

Documents autorisés

Transport de mercure dans un sable naturel de sable : Influence du pH, et de la concentration initiale en mercure ($[Hg]_0$). Pour étudier le comportement du mercure en présence d'un sable naturel de quartz, vous trouverez ci-dessous différentes expériences réalisées soit en réacteurs fermés, soit en réacteurs colonne. Ce travail a permis d'identifier le rôle de certains paramètres comme le pH ou la concentration initiale en Hg (d'après des travaux de Véronique Wernert)

Questions :

1. Calculer la capacité d'échange en mol m^{-2} et en nombre de sites par nm^{-2} .
2. Comment est défini un traceur conservatif ?
3. Calculer la porosité, ϵ , et le volume de pore, V_p , du réacteur colonne.
4. Les résultats des essais en réacteurs fermés pour trois valeurs de pH sont reportés dans le Tableau 1. Après avoir rappelé ce que représente le modèle de type Langmuir, estimer les valeurs des « constantes » de type Langmuir ainsi que les concentrations en site de surface pour chacune des expériences.
5. Les essais en réacteurs colonne sont illustrés dans les Figures 1 et 2, et certains paramètres estimés sont reportés dans le Tableau 2. Compte tenu des informations que vous possédez, comparer les essais en réacteurs fermés avec ceux des essais en colonne et proposer un modèle de sorption possible du mercure, en intégrant les effets des différents paramètres étudiés.

Matériel et méthodes

Réactifs. Les expériences de sorption ont été réalisées avec comme sel de fond un sel de nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. pH a été ajusté avec NaOH 0,1 M ou HNO_3 0,1 M. Les tampons acides zwitterion aminosulfoniques comme le MES (acide 2-morpholino-éthanesulfonique mono-hydraté, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$) et l'HEPES (acide 4-(2-hydroxyéthyl)-piperazine-1-éthane-sulfonique, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) ont été utilisés pour maintenir le pH à 6 et 8, respectivement. Les concentrations en Hg ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) ont été obtenues après des dilutions successives à l'aide d'eau ultra pure pour obtenir une solution de 5 mM.

Adsorbants. Le milieu poreux utilisé est un sable naturel de quartz fourni par « Quartz d'Alsace » (Kaltenhouse, nord de Strasbourg, France). Ce sable est lavé, tamisé et séché à 105°C par le fournisseur sans autre purification chimique. Ce sable est composé de 99 % de SiO_2 , 1 % de feldspath potassique, 0,1 % de minéraux argileux (principalement kaolinite et illite) et des traces de (hydr)oxydes de Fe , Mn , Al . Les tailles caractéristiques sont $d_{10} = 430 \mu\text{m}$ et $d_{50} = 650 \mu\text{m}$, sa surface spécifique est de $0,16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La capacité d'échange cationique (CEC) dépend du pH. À pH 4,5, cette valeur déterminées à partir d'expériences en colonne d'échange NaNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est $0,33 \mu\text{mol g}^{-1}$. Le pH de point de charge nulle (pH_{zpc}), déterminé par titrages potentiométriques, est de 6.

Les expériences en réacteurs fermés ont été réalisées à 25°C dans des réacteurs de 50 mL en Téflon (FEP, Nalgène) pour éviter la sorption de Hg sur les parois. Les réacteurs ont été lavés avec du Decon 90 (Rhône-Poulenc) et de l'acide nitrique (10 %) et rincés à l'eau ultra pure. Les échantillons (en triplicats) ont été mis à l'équilibre avec une solution de force ionique constante ($I = 0,10 \text{ mM Ca}(\text{NO}_3)_2$), avec une masse de sable de 4 g et un volume de liquide de 40 mL (concentration de la suspension 100 g L^{-1}). Auparavant, le sable a été lavé avec de l'eau ultra pure. Une expérience consiste en la mise à l'équilibre de la phase solide dans l'électrolyte contenant Hg(II) ainsi que les ligands. Une étude préliminaire de cinétique a permis de montrer qu'il était nécessaire d'attendre 4 jours pour obtenir un état stationnaire (agitation en continue). Après cette période, les

échantillons ont été centrifugés à 28 000 g pendant 40 min. Ensuite, 3 aliquots ont été récoltés avec une mesure du pH.

Expériences en colonne. Les expériences en colonne ont été réalisées à l'aide d'un réacteur chromatographique thermostaté en altuglas (diamètre intérieur 2,4 cm × longueur 9,8 cm) vertical altuglas, rempli de 70 g du sable naturel de quartz. Le débit est constant, environ 1 mL min⁻¹, correspondent à une vitesse moyenne de pore (u) de 0,4 cm min⁻¹.

La conductivité et le pH sont mesurés en continue à la sortie de la colonne, thermostatée à 25°C. Une expérience consiste en une séquence d'injections de différentes solutions. Dans un premier temps, le sable est lavé avec l'eau ultra pure, ce qui n'induit aucune modification importante de sa surface. Le sable est ensuite conditionné avec l'électrolyte pendant 70 volumes de pores (V_p). Quand le pH et la conductivité en sortie sont constants, une solution de mercure est injectée aux mêmes pH et force ionique. Une expérience de désorption consiste en l'injection de l'électrolyte seul. Les échantillons sont collectés à l'aide d'un collecteur d'échantillons.

Analyses. Hg est analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique à vapeur froide (CVAAS). Les concentrations en Mn, Si, Al and Fe sont déterminées après analyses par ICP-MS. Pour chaque expérience, les caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux (coefficient de dispersion, D, la vitesse moyenne de pore, u, le volume de pore, V_p, et la porosité, ε) ont été déterminées par des injections de NO₃⁻ (considéré comme un traceur conservatif) avant chaque essai avec Hg. Les résultats des essais en colonne sont représentés en coordonnées réduites (C/C₀, où C est la concentration à la sortie de la colonne et C₀ la concentration en Hg injecté) vs le nombre de volumes de pore de solution injectée.

Tableau 1. Données des isothermes de sorption de Hg(II) sur le sable naturel de quartz en fonction du pH. Conditions expérimentales : cf. paragraphe « matériel et méthodes »

pH 4		pH 6		pH 8	
[Hg(II)]/μM	Γ _{Hg} /μmol m ⁻²	[Hg(II)]/μM	Γ _{Hg} /μmol m ⁻²	[Hg(II)]/μM	Γ _{Hg} /μmol m ⁻²
0,04	0,01	0,07	0,03	0,01	0,03
0,03	0,03	0,15	0,15	0,07	0,30
0,11	0,13	0,21	0,29	0,45	0,76
0,12	0,20	0,42	0,74	1,10	1,49
0,34	0,76	0,99	1,51	2,79	2,08
0,93	1,50	2,28	2,28	6,10	2,77
1,60	2,23	6,31	2,71	39,28	3,84
6,35	2,39	35,84	4,01	424,22	4,72
6,22	2,78	158,04	4,30		
136,53	4,70	429,20	4,30		

Tableau 2. Quantité surfacique de Hg adsorbé, [Hg]_{ads}, et désorbé, [Hg]_{des}, facteur de retard, R, et coefficient de distribution, log K_d, en fonction des conditions expérimentales en présence du sable naturel de quartz et d'un sable pure de quartz.

pH _i	[Hg] ₀ μM	[Hg] _{ads} nmol m ⁻²	[Hg] _{des} nmol m ⁻²	R	log K _{d,c} ²⁾ L kg ⁻¹	log K _{d,r} ²⁾ L kg ⁻¹
<i>Sable naturel de quartz</i>						
2	0,5	> 320	10	> 359	> 2,0	-
4	0,5	> 400	1	> 449	> 2,1	2,5
6	0,5	> 380	12	> 427	> 2,1	2,5
8 ⁽¹⁾	0,5	> 210	3	> 236	> 1,8	2,6
4	5	> 1700	53	> 191	> 1,7	-
4	10	2200	909	124	1,5	-
<i>Sable de quartz, pur</i>						
4	0,5	270	36	46	1,2	-

1) en présence du tampon HEPES (2 mM) ; 2) log K_{d,c} : valeurs estimées à partir des essais en colonnes, log K_{d,r} : valeurs estimées à partir des essais en réacteurs fermés

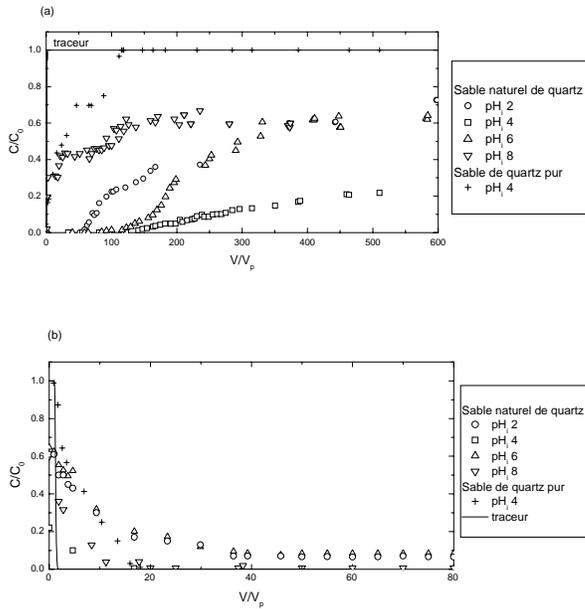


Figure 1. Influence du pH sur le transport Hg(II) à travers le sable naturel de quartz durant (a) l'injection et (b) le lessivage. Expérimentales conditions : Injection $[Hg(II)]_0 = 0,5 \mu M, 0,10 \text{ mM Ca(NO}_3)_2, \text{pH}_i = 2, 4, 6, 8, \text{pH}_f = 8$ en présence du tampon HEPES (2 mM), $u = 0,4 \text{ cm min}^{-1}$. Lessivage : $0,10 \text{ mM Ca(NO}_3)_2, \text{pH}_i = 2, 4, 6, 8, u = 0,4 \text{ cm min}^{-1}$. Comparaison avec un sable de quartz pur.

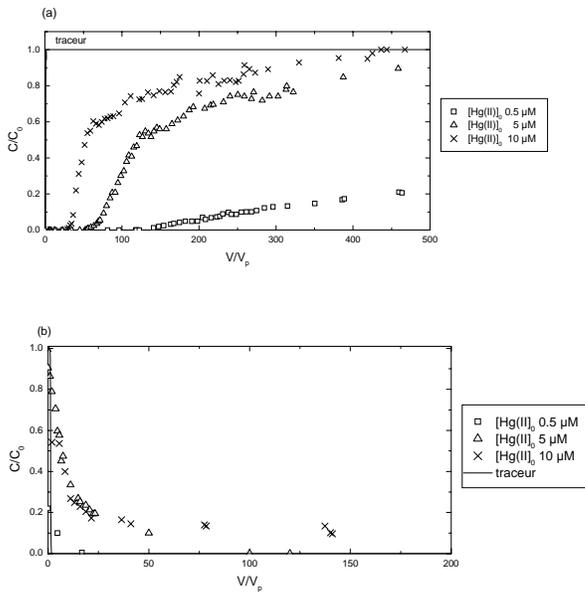


Figure 2. Influence de la concentration initiale en Hg(II), C_0 , sur le transport de Hg à travers le sable naturel de quartz durant (a) l'injection et (b) le lessivage. Expérimentales conditions : Injection $[Hg(II)]_0 = 0,5, 5 \text{ et } 10 \mu M, 0,10 \text{ mM Ca(NO}_3)_2, \text{pH}_i = 4, u = 0,4 \text{ cm min}^{-1}$. Lessivage : $0,10 \text{ mM Ca(NO}_3)_2, \text{pH}_i = 4, u = 0,4 \text{ cm min}^{-1}$