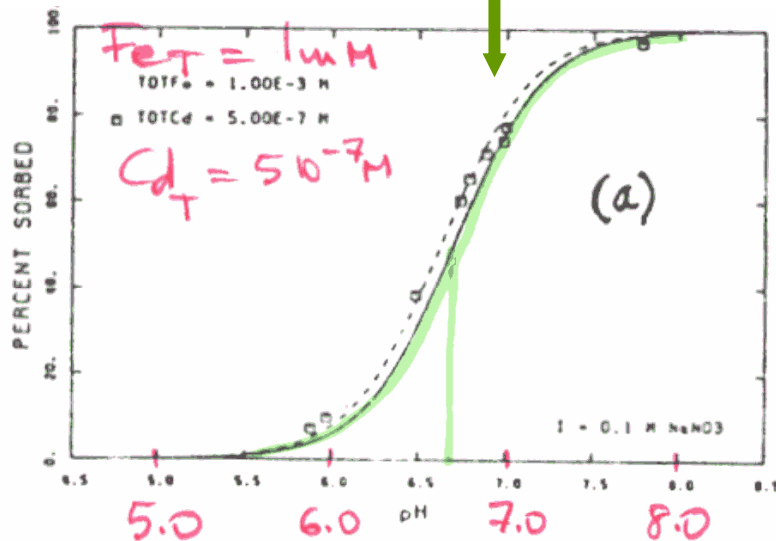
## 2.5.2. Mécanismes de sorption : Charges de surface

- Effet du pH sur % fixation  $Me^{2+}$  sur particules de
  - ⇒  $SiO_2$  amorphe
  - ⇒ gel  $FeOOH$
  - ⇒ gel  $AlOOH$(Leckie et al., 1981)



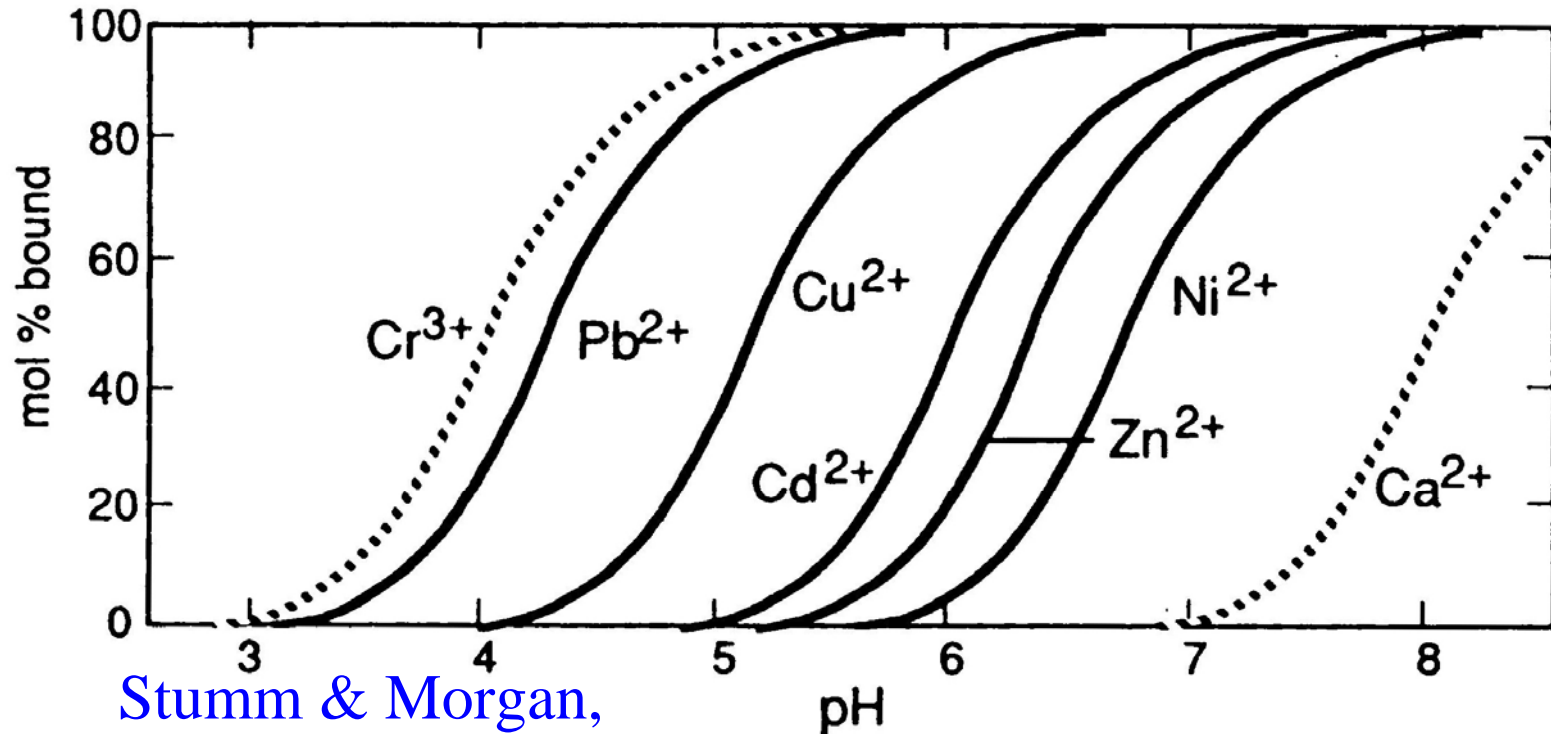
# 2.5.2. Mécanismes de sorption : Charges de surface

- Effet du pH sur % sorption sur FeOOH de  $0,5 \mu\text{M}$  Cd &  $5 \mu\text{M}$   $\text{AsO}_4^-$  (Dzombak et Morel, 1990)



## 2.5.2. Mécanismes de sorption : Charges de surface

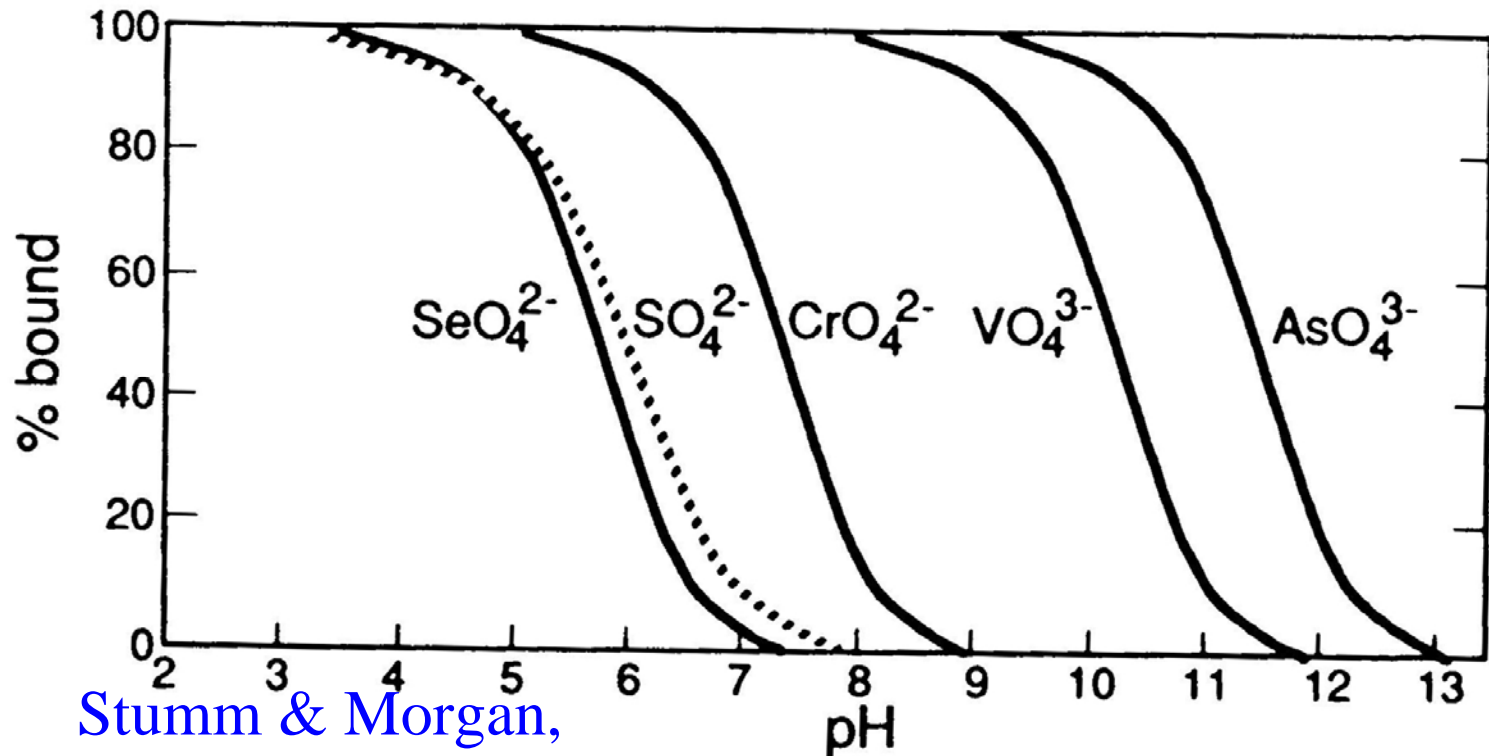
- Sorption de solutions cationiques  $0,5 \mu\text{M}$  sur hydroxyde ferrique  $1 \text{ mM}$  ( $I = 0,1 \text{ M}$ )



Stumm & Morgan,  
1996

## 2.5.2. Mécanismes de sorption : Charges de surface

- Sorption de solutions anioniques  $0,5 \mu\text{M}$  sur hydroxyde ferrique  $1 \text{ mM}$  ( $I = 0,1 \text{ M}$ )



Stumm & Morgan,  
1996



## 2.5.2. Mécanismes de sorption : conclusion

### ■ Que retenir ?

⇒ Effet du **pH** sur les charges de surface des particules minérales et organiques

○ Si pH ↗ alors charges → anioniques

⇒ Fixation des **cations  $Me^{++}$**  sur groupes anioniques  $-O^-$

○ Si pH ↗ alors % fixation cations ↗

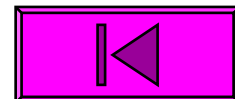
⇒ Fixation **d'anions  $AsO_4^-$**  sur groupes cationiques  $-OH_2^+$

○ Si pH ↗ alors % fixation anions ↘

# 2.5.2. Mécanismes de sorption : conclusion



- Des questions ?



## 2.5.3. Modèle de réactions de sorption

### ■ Modèles descriptifs des réactions de sorption

⇒ 2.5.3 Isotherme de Langmuir

⇒ 2.5.4 Isotherme de Freundlich

⇒ 2.5.5 Coefficient de distribution

(3 méthodes sans prise en compte de la **spéciation** de Me dissous et particulaire !)

## 2.5.3. Isotherme de Langmuir

### ■ Réaction d'équilibre



### ■ Hypothèses

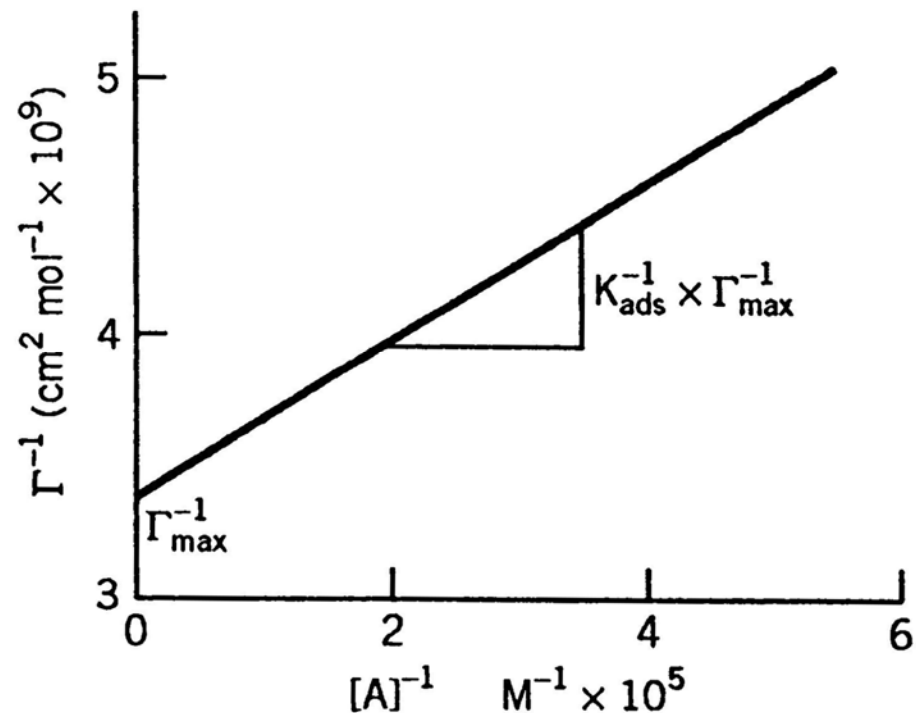
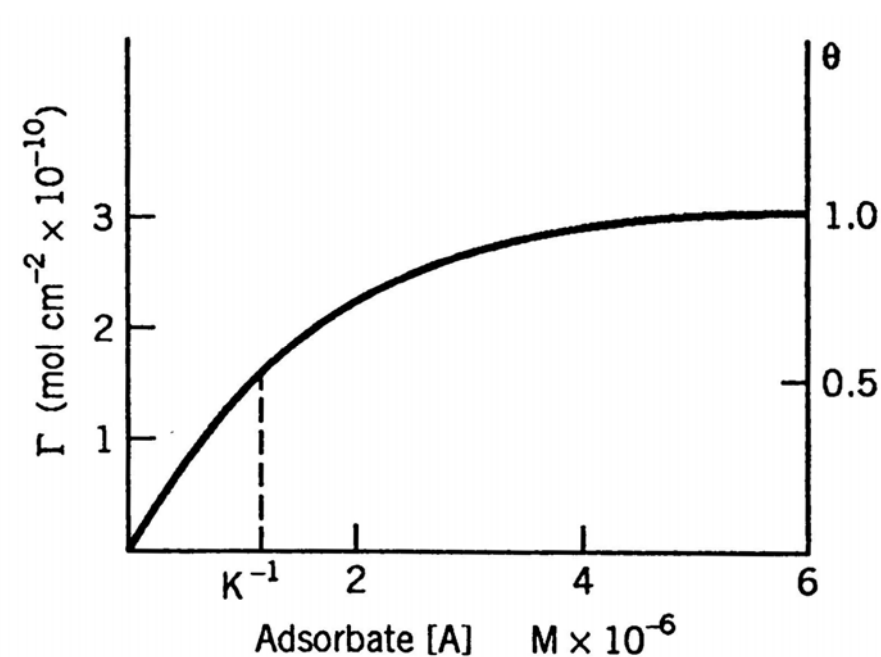
⇒ Nombre fini de sites de sorption:  $\{\equiv\text{S}\} = \text{constante}$

### ■ Constante de sorption K obtenue en traçant: $1 / \{\equiv\text{S-Me}\}$ vs $1 / [\text{Me}^{2+}]$

- Abscisse à l'origine = -K
- Ordonnée à l'origine =  $1/\{\equiv\text{S}_T\}$
- Pente =  $1/ K \cdot \{\equiv\text{S}_T\}$
- Si  $[\text{Me}^{2+}] = 1/K$  alors  $\{\equiv\text{S-Me}\} = 1/2 \{\equiv\text{S}_T\}$

## 2.5.3. Isotherme de Langmuir

### ■ Isothermes directs et en double inverse



Stumm & Morgan,  
1996

## 2.5.4. Isotherme de Freundlich

- Équation empirique (non thermodyn.)  
$$\{\equiv\text{S-Me}\} = \mathbf{K} [\text{Me}^{++}]^n$$

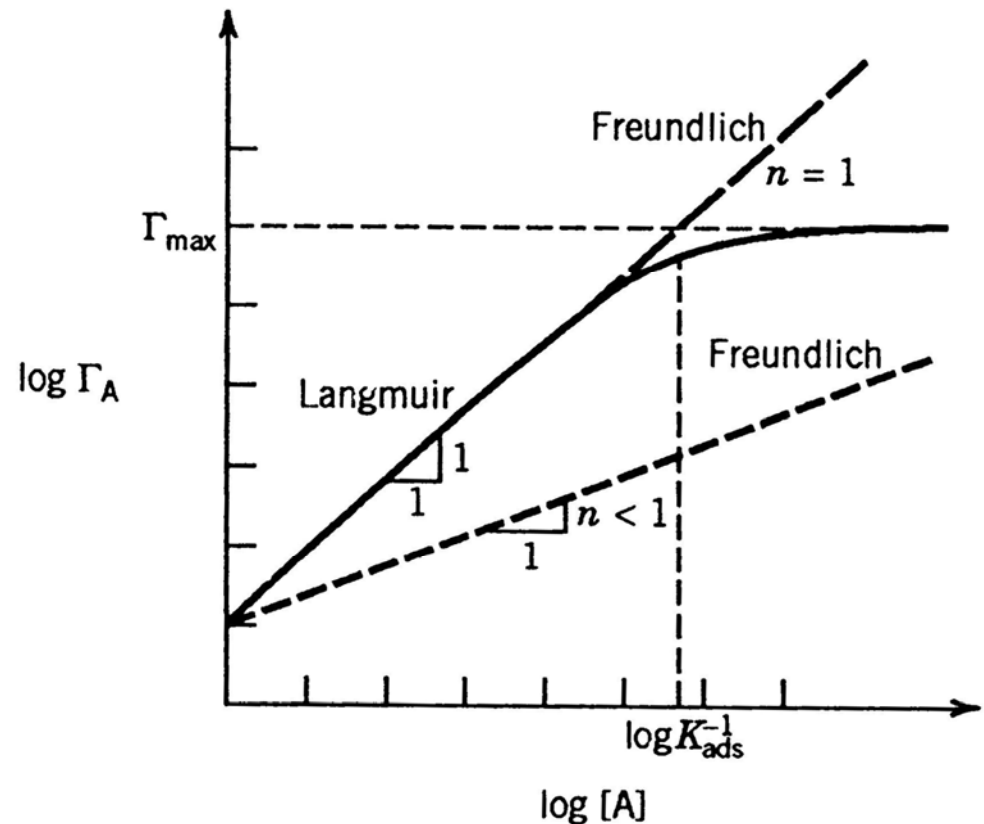
⇒ Si  $n=1$  Freundlich = Langmuir si excès de sites  
et si  $\{\equiv\text{S}\} = \text{constante}$
- Hypothèses
  - ⇒ Nombre **infini** de sites de sorption !
  - ⇒ Constante **K** unique; obtenue en traçant  
 $\lg \{\equiv\text{S-Me}\}$  vs  $\lg [\text{Me}^{++}]$

# 2.5.4. Isotherme de Freundlich

## ■ Isotherme bi logarithmique

⇒ Langmuir:  
pente initiale = 1

⇒ Freundlich:  
pente  $n < 1$  ou  
 $n = 1$ , mais  
**capacité infinie**  
de sorption



Stumm & Morgan,  
1996

# 2.5.5. Modèle du coefficient de distribution

## ■ Équation empirique

$$\{ \equiv \text{S-Me} \} = K_D \cdot [\text{Me}^{++}]$$

identique à Freundlich si  $n = 1$

## ■ Discussion

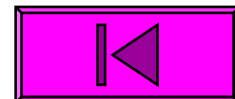
- ⇒ Nombre infini de sites de sorption !
- ⇒ Façon de représenter la distribution dissous-particulaire
- ⇒  $K_D$  dépend du domaine de concentration  $[\text{Me}^{++}]$  ou  $[\text{Me}_T]$  utilisé !



# 2.5.3. à 2.5.5. Modèle de réactions de sorption



- Des questions ?



# 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption

## ■ Objectifs

- ⇒ Détermination du nombre de site par kg de particules ou sédiment
- ⇒ Détermination des constantes d'affinité
- ⇒ Pour chaque métal considéré
- ⇒ Dans les conditions de pH et de concentrations réelles
- **Modélisation** des réactions → Estimation de la **toxicité**, gestion...

# 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption

- **5 méthodes expérimentales**
  1. Titration acido-basique
  2. Titration ionique: Capacité d'Echange Cationique (CEC)
  3. Utilisation de solides « purs »
  4. Titration aux métaux lourds
  5. Titration aux agents chélatants
- **Comparaison des 4 méthodes**

# 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption

## ■ 1. Titration acido-basique

⇒ Addition d '**excès de  $H^+$**

puis **addition lente de  $OH^-$  et suivi du pH**

⇒ Problèmes

- Modification irréversible du solide en milieu acide

- Sites  $\pm H^+$  identiques aux sites  $\pm Me^{2+}$  ?

⇒ Avantages

- Méthode et mesure simples

## 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption

### ■ 2. Titration ionique: Capacité d 'Échange Cationique (CEC des sols)

- ⇒ Addition d '**excès de H<sup>+</sup>**
- ⇒ Addition d '**excès de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** ou Ca<sup>++</sup> ou Mg<sup>++</sup>
- ⇒ **Ajout de Na<sup>+</sup> et mesure de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** ou Ca<sup>++</sup> relargués
- ⇒ **Problèmes**
  - Modification irréversible du solide en milieu acide
  - Sites  $\pm$  NH<sub>4</sub><sup>+</sup> identiques aux sites  $\pm$  Me<sup>2+</sup> ?
  - Concentrations [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]  $\gg$  [Me<sup>2+</sup>] dans eaux nat. !
- ⇒ **Avantage: protocole & mesures simples**

## 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption

- 3. Utilisation de fractions solides « pures »:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , matière organique
- Hypothèse: **solide réel =  $\Sigma_i$  (solide pur) $_i$**
- Utilisation des propriétés des
  - ⇒ Sites (nb. & K) déterminés sur solides purs
  - Estimations, par analyse élémentaire, des % des solides purs dans les solides réels
- **Avantage: résultat calculé (sans mesure)**
- **Problème: interactions entre solides, solide réel différent de  $\Sigma_i$  (solide pur) $_i$**

## 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption

### ■ 4. Titrage aux métaux lourds

- ⇒ Titrage par **addition Me et mesure de  $[Me^{2+}]$**  en solution
- ⇒ Traitement des résultats par Langmuir: linéarisation par  $1/\{ \equiv S-Me \}$  vs  $1/[Me^{2+}]$
- ⇒ Eventuel **contrôle du pH** et addition de  $OH^-$  pour  $pH = \text{constante}$
- ⇒ Mesure de  $[Me^{2+}]$  par ESI ou polarographie
- ⇒ Mesure de  $\{ \equiv S-Me \}$  après filtr. & minéralisation
- ⇒ **Avantage:** proche des conditions réelles
- ⇒ **Problème:** limite de détection de  $Me^{2+}$

# 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption

## ■ 5. Titrage par agent chélatant « L »

- ⇒ Titrage par **addition EDTA... et mesure de  $[Me^{2+}]$**  en solution
- ⇒ Traitement des résultats par Langmuir: linéarisation par  $1/\{≡S-Me\}$  vs  $1/[Me^{2+}]$
- ⇒ Eventuel **contrôle du pH** et addition de  $OH^-$  pour pH = constante
- ⇒ Mesure de  $[Me^{2+}]$  par ESI ou polarographie
- ⇒ Mesure de  $\{≡S-Me\}$  après filtration & minéralisation
- ⇒ **Avantage:** proche des conditions réelles
- ⇒ **Problème:** risque de fixation de L sur particules, limite de détection  $Me^{2+}$



# 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption

## ■ Que retenir ?

- ⇒ Aucune méthode expérimentale totalement satisfaisante
- ⇒ Complexité et coût très différent
  - Titrage acido-basique: très simple
  - Titration par chélatant: long et plus coûteux
  - Calcul avec des phases solides « pures »: très bon marché
- ⇒ Méthode à adapter au type d'approche
  - Gestion ou recherche ?

# 2.5.6. Caractérisation des sites de sorption



- Des questions ?

# 2.5.7. Echange ionique et adsorption : Conclusion

- Mécanismes de fixation de métaux dissous sur les particules en suspension ou sédimentées
  - ⇒ Grande variété de mécanismes
  - ⇒ Difficulté à décrire sous forme d'équilibres
    - Nombre de sites de fixation inconnu et souvent fonction des conditions opératoires
    - Constantes d'équilibre inconnues et souvent fonction des conditions opératoires
  - ⇒ Description souvent grossière des réactions
    - Plus opérationnelle que thermodynamique !

# 2.5.7. Echange ionique et adsorption : Conclusion

- **Mécanismes de fixation de métaux dissous sur les particules en suspension ou sédimentées**
  - ⇒ Extension à la fixation de métaux sur les **organismes aquatiques**
    - Bioaccumulation, bio sorption
    - En surface (labile) ou au sein des organismes
    - Associé à des mécanismes de défense et de rejet
  - ⇒ Description encore plus complexe car liée à la physiologie des organismes (plantes ou animaux)

# 2.5. Echange ionique et adsorption



■ Des questions ?

