



**HAL**  
open science

# Comportement électrocinétique de mélanges kaolinite-smectite

Manel Ben Salah

► **To cite this version:**

Manel Ben Salah. Comportement électrocinétique de mélanges kaolinite-smectite. Autre. Université de Lyon; Université de Carthage (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016LYSEE005 . tel-03721263

**HAL Id: tel-03721263**

**<https://theses.hal.science/tel-03721263>**

Submitted on 12 Jul 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



CENTRALE LYON  
**ENISE**

N° d'ordre NNT : 2016LYSEE005

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON  
opérée au sein de l'École centrale de Lyon**

**En cotutelle internationale avec Université de Carthage (Faculté des  
Sciences de Bizerte)**

**Ecole Doctorale N° 488  
(Science Ingénierie Santé)**

**Spécialité de doctorat :**  
**Discipline** : Science et Ingénierie de l'environnement

Soutenue publiquement le 12/12/2016, par :  
**(Manel BEN SALAH)**

---

**Comportement électrocinétique de  
mélanges kaolinite-smectite**

---

Devant le jury composé de :

Jean-Marie, FLEAURAU / Professeur / École Centrale de Paris	Président
Fadhila, DARRAGI / Maître de conférence / Faculté des Sciences de Bizerte	Rapporteuse
Kais, NAHDI / Maître de conférence / Faculté des Sciences de Bizerte	Examineur
Siba, KHEIRBEK-SAOUD / Maître de conférence / Université de Tishreen	Examineur
Malika, TRABELSI-AYADI / Professeur / Faculté des Sciences de Bizerte	Directrice de thèse
Philippe, DUBUJET / Professeur / École Nationale d'Ingénieurs de Saint-Étienne	Directeur de thèse
Hanène, SOULI / Maître de conférence / École Nationale d'Ingénieurs de Saint-Étienne	Co-encadrante



# Remerciements

J'exprime toute ma gratitude envers les membres du jury pour avoir examiné et jugé mon travail.

Je tiens à exprimer mes sentiments les plus profonds et ma reconnaissance à mes directeurs de thèse Mme. Malika TRABELSI-AYADI, Professeur émérite à la Faculté des Sciences de Bizerte (FSB) et M. Philippe DUBUJET, Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Saint-Étienne (ENISE) pour l'honneur de me proposer ce sujet de thèse.

Je remercie Mme. Hanène SOULI pour la confiance qu'elle a su m'accorder. Ses orientations judicieuses et originales, ses qualités humaines et pédagogiques, font que je lui dois plus que je ne saurais l'exprimer ici. Je la remercie aussi pour la liberté qu'elle m'a laissée dans l'organisation de mon travail.

Je tiens à remercier très vivement M. Philippe DUBUJET pour m'avoir accueilli au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) et permis, ainsi, d'évoluer dans un cadre scientifique idéal et profiter d'excellentes conditions de travail. Merci pour votre disponibilité indéfectible, votre gentillesse, votre soutien sans faille, et l'esprit de recherche, sain et émulateur à la fois, que vous avez su m'insuffler. Sans vos critiques constructives et vos conseils judicieux, ce mémoire n'aurait pas vu le jour. Pour m'avoir fait confiance, aidé pendant les moments de doute et d'incertitude tant sur le plan scientifique qu'humain, je lui adresse ma plus sincère gratitude.

Je remercie également M. Jean-marie FLEAURAU, Professeur à l'École Centrale de Paris (ECP) qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes vifs remerciements sont également adressés à tous les membres de mon jury : Mme. Fadhila AYYARI, Maître de conférence à la Faculté des Sciences de Bizerte (FSB), Mme. Siba KHEIRBEK-SAOUD, Maître de conférence à l'Université de Tishreen (UT) et M. Kais NAHDI, Maître de conférence à la Faculté des Sciences de Bizerte (FSB) pour avoir accepté la lourde tâche d'examiner et rapporter mon mémoire. Leurs remarques m'ont été d'une grande utilité.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à tous mes collègues du LTDS qui étaient très sympathiques et accueillants.

Je tiens aussi à remercier Mme Carmela TARDY et Mme Isabelle PLETTO du secrétariat pour leur accueil et leur disponibilité durant mes séjours en France.

J'adresse mes remerciements à tous ceux que j'ai croisés et qui m'ont soutenu au cours de cette thèse. En particulier je tiens à remercier les personnes qui m'ont supporté au quotidien. Je pense spécialement à Roger DIMANO, technicien du Labo, son accompagnement, son énergie débordante.

Je remercie également mes amis les doctorants du LTDS, pour leur sympathie et gentillesse et leur souhaite une très bonne continuation dans leurs travaux de recherche. Merci à mes amis : Tahani FARAH, Abdelkader BEN HASSINE et Jihène AISSAOUI pour leur soutien et leur sympathie. Mes pensées vont aussi à tous les amis pour leur présence et leur support durant ma soutenance de thèse.

Rien n'aurait été possible sans le soutien de ma famille, merci à mon Papa Sadok, mon frère Helmi, mon mari Aboulbaba et mes deux enfants Ilyes et Yassine. Encore à vous, rien n'a su me motiver davantage que votre appui et la confiance que vous m'avez toujours accordée.

Je témoigne de ma sympathie à l'équipe des chercheurs pour leur amitié et leur bonne humeur.

Enfin, merci à ceux que je n'ai pu citer mais qui ont toutes mes amitiés et mes remerciements.

# *Dédicace*

*A l'âme de ma très chère maman...*



# Table des matières

## Introduction générale

Introduction générale	p.1
-----------------------	-----

## Chapitre 1 : Revue bibliographique

Chapitre 1	p.6
I.1. Les argiles	p.8
I.1.1. Présentation	p.8
I.1.2. Propriétés des argiles	p.11
I.1.2.1. La charge des argiles	p.11
I.1.2.2. Capacité d'échange cationique (CEC)	p.11
I.1.2.3. Modèles de double couche électrique	p.12
I.1.2.4. Le potentiel zêta	p.14
I.2. Méthodes de dépollution des sols	p.15
I.2.1. Dépollution par remplacement	p.15
I.2.2. Dépollution physico-chimique	p.16
I.2.3. Extraction par aspiration	p.16
I.2.4. Extraction par injection	p.16
I.2.5. Traitement par flottaison	p.16
I.2.6. Extraction électrique	p.16
I.3. Le plomb	p.17
I.3.1. Généralité et concept de base	p.17
I.3.2. Comportement du plomb dans le sol	p.19
I.3.3. Interaction argile plomb	p.20
I.3.4. Toxicité du plomb	p.21
I.4. Méthode électrocinétique	p.22
I.4.1. Principe	p.22
I.4.2. Réactions mises en jeu	p.23
I.4.2.1. Réactions chimiques	p.23
I.4.2.2. Les réactions électrochimiques	p.23
I.5. Phénomènes de transport indépendants du champ électrique	p.24
I.5.1. Électrolyse de l'eau et pH aux électrodes	p.24
I.5.2. L'électromigration	p.26
I.5.3. L'électroosmose	p.27
I.5.4. L'électrophorèse	p.28
I.5.5. Adsorption	p.28

I.6. Traitement électrocinétique : discussion des travaux réalisées	p.29
I.6.1. La technique électrochimique	p.29
I.6.2. Types de sol	p.29
I.6.3. Nature des polluants	p.30
I.6.4. Influence du pH	p.31
I.6.5. Influence de différence de potentiel	p.33
I.6.6. Influence de la potentielle électrocinétique (potentiel zêta)	p.34
I.6.7. Flux électroosmotique	p.34
Conclusion	p.35

## Chapitre 2 :

Chapitre 2	p.37
II.1. Essais électrocinétiques	p.39
II.1.1. Cellule électrocinétique	p.39
II.1.2. Protocole expérimental	p.40
II.1.2.1. Préparation des échantillons	p.40
II.1.2.2. Mise en place des échantillons et démarrage des essais	p.42
II.1.2.3. Les paramètres suivis durant les essais	p.42
II.1.2.4. Les paramètres mesurés après les essais	p.43
II.2. Caractérisation géotechnique	p.44
II.2.1. Limites d'Atterberg, limite de liquidité, limite de plasticité	p.44
II.2.2. Teneur en eau	p.44
II.2.3. Essais œdométriques	p.44
II.3. Caractérisation physico-chimique	p.45
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	p.45
II.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	p.46
II.3.3. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)	p.47
II.3.4. La sédimentométrie	p.47
II.3.5. Technique de congélation - lyophilisation	p.48
II.3.6. Porosimétrie au mercure	p.48
Conclusion	p.49

## Chapitre 3 :

Chapitre 3	p.50
III.1. Caractérisation géotechnique et minéralogique de la poudre (Smectite + Kaolinite)	p.52

III.1.1. Limite de liquidité et valeur au bleu	p.53
III.1.2. Diffraction des rayons X	p.55
III.1.3. Spectroscopie infrarouge	p.56
III.1.4 Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)	p.58
III.2. Essais de compressibilité	p.59
Conclusion	p.62

## Chapitre 4 :

Chapitre 4	p.63
IV.1. Traitement mélange Smectite/kaolinite + eau	p.65
IV.1.1. Variation du pH des réservoirs anodique et cathodique au cours du temps	p.65
IV.1.2. Évolution de la différence de potentiel (U) et l'intensité du courant électrique (I) et la conductivité électrique ( $\sigma$ )	p.67
IV.2. Flux électroosmotique	p.70
IV.3. Mesures effectuées après l'électrocinétique	p.72
IV.3.1. Évolution du pH dans l'échantillon	p.72
IV.3.2. Évolution de la conductivité électrique dans l'échantillon	p.74
IV.3.3. Évolution de la teneur en eau dans l'échantillon	p.75
IV.4 Mesures effectuées avant les essais électrocinétiques	p.77
IV.4.1. Évolution du pH anodique cathodique au cours du temps	p.78
IV.4.2. Évolution de la conductivité électrique	p.78
IV.4.3. Flux électroosmotique	p.79
IV.5 Mesures du pH et de la conductivité après l'électrocinétique	p.80
IV.6. Évolution de la structure après l'électrocinétique	p.82
IV.7. Synthèse des résultats	p.85
Conclusion	p.88

## Chapitre 5 :

Chapitre 5	p.89
V.1. Traitement mélange Smectite/ kaolinite +plomb	p.91
V.1.1. Variation du pH des réservoirs anodique et cathodique au cours du temps	p.91
V.1.2. Évolution des paramètres électriques pendant l'essai électrocinétique	p.92
V.1.3. Flux électroosmotique	p.93
V.1.4. Variation du pH après électrocinétique	p.95
V.1.5. Variation de la conductivité de l'échantillon après l'électrocinétique	p.97

V.1.6. Teneur en eau de l'échantillon après l'électrocinétique	p.98
V.2. Traitement électrocinétique des mélanges smectite/kaolinite/plomb	p.99
V.2.1. Caractérisation initiale des mélanges kaolinite /smectite/plomb	p.99
V.2.2. Variation du pH dans le réservoir cathodique en fonction du temps	p.100
V.2.3. Mesures effectuées pendant l'électrocinétique	p.101
V.2.3.1. Évolution de la conductivité	p.101
V.2.3.2. Flux électroosmotique	p.102
V.2.4. Mesures effectuées après l'électrocinétique	p.103
V.2.4.1. Variation du pH et de la conductivité après électrocinétique	p.103
V.2.4.2. Teneur en eau de l'échantillon après l'électrocinétique	p.106
V.2.4.3. Évolution de la structure après l'électrocinétique	p.107
V.3. Consommation énergétique	p.110
V.4. Synthèse des résultats	p.112
Conclusion	p.113

## Conclusion générale

Conclusion générale	p.116
---------------------	-------

## Références bibliographiques

Références bibliographiques	p.121
-----------------------------	-------



# Table des figures

## Chapitre 1

**Figure I.1.** Cliché au microscope électronique à balayage de 3 types d'argiles

**Figure I.2.** Représentation schématique montrant la différence entre la surface spécifique externe et interne des particules argileuses

**Figure I.3.** Évolution du potentiel électrique dans la double couche électrique

**Figure I.4.** Potentiel zêta d'une particule dans un milieu de dispersion

**Figure I.5.** Variation de potentiel zêta en fonction de pH

**Figure I.6.** Clichés obtenus au MEB par cryofracture **(a)** de la bentonite hydratée et **(b)** totalement échangée par  $Pb^{2+}$

**Figure I.7.** Schéma représentant l'écoulement de la solution (en bleu) entre les micros agrégats et les zones échangées au plomb (en jaune)

**Figure I.8.** Représentation schématique du transport de particules par phénomène électrocinétique

**Figure I.9.** Représentation schématique du phénomène d'électroosmose

**Figure I.10.** Principales interactions à l'interface solide-liquide

**Figure I.11.** Répartition des différentes formes en fonction du pH pour le plomb

**Figure I.12.** Solubilité apparente du plomb en fonction du pH

**Figure I.13.** Illustration schématique des processus électrocinétique dans une porosité du sol

**Figure I.14.** Évolution du potentiel zêta en fonction du pH dans des kaolinites

**Figure I.15.** Influence du pH et de la concentration ionique sur le potentiel zêta du colloïde  $TiO_2$

**Figure I.16.** Variation des flux électroosmotiques avec le temps et à diverses densités de courant

## Chapitre 2

**Figure II.1.** Schéma du dispositif expérimental (cellule électrocinétique)

**Figure II.2.** Montage déconsolidation d'argile pour traitement électrocinétique

**Figure II.3.** Présentation du découpage de l'échantillon après l'essai électrocinétique

**Figure II.4.** Essai œdométrique

**Figure II.5.** Schéma de base de la diffraction des rayons X

**Figure II.6.** Evolution des bandes à  $3420$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'état d'hydratation de l'argile sodique de Wyoming

**Figure II.7.** Photo du porosimètre Micromeritics Auto pore IV

### Chapitre 3

**Figure III.1.** Classification des potentiels de gonflement

**Figure III.2.** Évolution de la limite des mélanges argileux

**Figure III.3.** Diffractogramme de rayons X **(a)** kaolinite P300 et **(b)** smectite grecque en poudre

**Figure III.4.** Diffractogramme de rayons X des lames orientées (simple et chauffée) de la kaolinite P300

**Figure III.5.** Spectre infrarouge de la poudre de l'argile grecque

**Figure III.6.** Spectre infrarouge de la poudre de kaolinite

**Figure III.7.** Courbes ATD-ATG de Smectite

**Figure III.8.** Courbes ATD-ATG de la kaolinite P300

**Figure III.9.** Courbe de compressibilité du mélange kaolinite+Smectite en présence du plomb

**Figure III.10.** Courbe de compressibilité du mélange la kaolinite + smectite en présence de l'eau

### Chapitre 4

**Figure IV.1.** Variation du pH dans les réservoirs anodique et cathodique pendant l'électrocinétique pour la kaolinite mélangée à l'eau

**Figure IV.2.** Variation du pH dans les réservoirs anodique et cathodique pendant l'électrocinétique pour la smectite mélangée à l'eau

**Figure IV.3.** Evolution **(a)** de l'intensité de courant (I), **(b)** de la différence de potentielle (U) **(c)** de la conductivité de la kaolinite mélangée à l'eau pendant l'électrocinétique

**Figure IV.4.** Evolution **(a)** de l'intensité de courant (I), **(b)** de la différence de potentielle (U) **(c)** de la conductivité de la Smectite mélangée à l'eau pendant l'électrocinétique

**Figure IV.5.** Evolution du volume récupéré d'eau cumulée dans le temps pour la kaolinite mélangée à l'eau

**Figure IV.6.** Evolution du volume récupéré d'eau cumulée dans le temps pour la smectite mélangé à l'eau

**Figure IV.7.** Evolution du pH en fonction de la distance par rapport à l'anode de la kaolinite mélangé à l'eau

**Figure IV.8.** Evolution du pH en fonction de la distance par rapport à l'anode de la smectite mélangé à l'eau

**Figure IV.9.** Conductivité électrique au sein de la kaolinite mélangée à l'eau après traitement électrocinétique

**Figure IV.10.** Conductivité électrique au sein du mélange Smectite+eau après le traitement électrocinétique

**Figure IV.11.** Profils de la teneur en eau finale dans le mélange kaolinite +eau en fonction de distance par rapport à l'anode

**Figure IV.12.** Profils de la teneur en eau finale dans le mélange Smectite+eau en fonction de distance par rapport à l'anode

**Figure IV.13.** Variation du pH cathodique au cours du temps des mélanges smectite+kaolinite+eau

**Figure IV.14.** Evolution de la conductivité de la smectite+saolinite mélangée à l'eau pendant l'électrocinétique

**Figure IV.15.** Evolution du flux électroosmotique du mélange smectite+kaolinite+eau en fonction du temps

**Figure IV.16.** Variation du pH au sein du mélange smectite+kaolinite+eau après le traitement électrocinétique

**Figure IV.17.** Variation de la conductivité électrique au sein des mélanges smectite+kaolinite+eau après traitement

**Figure IV.18.** Variation du volume cumulé **(a)** et du volume incrémental **(b)** en fonction de la taille des pores pour la kaolinite mélangée à l'eau avant et après le traitement électrocinétique

**Figure IV.19.** Variation du volume cumulative **(a)** et du volume incrémental **(b)** en fonction de la taille des pores pour la smectite mélangée à l'eau avant et après le traitement électrocinétique

**Figure IV.20.** Variation du volume incrémental en fonction de la taille des pores pour le mélange 25% smectite + 75% kaolinite+eau avant et après le traitement électrocinétique

## Chapitre 5

**Figure V.1.** Profils des pH des réservoirs anodiques pendant l'électrocinétique pour les mélanges 100%kaolinite+plomb (0,1M) et 100%smectite+plomb (0,1M)

**Figure V.2.** Profils des pH des réservoirs cathodiques pendant l'électrocinétique pour les mélanges kaolinite/plomb Smectite/plomb à une concentration 0,1M

**Figure V.3.** Evolution de la conductivité du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) pendant l'essai électrocinétique

**Figure V.4.** Evolution de la conductivité de la Smectite 100%smectite+plomb (0,1M) pendant l'essai électrocinétique

**Figure V.5.** Evolution du flux électroosmotique du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) en fonction du temps

**Figure V.6.** Evolution du flux électroosmotique du mélange 100%smectite+plomb (0,1M) en fonction du temps

**Figure V.7.** Variation du pH après électrocinétique de la Kaolinite mélangée au plomb

**Figure V.8.** Variation du pH après électrocinétique du mélange 100%smectite+plomb (0,1M)

**Figure V.9.** Variation de la conductivité du mélange 100%kaolinite+plomb 0,1M après électrocinétique

**Figure V.10.** Variation de la conductivité du mélange 100%smectite+plomb (0,1M) après électrocinétique

**Figure V.11.** Variation de la teneur en eau en fonction de la distance normalisé à l'anode du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) après électrocinétique

**Figure V.12.** Variation de la teneur en eau en fonction de la distance normalisé à l'anode du mélange 100% smectite+plomb (0,1M) après électrocinétique

**Figure V.13.** Profils du pH au cours du traitement dans le compartiment cathodique

**Figure V.14.** Evolution de la conductivité des mélanges kaolinite+smectite+plomb en fonction du temps

**Figure V.15.** Evolution du flux électroosmotique de la Smectite+Kaolinite +plomb (0,1M) en fonction du temps

**FigureV.16.** Variation du pH des mélanges kaolinite+smectite+plomb (0,1M) après le traitement électrocinétique

**Figure V.17.** Variation de la teneur en eau normalisée en fonction de la distance normalisée par rapport à l'anode

**Figure V.18.** Variation du volume poreux en fonction du diamètre des pores pour le mélange 100%kaolinite+ plomb (0,1M)

**Figure V.19.** Variation du volume poreux en fonction du diamètre des pores pour le mélange 100%smectite+ plomb (0,1M)

**Figure V.20.** Variation du volume poreux en fonction du pourcentage de smectite

**Figure V.21.** Variation de la taille des pores de la kaolinite+Pb(0,1M)

**Figure V.22.** Variation de la taille des pores de la smectite+Pb(0,1M)

**Figure V.23.** Variation de la taille des pores de la 25%smectite+Pb (0,1M)

**Figure V.24.** Variation de la taille des pores de la 50%smectite+Pb (0,1M)

**Figure V.25.** Consommation énergétique de deux échantillons de kaolinite

**Figure V.26.** Consommation énergétique des différents mélanges étudiés



# Table des tableaux

## Chapitre 1

**Tableau I.1.** Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces

**Tableau I.2.** Propriété physico chimique de l'élément plomb

**Tableau I.3.** Propriétés des différents sols

## Chapitre 2

**Tableau II.1.** Récapitulatif des essais électrocinétique effectués sur la Smectite mélangée à l'eau et au plomb (0,1 M)

**Tableau II.2.** Récapitulatif des essais électrocinétique effectués sur la Smectite +Kaolinite mélangée à l'eau et au plomb (0,1 M)

**Tableau II.3.** Temps d'attente avant prélèvement calculés grâce à la loi de stokes pour chaque classe granulométrique

## Chapitre 3

**Tableau III.1.** Caractéristiques des matériaux

**Tableau III.2.** Comparaison des coefficients de compressibilité avec les travaux de Hammad 2010

## Chapitre 4

**Tableau IV.1.** Différents paramètres initiaux des mélanges étudiés

## Chapitre 5

**Tableau V.1.** Valeurs initiales de pH, conductivité et la teneur en eau de chaque mélange



*Introduction générale*



La dépollution des sols ou décontamination des sols consiste principalement à rendre le sol et le sous-sol d'une zone apte à un nouvel usage industriel ou un usage résidentiel, voire dans les cas extrêmes apte à un retour à la nature ou à un usage agricole, après qu'il eut été pollué par une activité ou un accident industriel. En effet, la présence de polluants dans le sol pose un problème de toxicité dès lors que ces polluants migrent (sous l'effet de l'écoulement des eaux, de la manipulation de la terre, de plantations) et se retrouvent dans la chaîne alimentaire ou entrent en contact avec l'homme. La présence de polluants dans un sol (hydrocarbures, solvants chlorés, métaux lourds, et...) peut avoir une origine accidentelle ou résulter de l'accumulation de déchets toxiques dans des décharges ou dépôts industriels, ou simplement être liée à l'activité industrielle. Par ailleurs, même si le danger pour l'environnement lié à la pollution d'un site n'apparaît pas comme immédiat, on peut vouloir le dépolluer pour le valoriser (en zone constructible par exemple) en réduisant le risque qu'il fait courir aux futurs utilisateurs.

Il existe différentes méthodes permettant d'extraire les polluants présents dans le sol. Ces méthodes dépendent du type de polluant (hydrocarbures, métaux lourds, produits chimiques divers, etc.) et de la nature du terrain (perméable ou non, granuleux, présence d'eau, etc.). Parmi ces méthodes on distingue l'extraction sous vide, le traitement biologique, les procédés thermiques, le confinement. Cette dernière méthode ne constitue pas à proprement parler une action de dépollution car on se contente d'empêcher les polluants de migrer en interposant des barrières étanches (géotextiles, géo membranes, murs de béton, couche d'argile, etc.) entre le milieu pollué et le milieu sain. Cette méthode est utilisée lorsque les autres sont inopérantes.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique des travaux antérieurs sur le traitement des sols argileux. Le comportement des métaux notamment le plomb, dans ces sols, lors de traitement sera présenté. Les paramètres qui influent le traitement électrocinétique tels que le pH, la conductivité et le flux électroosmotique seront également présentés dans cette partie.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation du banc d'essai ainsi que les techniques de caractérisation employées durant notre étude. On détaillera la description de la méthode électrocinétique en présentant la préparation des échantillons, le déroulement des essais et les mesures effectués pendant et après traitement. On présentera aussi les techniques

de caractérisation physico-chimiques tels que la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'infrarouge, les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques et aussi la porosité au mercure.

Les méthodes de caractérisation évoquées dans le chapitre II seront mises en œuvre dans le chapitre III ou l'analyse des échantillons avant traitement fera l'objectif du troisième chapitre.

Le chapitre IV et le chapitre V sont consacrés à l'étude électrocinétique des différents mélanges d'argile. Dans le quatrième chapitre, nous étudierons des mélanges avec de l'eau. Le relevé des différents paramètres au cours et après traitement sont indispensables pour comprendre les phénomènes de transport qui auront lieu ainsi que les changements structuraux qui accompagnent ces phénomènes.

De même, le dernier chapitre évoquera le traitement électrocinétique des mélanges présents de notre étude. Les échantillons, cependant sont pollués au plomb. L'influence du plomb sur les argiles sera présentée à travers les résultats obtenus.

Enfin, ce travail se terminera par une conclusion générale qui résumera les différents aspects traités ainsi que quelques perspectives qui peuvent être envisageables ultérieurement.



*Chapitre 1 :*  
**Revue bibliographique**

## Sommaire

I.1. Les argiles	p.8
I.1.1. Présentation	p.8
I.1.2. Propriétés des argiles	p.11
I.1.2.1. La charge des argiles	p.11
I.1.2.2. Capacité d'échange cationique (CEC)	p.11
I.1.2.3. Modèles de double couche électrique	p.12
I.1.2.4. Le potentiel zêta	p.14
I.2. Méthodes de dépollution des sols	p.15
I.2.1. Dépollution par remplacement	p.15
I.2.2. Dépollution physico-chimique	p.16
I.2.3. Extraction par aspiration	p.16
I.2.4. Extraction par injection	p.16
I.2.5. Traitement par flottaison	p.16
I.2.6. Extraction électrique	p.16
I.3. Le plomb	p.17
I.3.1. Généralité et concept de base	p.17
I.3.2. Comportement du plomb dans le sol	p.19
I.3.3. Interaction argile plomb	p.20
I.3.4. Toxicité du plomb	p.21
I.4. Méthode électrocinétique	p.22
I.4.1. Principe	p.22
I.4.2. Réactions mises enjeu	p.23
I.4.2.1. Réactions chimiques	p.23
I.4.2.2. Les réactions électrochimiques	p.23
I.5. Phénomènes de transport indépendants du champ électrique	p.24
I.5.1. Électrolyse de l'eau et pH aux électrodes	p.24
I.5.2. L'électromigration	p.26
I.5.3. L'électroosmose	p.27
I.5.4. L'électrophorèse	p.28
I.5.5. Adsorption	p.28
I.6. Traitement électrocinétique : discussion des travaux réalisées	p.29
I.6.1. La technique électrochimique	p.29
I.6.2. Types de sol	p.29
I.6.3. Nature des polluants	p.30
I.6.4. Influence du pH	p.31
I.6.5. Influence de différence de potentiel	p.33
I.6.6. Influence de la potentielle électrocinétique (potentiel zêta)	p.34
I.6.7. Flux électroosmotique	p.34
Conclusion	p.35

## Chapitre 1

### Revue bibliographique

Le premier chapitre représente une revue bibliographique sur les argiles, la technique électrocinétique et les travaux réalisés sur la dépollution des sols. La première partie de ce chapitre traite notamment les aspects théoriques concernant les techniques employées pour les différents sols argileux, la deuxième partie rassemble quelques travaux issus de la littérature et dans les lesquels la technique électrocinétique est mise en œuvre.

#### I.1. Les argiles

##### I.1.1. Présentation

Il existe plusieurs définitions des argiles. Le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des roches, en physique des sols, ou en poterie. Il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique. Sous cette appellation générique se cache une grande variété de matériaux, dont le point commun est de posséder des minéraux à base de silicates et dont la structure confère à ces matériaux des propriétés bien spécifiques quant à leur interaction avec l'eau.

Les argiles sont des silicates d'aluminium organisés en feuillets formés d'un empilement successifs de couches tétraédriques ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ )<sup>2-</sup> et octaédriques ( $\text{Al}_2\text{OH}_4$ )<sup>2+</sup>. Des substitutions iso morphiques de Si par Al dans la couche tétraédrique et d'Al par Fe et Mg dans la couche octaédrique vont générer des charges négatives sur les feuillets qui sont compensées par des cations majeurs tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  mais également par des éléments traces comme exemple le  $\text{Pb}^{2+}$ .

Chaque zone de cassure des feuillets est également chargée électriquement, or ces cassures sont nombreuses car les argiles sont des particules de petite taille (2 $\mu\text{m}$ ). Les argiles possèdent donc une forte réactivité chimique et physique, ainsi qu'une importante surface de contact et peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, et peuvent fixer les métaux par 3 mécanismes principaux : l'échange ionique, l'adsorption physique et l'adsorption chimique (*ALLOWAY, 1995*).

En fait, le terme « argile » a un double sens : il désigne à la fois les minéraux argileux eux-mêmes, et les sols et roches contenant une assez grande quantité de particules argileuses. En Mécanique des Sols, on définit la fraction argileuse d'un sol comme étant la teneur en

particules de moins de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le matériau est lui-même qualifié d'argile s'il contient plus de 50% de minéraux argileux (et une faible quantité de matières organiques).

Ils existent différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'espace interfoliaire et la structure du feuillet. Dans cette classification 4 groupes se distinguent (*MCKENZIE (1975) et BRINDLEY (1966)*) :

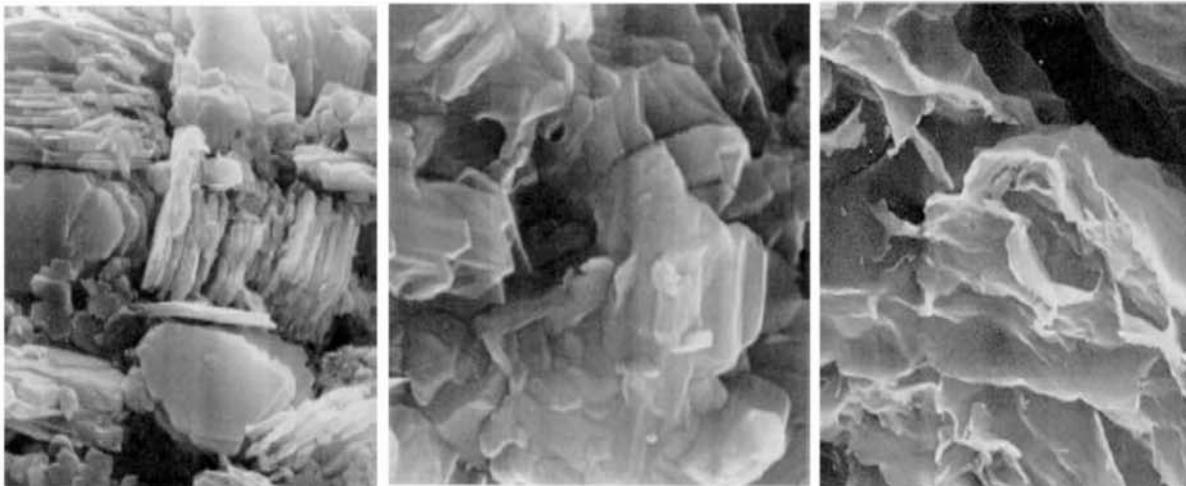
*a) Minéraux à 7 Å*: le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O). Il est qualifié de T O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

*b) Minéraux à 10 Å*: le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de TOT ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

*c) Minéraux à 14 Å*: le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets TOT et de couches octaédriques interfoliaires.

*d) Minéraux interstratifiés*: La dimension de l'espace interfoliaire est variable.

Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles.



**Kaolinite**

**Illite**

**Montmorillonite**

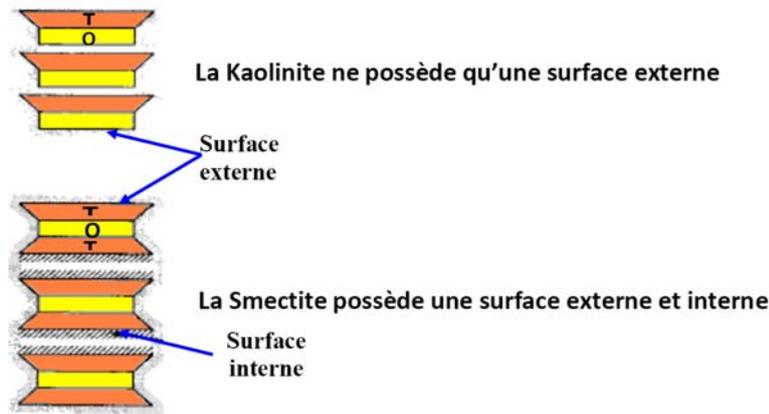
**Figure I.1.** Cliché au microscope électronique à balayage de 3 types d'argiles

**Tableau I.1:** Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces (*JASMUND ET LAGALY, 1992*)

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure (couche T, couche O)						
Kaolinites	Kaolinite, Halloysite, Dickite	Minéraux à 2 couches T-OT-O						
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-TT-O-T						
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O, Cations						
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-OT-O-T-O						
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>T-O-T</td> <td></td> <td>T-O-T</td> </tr> <tr> <td></td> <td>T-O-T</td> <td></td> </tr> </table>	T-O-T		T-O-T		T-O-T	
T-O-T		T-O-T						
	T-O-T							

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure par rapport à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface.

Les Smectite ont les surfaces totales maximales : surface Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorite



**Figure I.2.** Représentation schématique montrant la différence entre la surface spécifique externe et interne des particules argileuses (*ESLINGER ET PEAVER 1988*)

## I.1.2. Propriétés des argiles

### I.1.2.1. La charge des argiles

Une particule d'argiles est généralement chargée négativement et ceci pour trois raisons principales :

- Les imperfections du réseau cristallin de la particule. Ces imperfections provoquent des remplacements isomorphiques à l'intérieur du réseau. Ceci conduit à un déficit des charges qui apparaît sous forme de charge négative portée par le réseau.
- L'ionisation de groupe chimique présent à la surface de la particule. Dans le cas des argiles, ces groupes sont des groupes hydroxydes. la charges dépend de l'importance de l'ionisation et donc de pH.
- L'adsorption préférentielle de certains ions contenus dans la solution. Ces adsorptions se produisent sur des sites où les valences des atomes du réseau ne sont pas toujours compensées. Ce phénomène dépend évidemment entièrement de la nature des ions dans la phase aqueuse et qui sont susceptibles de s'adsorber.

Le processus d'apparition de charges peut provenir de la dissociation des groupes hydroxyles ou d'une adsorption d'ion spécifiques

### I.1.2.2. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique dans les argiles est due à deux phénomènes principaux (*GLAESER, 1953*).

La présence de substituions isomorphique (CEC interne) : la plus fréquente est la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans une couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour montmorillonite pour cette argile (*CAILLERE ET AL., 1982*). La distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la

surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées.

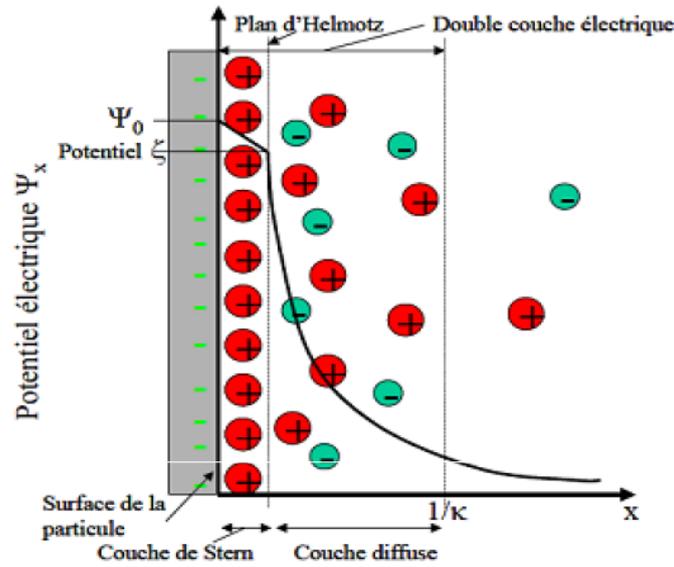
Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent. Il y a apparition de groupes Silanol (Si-OH) ou Aliminol (Al-OH) qui, en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordures de feuillet prennent une importance liée au pH. Langmuir (1997) a démontré que les charges de bordures de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité d'échange d'une smectite.

#### I.1.2.3. Modèles de double couche électrique

À l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée "double couche", possédant des propriétés différentes de celles du réservoir. Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche.

La théorie de la double couche électrique a été proposée initialement par Gouy et Chapman en 1910. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse possédant des propriétés différentes de celles du réservoir et qui, au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), récupère les propriétés du réservoir électrolytique (potentiel nul, concentrations en ions identiques à celles du réservoir). Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec le réservoir. L'équation de Poisson-Boltzmann permet d'accéder aux profils du potentiel électrique dans la couche diffuse et des concentrations ioniques au-delà de la surface chargée.

Dans ce modèle, les ions sont considérés comme ponctuels et le solvant comme un continuum diélectrique, hypothèses non satisfaisantes surtout lorsqu'on se trouve à proximité de la surface chargée. Il a donc été indispensable de définir un nouveau modèle permettant de rendre compte de la taille finie des ions.



**Figure I.3.** Évolution du potentiel électrique dans la double couche électrique.

Le modèle de Stern a été introduit en 1924. L'interface solide solution se décompose alors en deux parties. La première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur de matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. Cette couche est donc exempte d'ions et peut être identifiée comme un condensateur de capacité  $C_s$ . La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern.

Le modèle de Stern, montrant l'existence d'une distance en deçà de laquelle les ions ne peuvent se loger. La décroissance du potentiel entre la surface et cette distance est alors linéaire (condensateur de capacité  $C_s$ ). Les équations régissant l'interface sont :

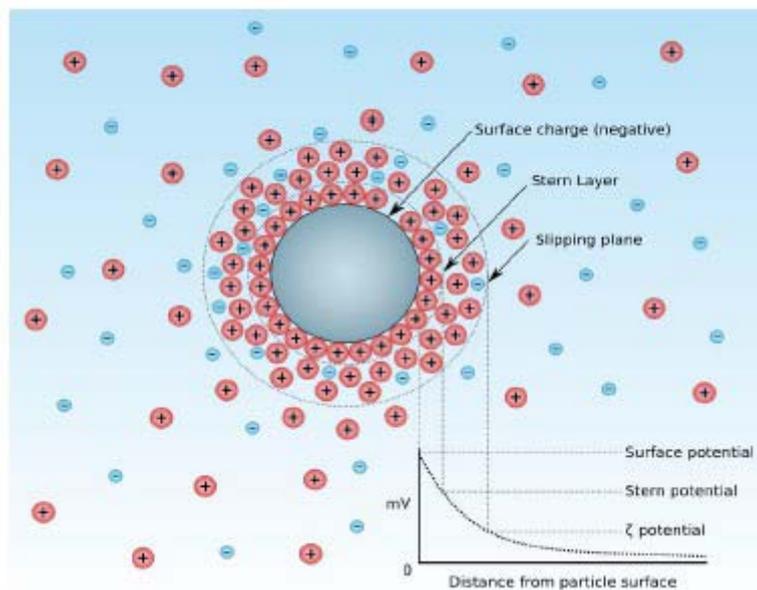
$$\sigma_0 = \sigma_d + e(\psi_0 - \psi_d) = \sigma / C_s$$

Par ailleurs, dans chacun de ces modèles, le plan de surface accueille lui-même les ions déterminant le potentiel, comme  $H^+$  et  $OH^-$  en général, ou des ions participant à la structure du minéral. Pour chacun des ions déterminant le potentiel, peut être défini une loi d'action de masse décrivant son association avec un site de surface. La charge de surface est alors calculée en tenant compte de ces équilibres d'association, et dépend par conséquent à la fois des constantes d'équilibre, des concentrations en ions déterminant le potentiel dans la solution, et d'un nombre total de sites de surface.

## I.1.2.4. Le potentiel zêta

Lorsqu' il est appliqué un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. Cependant, il est possible de le relier à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse, dit plan externe de Helmholtz.

Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel Zêta ou  $\zeta$ . Il dépend principalement de deux paramètres : le potentiel au plan interne de Helmholtz, qui peut être du signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le potentiel Zêta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques.



**Figure I.4.** Potentiel zêta d'une particule dans un milieu de dispersion

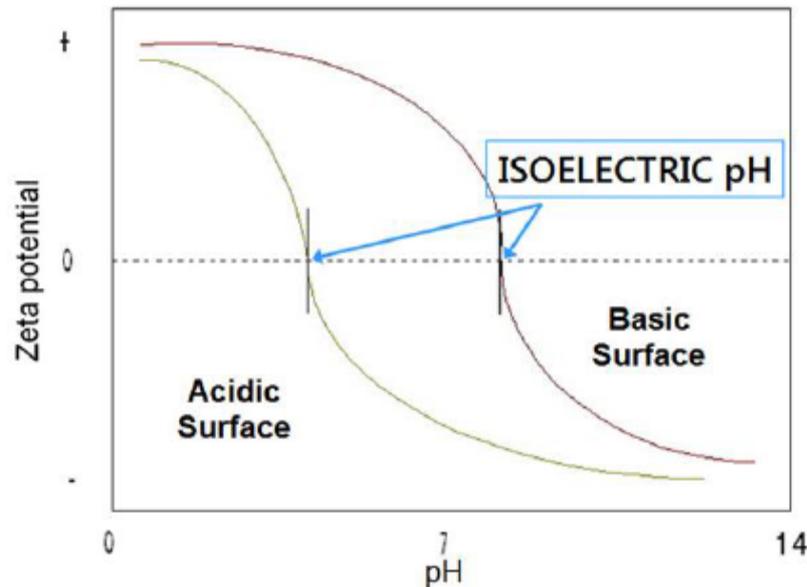


Figure I.5. Variation de potentiel zêta en fonction de pH

## I.2. Méthodes de dépollution des sols

Les méthodes de dépollution peuvent se classer en trois catégories : hors-site, sur-site et in-situ. Les deux premières nécessitent en général l'excavation de la terre à traiter, la dernière se fait par des procédés dits biologiques. Un autre type d'action existe : le confinement, mais ne constitue pas à proprement parler une action de dépollution. Il s'agit d'empêcher les polluants de migrer en interposant entre le milieu pollué et le milieu sain des barrières étanches (géotextiles, géo membranes, murs de béton, couche d'argile, etc.). Cette méthode est utilisée lorsque les autres sont inopérantes, et dans l'attente de trouver une technologie adaptée pour mener à bien un véritable traitement du site.

### I.2.1. Dépollution par remplacement

Historiquement, il s'agit de la première méthode employée : le sol contaminé est décapé sur toute l'épaisseur polluée. La terre enlevée est remplacée par de la terre saine prélevée ailleurs. Outre les coûts de transport induit les coûts liés au retraitement ou au stockage de la terre contaminée sont proportionnels au volume déplacé, qui dépend directement de la surface et de la profondeur de la zone polluée. La terre souillée est considérée comme un déchet industriel à partir du moment où elle est déplacée.

### **I.2.2. Dépollution physico-chimique**

L'injection dans le terrain d'un liquide ou d'un gaz sous pression susceptible de dissoudre le ou les polluants peut être utilisée lorsque ces derniers sont connus. Dans ce cas retraité sur place, de manière progressive, les terres souillées.

Ceci suppose une installation industrielle temporaire de retraitement pour :

- l'extraction de la terre à traiter (optionnel selon les méthodes)
- le processus de percolation ou d'injection de gaz
- la remise en place de la terre traitée (si elle a été excavée).

### **I.2.3. Extraction par aspiration**

Cette méthode est adaptée aux terrains sableux et relativement peu chère et pour les polluants volatils et semi-volatils (hydrocarbures notamment) : le terrain est mis en dépression par une pompe à vide, les vapeurs sont traitées par oxydation catalytique, condensation par réfrigération ou adsorption par du charbon actif. L'unité de traitement est mobile pour parcourir le site.

### **I.2.4. Extraction par injection**

Lors de l'application de la méthode dite de venting, sont injectés sous pression l'air, de l'azote ou de la vapeur.

Ce traitement est adapté aux terrains perméables à l'air, pour des solvants volatils, comme par exemple les solvants chlorés : des puits permettent l'injection et la récupération des vapeurs, retraitées comme lors de l'aspiration. Le sol peut en outre être chauffé (par micro-ondes) pour améliorer l'efficacité de la technique.

### **I.2.5. Traitement par flottaison**

Après extraction, la terre est tamisée ; on lui ajoute de l'eau et des agents tensioactifs. Les bulles d'air injectées dans le mélange emprisonnent les polluants. Cette méthode couvre la plupart des polluants à divers degrés.

### **I.2.6. Extraction électrique**

Cette méthode est principalement adaptée aux polluants ionisés : métaux lourds, certains ions organiques. La nature du terrain est peu importante pourvu que sa conductivité soit bonne (grâce à la présence d'eau par exemple). Des électrodes poreuses sont implantées de manière à générer un courant électrique dans le sol qui fait migrer les ions vers les électrodes de charge opposées. La récupération des polluants se fait par pompage par exemple.

### I.3. Le plomb

#### I.3.1. Généralité et concept de base

Du latin plumbum, le plomb est un élément présent naturellement dans l'environnement. Le plomb appartient au groupe IVB de la classification périodique, sa configuration électronique est  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$  avec deux électrons non appariés sur la dernière couche. Cette configuration électronique autorise en plus de la forme métal (0) les degrés d'oxydation (+2) et (+4). Quelques propriétés physico-chimiques de l'élément plomb dans le tableau I.2.

**Tableau I.2:** Propriété physico chimique de l'élément plomb

Numéro atomique	82
Masse atomique ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	207,2
Point de fusion	327 °C
Point d'ébullition	1740 °C
Densité	11,35
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^26p^2$
Valences	0, +2, +4
Rayons ionique (Å) $\text{Pb}^{2+}$ $\text{Pb}^{4+}$	0,94 à 1,49 0,78 à 0,94

Le cation  $\text{Pb}^{2+}$  est un acide au sens de Lewis. Mais c'est également une espèce chargée susceptible d'interactions électrostatiques avec des ions de signes contraires, pour former une liaison ionique (*SPOSITO, 1989*).

Dans le milieu naturel, le plomb peut être rencontré sous la forme de 4 isotopes stables :  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$  dont les pourcentages d'abondance naturelle sont respectivement 1,48%, 23,6%, 22,6%, 52,3%.  $^{204}\text{Pb}$  est la forme non radiogénique et les 3 autres espèces font partie des formes finales et stables du schéma de désintégration de l'uranium et du thorium. Le plomb possède également deux isotopes radiogéniques,  $^{210}\text{Pb}$  ( $t_{1/2}=22$  ans) et  $^{212}\text{Pb}$  ( $t_{1/2}=10$  ans). Ils sont utilisés comme outil de datation, comme marqueurs d'origine du plomb (nature de la source) et traceurs de phénomènes environnementaux (transferts abiotiques et biotiques). Le plomb est utilisé dans les matériaux environnementaux (sol, sédiment et plantes) pour différencier le plomb d'origine naturelle et celui issu de pollutions anthropiques.

La présence généralisée du plomb dans l'environnement est essentiellement due aux activités humaines. Cette origine anthropique est multiple car les utilisations passées ou présentes du plomb sont très nombreuses :

- ✓ Production d'essence au plomb. Le tétraéthyle de plomb ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) était le principal constituant des agents antidétonants ajoutés à l'essence, pour augmenter l'indice d'octanes. Cette utilisation est interdite depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1996. Avant son interdiction, le plomb utilisé dans l'essence représentait la majeure partie du plomb disséminé, dans l'air en raison des émissions de fumées.
- ✓ Protection contre les radiations. Du fait de sa densité importante, le plomb est utilisé pour la protection contre le rayonnement  $\gamma$ .
- ✓ Accumulateurs. Les batteries au plomb sont constituées de 2 électrodes, une positive ( $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ ) et une négative ( $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ ) immergées dans une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Une batterie contient environ 8,6 kg de plomb. Les batteries restent la principale utilisation du plomb actuellement.
- ✓ Peintures, pigments, apprêts. La cérusite ou blanc de plomb ont été utilisés dans les peintures pendant près de 2000 ans. Le plomb a également été utilisé comme composante de nombreux pigments en peinture. Le minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  pigment toxique est appliqué sous forme d'une couche antirouille sur de l'acier (interdit désormais comme peinture pour la coque des navires : submarine). Le stéarate de plomb ( $\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ ) et l'acétate de plomb ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO-O})_2$ ) sont ajoutés à la peinture ou aux vernis comme dessiccateurs. L'utilisation dans les peintures est stoppée depuis 2002.
- ✓ Verre et cristal. Le plomb est utilisé pour abaisser la température de fusion et pour assurer une meilleure transparence.

Une fois que le plomb est relâché dans l'atmosphère, il peut traverser des milliers de kilomètres, surtout si les particules sont submicroniques ou s'il est sous forme de composés organiques volatils.

Il se trouve dans les sols urbains, et provient des habitats anciens (peintures, chauffage au fuel...) ainsi que des émissions de fumées automobiles. Celui trouvé dans les sols ruraux vient plutôt des activités industrielles (production de batteries, ...), des munitions pour la chasse, des manufactures et des mines. Il faut aussi considérer le plomb qui vient de l'atmosphère et qui se dépose, le lessivage des peintures, ainsi que les pluies acides, le fonctionnement des décharges et des stations d'épurations. De fortes concentrations en plomb sont mesurées à proximité des

routes. Elles proviennent d'abord des anciennes émissions de gaz d'échappement des automobiles. Le plomb s'est alors solidement fixé aux particules de sol. Une petite partie de ce plomb peut être entraîné dans les rivières et les lacs, lors du processus d'érosion qui arrachent les particules de sol liées au plomb et les entraînent par ruissellement vers les hydro systèmes de surface.

Le mouvement du plomb associé aux particules du sol dépend du type de plomb (sels ou composés) et des caractères physicochimiques du sol.

Le niveau de plomb peut augmenter dans les plantes, les animaux, l'air, l'eau ou les sols. En effet, la consommation de produits contaminés entraîne le passage de plomb dans les organismes.

### **I.3.2. Comportement du plomb dans le sol**

La mobilité d'un élément dans le sol est son aptitude à passer d'un compartiment où il est retenu à un autre compartiment où il est retenu avec une énergie plus faible, le compartiment ultime étant la phase liquide ou éventuellement l'atmosphère du sol (*JUSTE, 1988*) La mobilité du plomb est principalement contrôlée par sa spéciation en phase aqueuse et par des processus d'adsorption/désorption ainsi que de dissolution/précipitation. Le rôle de certains paramètres, tels que le pH, le potentiel redox, la composition minéralogique du sol ou du sédiment et la présence de ligands ou de colloïdes dans la phase, va être déterminant. Le plomb étant en général considéré comme un élément peu mobile dans les milieux naturels, il a donc tendance à s'accumuler dans les « horizons superficiels » des sols.

Le pH est le facteur qui influence le plus la mobilité et la biodisponibilité du plomb (*SWAINE, 1986*). Les risques de mobilité sont supérieurs dans les milieux acides, alors que la solubilité diminue avec l'élévation du pH. A pH 5, le plomb semble majoritairement adsorbé aux oxydes et aux matières organiques (*ALLOWAY, 1995*), et une augmentation du pH a pour effet de rendre le plomb moins bio disponible. *ZHANG (1998)* remarque que le plomb est déplacé de la fraction sulfate  $PbSO_4$  vers la pyromorphite sous l'effet du pH et en présence d'apatite. *MARTINEZ ET MOTTO (2000)* ont montré, dans différents types de sol, que la concentration des métaux dans la phase aqueuse augmentait quand le pH diminuait. Les travaux de *SHU ET AL (2001)* ont mis en évidence un appauvrissement en Pb, Zn, Cu et Cd dans des horizons superficiels acides de sols miniers. Cet appauvrissement serait causé par une augmentation de la mobilité des métaux due à une acidification des résidus miniers.

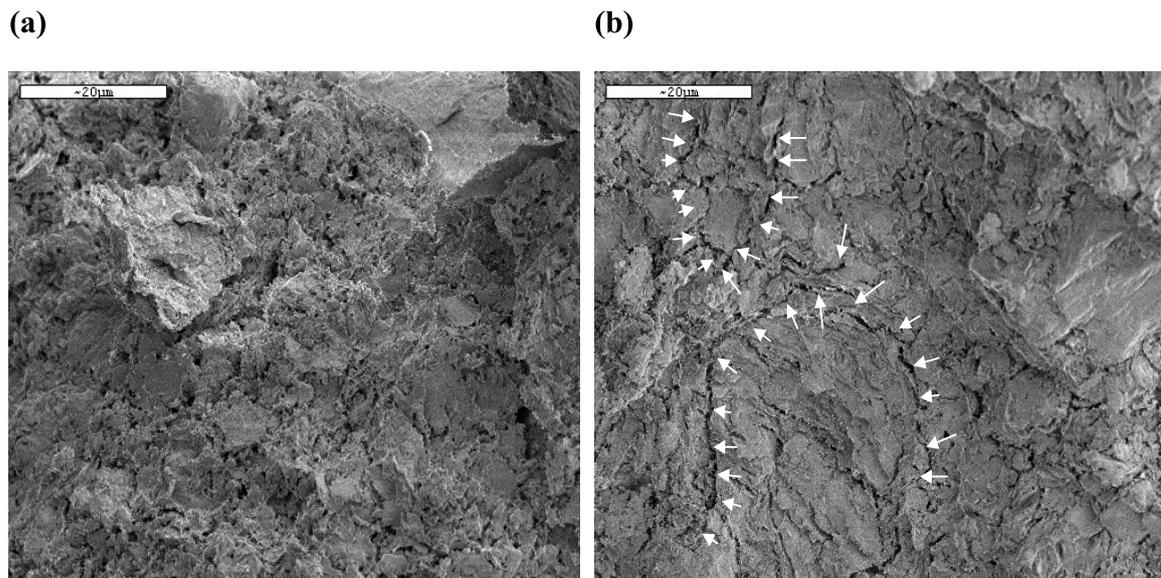
Il faut mentionner le chaulage des boues utilisées en agriculture. Il entraîne une augmentation de pH qui permet de réduire considérablement la mobilité et la biodisponibilité des métaux contenus. (*DOUCET ET AL, 1999*).

### I.3.3. Interaction argile plomb

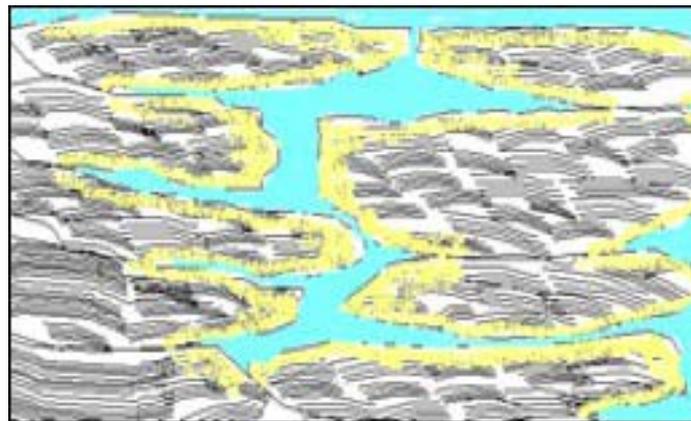
Des études ont montré que le plomb est capable de s'adsorber à la surface de la calcite et d'occuper les sites du calcium, malgré les différences de rayons ioniques entre le plomb et le calcium (*QIAN ET AL, 1994 ; STURCHIO ET AL, 1997*).

Les essais d'échange ionique, sur particules en suspension dans des solutions de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de concentration croissante montrent le passage de deux couches d'eau interfoliaire à une stratification deux couches/une couche. Le phénomène s'accompagne d'un élargissement et d'une chute d'intensité de la réflexion 001, témoignant d'un désordre croissant d'empilement des feuilletts smectitiques et d'une réduction de la taille des particules. Le couplage entre l'échange des cations compensateurs par  $\text{Pb}^{2+}$  et la perméabilité est lié à une restructuration du matériau à différentes échelles : les données de la diffraction par rayon X suggèrent une diminution du paramètre de désordre, l'observation au microscope à balayage MEB par cryofracture révèle, dans la bentonite compactée, l'apparition de chemins d'écoulement créés, à l'échelle microscopique, par la formation des microfissures connectées (*JOZJA ET AL, 2002-2003*) en mettant en évidence l'apparition des microfissures connectées après percolation (voir flèches figure I.6).

Cependant *LI ET LI (2000)* montrent qu'un sol riche en illite adsorbe plus de plomb qu'une kaolinite et ils attribuent ce résultat aux différences de charge de surface entre la kaolinite et l'illite. Parmi les minéraux argileux, la vermiculite présente une forte affinité pour les réactions d'échange avec le plomb (*RICKARD ET NRIAGU, 1978*).



**Figure I.6.** Clichés obtenus au MEB par cryofracture (a) de la bentonite hydratée et (b) totalement échangée par  $Pb^{2+}$  (N. JOZJA ET AL, 2002-2003)



**Figure I.7.** Schéma représentant l'écoulement de la solution (en bleu) entre les micros agrégats et les zones échangées au plomb (en jaune)

#### I.3.4. Toxicité du plomb

La problématique de « La pollution des sols » apparaît dans la directive cadre européenne relative à l'utilisation des boues de station d'épuration de 1986 (86/278/CEE). Cette directive fixe une teneur maximale en métaux dans les boues de stations d'épuration destinées à l'épandage sur des sols agricoles. Tout en encourageant l'utilisation elle vit à éviter les effets nocifs de ces boues sur les sols, la végétation, les animaux et l'homme. Les valeurs limites autorisées pour le plomb sont comprises entre 50 et 300 mg Pb/kg de sol sec, pour des sols dont

le pH est compris entre 6 et 7. Tous les textes réglementaires sortis depuis reprennent les seuils indiqués dans cette directive (*GAVALDA ET AL, 2005*).

Les impacts sur l'être humain

Il a de nombreux effets toxiques sur la santé, qui sont basés sur les niveaux de plomb dans le sang ou plombémie sanguine. Le plomb se diffuse rapidement vers les différents organes vitaux de l'homme tel le cerveau, les dents, les os, et ce travers la circulation sanguine. La demi-vie du plomb dans les tissus mous et dans le sang est de 30 jours environ, mais elle passe de 1 à 10 ans dans les os (*PICHARD, 2002*). En effet, le plomb dans l'organisme humain est responsable du saturnisme en cas d'exposition chronique. Il peut provoquer une grande fatigue, des troubles du comportement, de la mémoire, du sommeil, des systèmes immunitaires et reproducteurs, Les principaux organes cibles sont le système nerveux, les reins et le sang. En bloquant plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine, il entraîne une diminution du nombre de globules rouges et une anémie. De plus, le plomb traverse facilement la barrière placentaire par diffusion, d'où un risque d'exposition prénatale

#### **I.4. Méthode électrocinétique**

La méthode électrocinétique peut être une solution pour la dépollution des sols contaminés.

##### **I.4.1. Principe**

La décontamination du sol par méthode électrocinétique est l'application d'un courant électrique dans un sol ou dans l'eau souterraine pour concentrer les espèces chimiques ioniques (comme les métaux lourds) près des puits de récupération.

La technique est en essai sur pilote et l'on remarque la grande difficulté de mise en œuvre sur des sols hétérogènes. Cette technique permet de déplacer et extraire les contaminants du sol sous l'action d'un champ électrique, Dans ces conditions l'application d'un courant électrique à plusieurs effets :

Électrolyse de l'eau, les réactions d'oxydo-réduction et de la formation de gaz se produisent au niveau des électrodes  $H^+$  est produit à l'anode, et  $OH^-$  à la cathode. la différence de potentiel électrique conduit au flux électroosmotique est l'écoulement de l'eau interstitielle de l'anode vers la cathode puisque la plupart des sols ont la charge négative sur la surface (*HELMHOLTZ, 1879, GRAY ET MITCHELL, 1967*).

Le système électrodes -sol, le champ électrique amène les cations à se diriger vers la cathode et les anions vers l'anode : c'est l'électro migration. Ces déplacements conduisent à

des modifications des équilibres chimiques des milieux qui aboutissent à des réactions chimiques et des phénomènes d'adsorption et de désorption (*ACAR ET AL, 1992 ET 1993*).

#### **I.4.2. Réactions mises enjeu**

##### **I.4.2.1. Réactions chimiques**

Un grand nombre de réactions chimiques peuvent éventuellement se produire lors de la dépollution d'un milieu poreux, et dépendent de la nature de la phase solide, des espèces chimiques en présence dans la phase liquide, et des conditions physico-chimiques du système tels que le pH ou la température. Il peut s'agir par exemple de réactions de précipitation/dissolution, de réaction de complexation, ou encore de réactions d'oxydoréduction. Ces réactions peuvent être classées en deux grandes catégories : les réactions homogènes et les réactions hétérogènes.

La réaction chimique est généralement supposée comme l'étape la plus rapide du processus de la dépollution par rapport aux étapes de transfert, elle est alors considérée comme étant à l'équilibre : Si les transferts de matière n'offrent pas de limitation par rapport à la réaction chimique, la cinétique de la réaction chimique contrôle l'ensemble de la réaction hétérogène, l'hypothèse d'un équilibre local peut être avancée. Par conséquent, une réaction de ce type occasionnera seulement un retard à la migration électrocinétique des espèces dans le milieu qui devra être correctement pris en compte par un facteur de retard. Si par contre l'hypothèse d'un équilibre local ne peut être formulée, c'est-à-dire que les étapes de transfert sont limitantes par rapport à la réaction chimique, la réaction hétérogène peut devenir une réelle limitation au procédé d'électro-décontamination.

En effet, les phénomènes électrocinétiques, qui seront détaillés par la suite, provoquent le mouvement des espèces chimiques mais n'agissent que sur des espèces en phase liquide. A titre d'exemple une espèce adsorbée sur la matrice solide du milieu, ne pourra migrer qu'après désorption (*VILLERMAUX. J, 1993*).

##### **I.4.2.2. Les réactions électrochimiques**

Une réaction électrochimique est une réaction d'oxydo-réduction (échange d'électrons entre deux espèces). Dans le cas présent l'un des composés est une espèce chimique et l'autre une électrode, dont le potentiel a été convenablement choisi pour que la réaction ait lieu (*GUERNET ET HAMON, 1990*).

Pour réaliser ces conditions, il est nécessaire d'établir une surtension (ou sur potentiel) rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre de la solution (*TREMILLON,*

*1993A*). Cette surtension crée un déséquilibre du système et provoque une évolution (plus ou moins rapide) qui tend au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre.

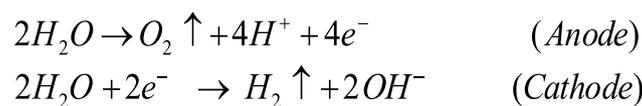
Lorsque le potentiel d'électrode est supérieur à celui de la solution électrolytique contenant ces ions, la réaction électrochimique est une oxydation et l'électrode est appelée anode. Si le potentiel d'électrode est inférieur à celui de la solution électrolytique, l'électrode est appelée cathode et la réaction électrochimique est une réduction. La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes (l'une jouant le rôle de l'anode et l'autre de la cathode) doit être supérieure à la différence entre les potentiels d'équilibre des systèmes oxydo-réducteurs, anioniques et cationiques.

## I.5. Phénomènes de transport indépendants du champ électrique

La convection hydraulique et la diffusion sont les deux phénomènes classiques de transport des espèces qui peuvent avoir lieu au cours du traitement électrocinétique d'un milieu poreux, indépendamment du champ électrique appliqué au milieu. Les principes de base de ces mécanismes sont décrits dans cette section afin de mettre en évidence les paramètres et variables à maîtriser au niveau du procédé.

### I.5.1. Électrolyse de l'eau et pH aux électrodes

L'électrolyse de l'eau est la réaction prédominante aux électrodes cependant des réactions secondaires peuvent parfois se produire (*ACAR ET AL SHAWABKEH, 1993*). Sous l'action du champ électrique, l'eau est oxydée à l'anode et réduite à la cathode selon le schéma réactionnel suivant :



La production des ions  $H^+$  et  $OH^-$  dépend du courant et donc du potentiel appliqué et de la conductivité de la solution (*HICKS ET TONDORF, 1994*).

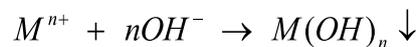
Si ces phénomènes ne sont pas contrôlés, les ions produits migrent à travers le sol par les différents phénomènes de transport déjà évoqués. On observe ainsi la progression d'un front acide vers la cathode et d'un front basique vers l'anode. Toutefois, les ions  $OH^-$  ont une mobilité électrique plus faible que les  $H^+$ . Leur progression vers l'anode est ralentie par le flux électro osmotique dirigé vers la cathode. L'avance du front alcalin est donc plus lente que celle du front acide, et ce dernier va alors dominer la chimie de l'échantillon (*ACAR ET ALSHAWABKEH, 1993 ; LARRAÑAGA, 1996*).

Ces variations de pH dans le temps et l'espace affectent les propriétés de la surface du solide (CEC, capacité d'adsorption, potentiel Zêta) et sont souvent déterminantes sur la spéciation et la solubilité des polluants (*PAMUKCU ET WITTLE, 1992*). Suite à cette électrolyse de l'eau les conséquences du développement de gradients de pH sont multiples.

Dans le cas d'une pollution métallique, l'avancée du front acide est bénéfique puisqu'elle entraîne la mise en solution des métaux dans le fluide des pores, favorisant ainsi leur mobilisation (*MARKS ET AL., 1992 ; HICKS ET TONDORF, 1994 ; LARRAÑAGA, 1996 ; HONG ET PINTAURO, 1996*). La concentration des métaux en solution s'accroît, entraînant une augmentation de la conductivité électrique. Cette conductivité plus forte va provoquer une baisse du flux électroosmotique, réduisant le transport convectif électroosmotique (*ACAR ET AL., 1994*).

L'augmentation de la conductivité va également entraîner une diminution du gradient électrique si on travaille en intensité imposée : il s'ensuit alors une diminution de l'électromigration. Dans des conditions de tension imposées, on observera une augmentation de l'intensité, donc de la consommation électrique (*HAMED ET AL., 1991, SEGALLE ET BRUELL, 1992 ; THEVANAYAGAM ET WANG, 1994 ; LARRAÑAGA, 1996*).

Vers la cathode, le pH étant alcalin, les métaux ( $M^{n+}$ ) précipitent sous forme d'hydroxydes, selon la réaction suivante :



Ce phénomène peut constituer de la limite à la technique, le polluant se trouvant ainsi immobilisé au niveau de la cathode. (*PROBSTEIN ET HICKS, 1993 ; HICKS ET TONDORF, 1994 ; HONG ET PINTAURO, 1996 ; LARRAÑAGA, 1996*). La concentration des métaux en solution va donc diminuer dans la zone cathodique, entraînant une baisse de la conductivité. Cette diminution de la concentration se traduit cette fois par une augmentation du gradient et donc une diminution de l'intensité électrique.

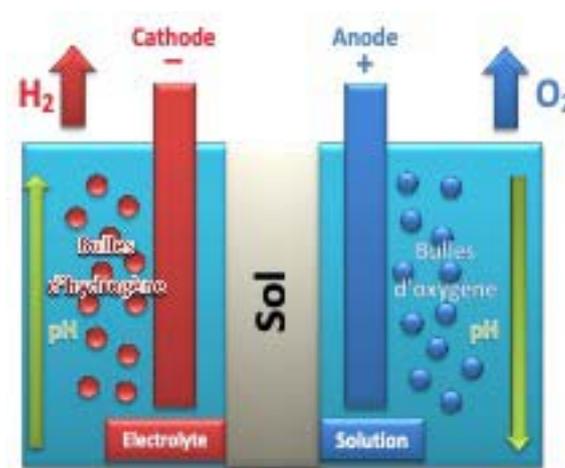
Dans le sol entre une augmentation de l'électroosmose dans cette zone est également observée, ce qui induit des pressions de pores négatives l'anode et la cathode.

Des gradients hydrauliques, positifs à l'anode, négatifs à la cathode se développent, ce qui tend à augmenter le flux à l'anode et à le diminuer à la cathode, initialisant ainsi un processus de succion. Cette disparité pourrait à l'origine de fissures qui conduit alors à l'arrêt total du flux (*THEVANAYAGAM ET WANG, 1994 ; ACAR ET AL, 1994*).

Pour pallier à ces problèmes différentes solutions peuvent être envisagées pour contrôler le pH des compartiments, ce qui permet généralement d'augmenter l'efficacité du traitement (*ACAR ET ALSHAWABKEH, 1993 ET 1996 ; LAGEMAN, 1993 ; LE HECHO, 1995; LARRAÑAGA, 1996; FOURCADE, 1996 ; COSTARRAMONE, 1996 ;DZENITIS, 1997*)

### I.5.2. L'électromigration

L'électromigration est le déplacement des ions de la solution interstitielle d'un milieu poreux, provoqué par une différence de potentiel imposée entre deux électrodes. Les ions se dirigent vers l'électrode de signe opposé à leur charge parallèlement au champ électrique imposé (Les cations vers la cathode et les anions vers l'anode).



**Figure I.8.** Représentation schématique du transport de particules par phénomène électrocinétique

Ce mécanisme de transport des espèces chimiques en solution est en réalité un cas particulier d'un autre phénomène électrocinétique : l'électrophorèse. L'électrophorèse (*BLANCO, 1996 ; MITCHELL, 1993*) est le déplacement, induit par un gradient de potentiel, de particules chargées (colloïdes, protéines, métaux lourds...) dans une solution (Figure I.8).

Les particules, en solution électrophorétique, sont soumises à différentes forces (Figure I.8). Les forces appelées retard électrophorétique et effet de relaxation sont dus à l'environnement chimique autour de la particule chargée. Dans le cas de particules de masse négligeable, comme les ions, les effets dus à l'environnement chimique sont négligés (*BLANCO, 1996*) et le déplacement des ions est appelé électromigration. Lors de l'étude du procédé d'électro-décontamination, l'électrophorèse est un phénomène généralement négligé car, dans les milieux poreux considérés, le mouvement des particules solides est très restreint (*PAMUKCU ET WITTE,*

1992). Dans ce cas précis la matrice solide du système est considérée comme une phase fixe et seule la solution interstitielle et les espèces qu'elle contient sont mobiles.

### I.5.3. L'électroosmose

En l'absence de tout gradient de pression appliqué au milieu lorsqu'un champ électrique est imposé entre deux électrodes situées de part et d'autre d'un milieu poreux, saturé par une solution ionisable, il est possible d'observer le déplacement du liquide, (Figure I.9). Ce phénomène électrocinétique appelé électroosmose et est connu depuis le début du 19<sup>ème</sup> siècle grâce aux travaux de Reuss (1808) (BONNEMAY ET ROYON, 1974).

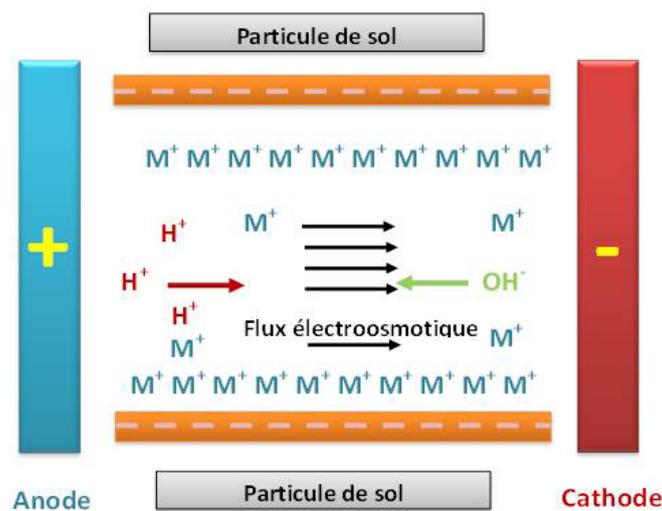


Figure I.9. Représentation schématique du phénomène d'électroosmose

Parmi les phénomènes électrocinétiques ayant lieu lors de l'électro-décontamination d'un milieu poreux, l'électroosmose semble être un phénomène des plus complexes tout en ayant une importance non négligeable sur le déroulement du procédé, Ce phénomène sera exposé en détail dans cette partie.

Différentes théories expliquant l'électroosmose sont décrites dans la littérature. La plus ancienne et la plus utilisée est celle de Helmholtz-Smoluchowski qui sera développée dans cette partie. La théorie de Helmholtz-Smoluchowski est basée sur un modèle introduit par HELMHOLTZ (1879) et affiné ensuite par SMOLUCHOWSKI (1914). Elle emploie le concept d'une double couche électrique autour des particules solides et d'un potentiel électrique à l'intérieur de celle-ci appelé potentiel zêta (HUNTER, 1981 ; HIEMENZ ET RAJAGOPALAN, 1997 ; MITCHELL, 1993 ; SHAPIRO ET AL., 1989).

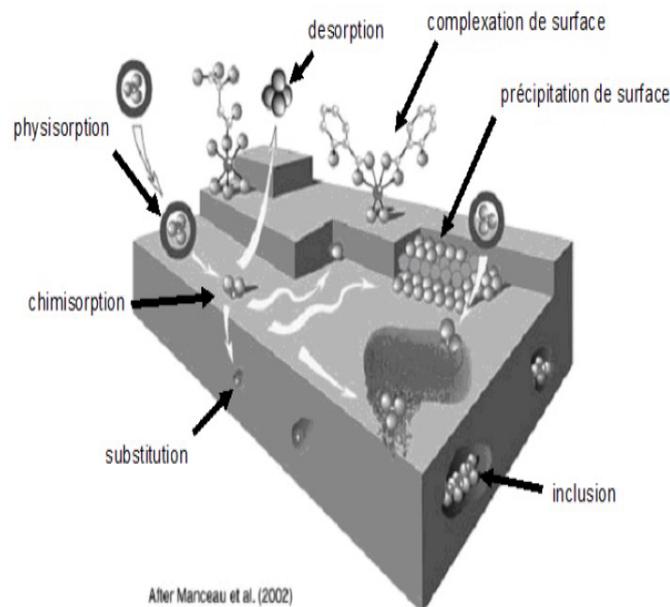
### I.5.4. L'électrophorèse

L'électrophorèse est le mouvement de particules en suspension dans un liquide, sous l'action d'un champ électrique. Il s'agit de la migration de particules chargées, au sein du sol hydraté, sous l'influence d'un champ électrique. Du fait de leurs caractéristiques propres et en fonction des conditions de l'électrophorèse ces particules auront des vitesses de migration différentes, ils vont donc se séparer les uns des autres. Les particules chargées négativement migrent vers l'anode et les particules chargées positivement se déplacent vers la cathode. On parle d'anaphorèse quand la migration s'opère vers l'anode et de cataphorèse quand elle a lieu vers la cathode (*ALSHAWABKEH ET ACAR 1996*).

### I.5.5. Adsorption

Elle désigne tout phénomène à l'interface conduisant à un changement de phase (solide-liquide) du soluté ou à la transformation d'une surface par la présence du soluté ou de son environnement.

L'adsorption implique la formation de liaisons chimiques de coordination à l'interface eau-solide (*SIGG ET AL. 2000*).



**Figure I.10.** Principales interactions à l'interface solide-liquide (*MANCEAU ET AL, 2002*)

Les phénomènes de sorption ne sont pas inhérents au processus d'électrocinétique mais contrôlent la concentration des espèces (*BARAUD, 1997*). Les principales interactions à l'interface solide-liquide sont présentées sur la figure I.10.

## I.6. Traitement électrocinétique : discussion des travaux réalisés

### I.6.1. La technique électrochimique

Plusieurs travaux scientifiques ont montré l'efficacité de la méthode de traitement électrocinétique pour la décontamination des argiles. Cette technologie, malgré les difficultés susceptibles d'être rencontrées en raison notamment des propriétés physico-chimiques des sols argileux (faible perméabilité, nature du polluant, etc.) reste prometteuse. Une adaptation des électrolytes avec en fonction des éléments polluants présents est alors nécessaire. De point de vue technologique, le traitement électrocinétique est simple à mettre en œuvre exigeant l'utilisation des équipements facilement manipulables. Ce procédé, peu gourmand en consommation énergétique, est utilisable in situ ou ex situ pour une vaste gamme de sols, c'est-à-dire, peut être employé pour sols argileux, des boues, et/ou des eaux souterraines, etc. la technique électrocinétique est surtout applicable pour une large variété de contaminants de différentes natures. Bien que ces avantages, cette technique présente, néanmoins, quelques inconvénients tels que le manque d'application de ce procédé sur le plan industriel et les changements engendrés par changement d'échelle.

### I.6.2. Types de sol

Plusieurs études de dépollution ont été menées sur des sables et des argiles ou des matériaux reconstitués en laboratoire. La faible perméabilité des argiles à l'eau, rend les méthodes de dépollution conventionnelles difficiles à mettre en œuvre. Cependant, la technique électrocinétique s'avère prometteuse.

La kaolinite est, de loin, le sol le plus utilisé pour l'étude de la décontamination par électrocinétique. Plusieurs autres études ont plutôt utilisé des sols fins comme des silts ou des tills ou des mélanges reconstitués en laboratoire.

Dans les travaux de *PAMUKCU ET AL (1992)*, des études sur des mélanges d'argile et de sable (0.07-0.9 mm) ont été réalisées. D'autres études ont été menées sur des mélanges de sables fins (0.075-0.15 mm) et moyens (0.15-0.3 mm) comme élaboré dans les travaux de *LINDGREN ET AL. (1991)*. De ce fait, l'électro-osmose est plus efficace dans les sols fins. Par conséquent, plus le volume des pores est faible, plus le déplacement de l'eau est facilité.

Dans les travaux de *PROBSTEIN ET HICKS (1993)* et *LINDGREN ET AL (1991)*, la taille des pores dans les sols peu perméables n'affecte pas les flux électro-osmotiques. Au contraire, ce flux électroosmotique est catégoriquement influencé par la taille des pores dans les sols fins, selon d'autres auteurs. Ce constat est confirmé par *LOCKHART (1993)* dans son

étude de deux types d'argile. Ses travaux comparatifs montrent que le débit électroosmotique est deux à quatre fois plus faible dans le cas d'une montmorillonite par rapport à une kaolinite en raison d'un volume moyen des pores inférieur la montmorillonite.

Les études menées par *SEGALL ET BRUELL (1992)* sur des mélanges limons/argiles supposent que le flux électroosmotique varie avec la taille des particules  $D_{10}$  et il augmente avec la porosité. Le tableau suivant présente l'influence des sols sur les coefficients de perméabilité  $k_h$  et  $k_{eo}$ .

**Tableau I.3:** Propriétés des différents sols

Matériau	$K_h$ (m/s)	Porosité	$K_{eo}$	$D_{10}$ (mm)
100% silt	$6,0 \cdot 10^{-7}$	0,371	$4,48 \cdot 10^{-9}$	0,07
90% silt 10% kaolin	$1,8 \cdot 10^{-8}$	0,444	$4,72 \cdot 10^{-9}$	0,01
100% kaolin	$3,0 \cdot 10^{-10}$	0,616	$1,23 \cdot 10^{-8}$	0,00015

Selon le tableau, le débit électroosmotique dépend de la teneur en argile de l'échantillon. L'échantillon présentant la teneur d'argile la plus importante présente un débit électroosmotique le plus fort,

Dans la plupart des cas, les sols étudiés ont été artificiellement contaminés en laboratoire. Il existe quelques travaux de décontamination réalisés sur des sols autres que de la kaolinite ou du silt, *CLARKE ET COLL (1995)* rapportent avoir testé de la tourbe, de l'argile, du sable et des sédiments, *BEAUREGARD (1996) ET MATHIEU (1996)* ont également travaillé sur des sols contaminés de provenance « industriels ».

### I.6.3. Nature des polluants

Une grande variété de polluants a fait l'objet d'expérimentations en laboratoire donnant des taux de décontamination fonction de la nature de polluant. Des études ont été réalisées avec des polluants organiques bien que ces derniers présentent une faible solubilité à l'eau. On obtient des taux de dépollution de 85-95 % pour du phénol (dans une argile polluée initialement à 500 mg/kg avec une consommation énergétique de 19-39 kWh/m<sup>3</sup> de sol), et de 95 % pour l'acide acétique sous certaines conditions (*SHAPIRO ET AL 1989*).

Les composés BTEX (benzène, toluène, éthylène et m-xylène) peuvent être mobilisés sous un champ électrique mais avec des taux de 30 %. L'isooctane et l'hexane sont très peu mobilisables (*BRUELL, SEGALL, WALSH, 1992*).

Les expériences en laboratoire montrent que les polluants organiques sont déplacés généralement par électro-osmose. Elles relient le degré de transport de ces polluants avec leur

solubilité (benzène :  $S > 1 \text{ g/l}$ ; toluène et m-xylène:  $0,1 < S < 1 \text{ g/l}$ ; iso-octane et hexane:  $S \ll 0,01 \text{ g/l}$ ) (*PROBSTEIN, HICKS, 1993*).

Des composés radioactifs ont été également testés [Report N°EK-BR-009-0292, 1992]. Le radium 226 avec une concentration initiale de 1000 ppm ne subit pas de déplacement au sein de l'échantillon malgré la présence d'un débit électroosmotique, Le rhodium avec une concentration de 50-300 ppm est partiellement déplacé. L'uranium présente le déplacement le plus important avec une concentration initiale de 1000 ppm. Généralement, la technique électrocinétique traite les sols pollués avec les métaux lourds, ces derniers présentent des taux de déplacement les plus importants sous l'effet du gradient électrique. La plage de métaux lourds étudiés est impressionnante et inclut, entre autres, le cadmium, le cuivre, le zinc, le chrome, le manganèse, etc, et notamment le plomb. On note alors des taux de décontamination de: 90-95 % pour du Cadmium(II) (argile avec une concentration initiale de cadmium de 99-114  $\mu\text{g/g}$  et consommation totale de 50-106  $\text{kWh/m}^3$  de sol) (*ACAR, HAMED, ALSHAWABKEH, GALE, 1994*), 75-95 % pour du Plomb(II) (argiles polluées avec une concentration initiale supérieure à 1500  $\mu\text{g/g}$  et une consommation de 29- 60  $\text{kWh/m}^3$  de sol traité) (*HAMED, ACAR, GALE, 1991*), 50 % pour le Chrome(III), 85-95% pour des sols (argiles et mélanges argile/sable) pollués avec du Strontium, Nickel, Cobalt, Cadmium (*PAMUKCU ET AL. 1992*).

#### 1.6.4. Influence du pH

C'est le facteur qui influence le plus la mobilité et la biodisponibilité du plomb (*SWAINE, 1986*). Les risques de mobilité sont plus grands dans les milieux acides, alors que la solubilité diminue avec l'élévation du pH. A pH 5, le plomb semble majoritairement adsorbé aux oxydes et aux matières organiques (*ALLOWAY, 1995*), et une augmentation du pH a pour effet de rendre le plomb moins bio-disponible.

Le suivi de la dépollution d'une argile polluée (par exemple en cadmium) pendant le traitement électrocinétique dépend de deux paramètres qui sont le pH et la concentration en Cd. Ces deux paramètres sont relevés à partir d'eau de pore. Durant ce traitement, il est intéressant de conditionner la cathode de la cellule en maintenant son pH voisin de la valeur de 3 (2 par exemple) et ce en ajoutant en continu une solution d'acide sulfurique. La précipitation dans le sol des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sous forme d'hydroxydes, dans une zone proche du catholyte a été évité. Les ions  $\text{Cd}^{2+}$  s'électro-déposent sur la cathode sous forme métallique. Un taux de dépollution de 98,5 % est atteint pour l'ensemble du pilote (*PASCAL MARCEAU ET AL - 1998*).

L'évolution du pH à différents courants :

- ✓ Lorsque le pH dans le réservoir cathodique commence à diminuer, le débit électroosmotique commence ainsi à diminuer. L'un des raisons pourrait être le milieu acide de la cellule entière (HAMED ET AL, 1991).
- ✓ L'électrolyse aux extrémités anodique et cathodique finit par produire, respectivement, deux environnements : acides et alcalins. Le flux provenant de comportement anodique neutralise le comportement cathodique, ce changement a pour effet la modification de pH.
- ✓ A courant plus élevée, la neutralisation de la base de la cathode devient plus rapide car plus fort (JIHAD T., ET AL, 1997).

Si on reporte les variations, avec le temps, du pH et de la conductivité de la solution de travail pour différentes tensions, on peut remarquer une similitude dans la variation de ces deux paramètres ; le pH et la conductivité diminuent au début jusqu'à atteindre progressivement un état stable à la fin du traitement. En d'autres termes, la réaction de l'électrolyse de l'eau, qui sa vitesse est liée au potentiel électrique, domine le comportement cinétique du pH. Le pH de la solution augmente avec le gradient de potentiel.

La précipitation fait intervenir deux phases dissoutes et donne naissance à des corps solides et insolubles :

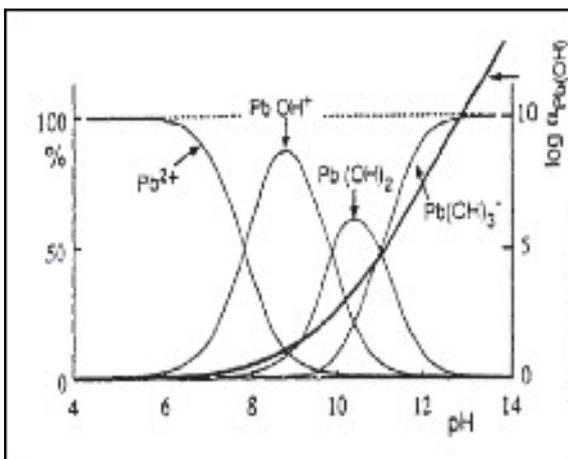
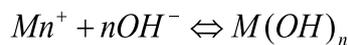


Figure I.11. Répartition des différentes formes en fonction du pH pour le plomb (TREMILLON, 1993)

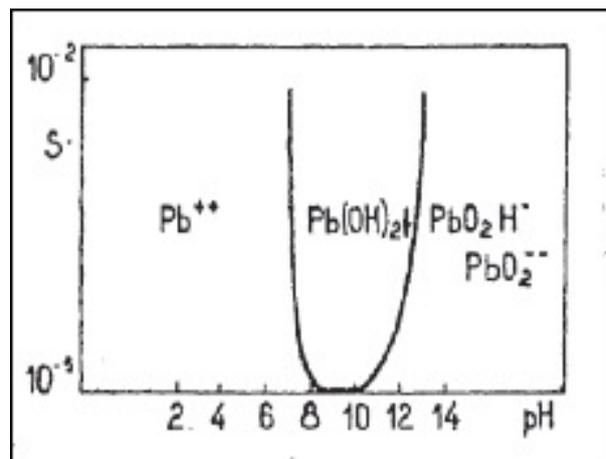


Figure I.12. Solubilité apparente du plomb en fonction du pH (CHARIOT, 1993)

L'évolution du coefficient  $\alpha_M(L)$  en fonction de la concentration du ligand L peut être représentée graphiquement. Si le ligand est représenté par l'ion  $\text{OH}^-$ , le coefficient de complexation devient  $\alpha_M(\text{OH})$  et on représente l'évolution du  $\log \alpha_M(\text{OH})$  en fonction du pH. La courbe de solubilité permet de connaître la stabilité des différentes phases selon des domaines de pH.

### I.6.5. Influence de différence de potentiel

Les études montrent que la diminution de la conductivité électrique à la cathode, en relation avec la précipitation des polluants est responsable de l'augmentation du potentiel électrique dans cette zone.

L'essai avec de l'eau distillé permet de tester la variation de la différence de potentiel en fonction du temps à différentes intensités fixées. La tension atteint rapidement une valeur élevée pour des essais effectués à des courants plus élevés.

Tous les tests montrent, également, une augmentation de la différence de potentiel dans un premier temps qui à la fin se stabilise à une valeur constante. La valeur maximale varie entre 4 et 6 V/cm pour tous les tests. En conclusion, il paraît que le pH n'a pas d'effet sur la différence de potentiel entre les deux électrodes (*JIHAD T ET AL, 1997*).

La tension aux bornes des électrodes a démarré par un maximum de 44,5V, pour décroître rapidement jusqu'à 9,2 V. Cette diminution est due à l'augmentation de la force ionique de l'eau de pores (Test argile + Cd) (*PASCAL MARCEAU ET AL, 1998*).

La haute tension peut améliorer la mobilité ionique des contaminants et augmenter les taux de réactions électrochimiques en particulier à l'anode, produisant ainsi plus de protons et de diminuer le flux électroosmotique de transport. En revanche, les faibles tensions sont insuffisantes pour nettoyer les sols contaminés (*JIH-HSING CHANG ET AL, 2005*).

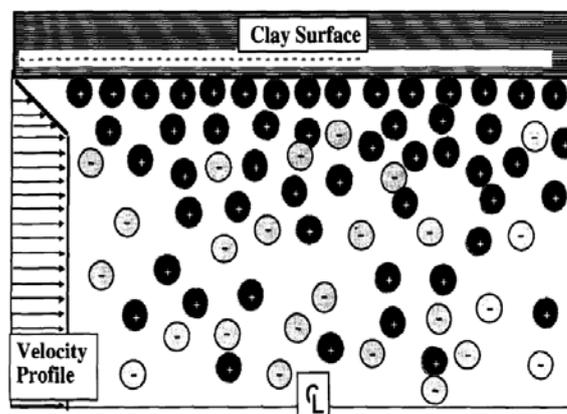


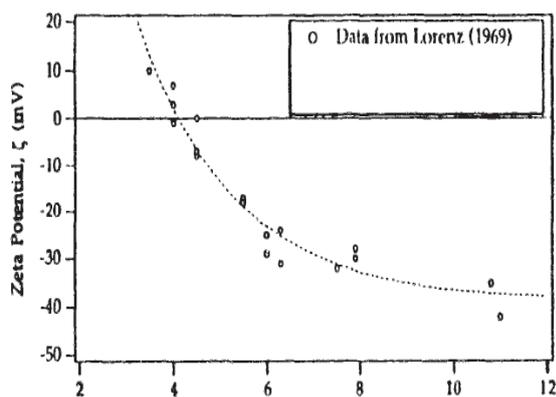
Figure I.13. Illustration schématique des processus électrocinétique dans une porosité du sol (*A.P. SHAPIRO, 1989*)

### I.6.6. Influence de la potentielle électrocinétique (potentiel zêta)

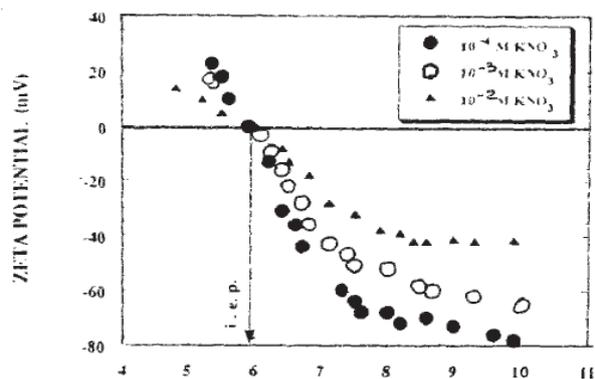
Le potentiel zêta renseigne sur la charge électrique superficielle des particules. Il est positif pour des pH inférieurs au pH du point isoélectrique de la particule et négatif pour des valeurs supérieures. Ainsi, des tests réalisés sur des kaolinites et faisant intervenir deux types de polluant, ont donné des résultats différents en électro-osmose selon les conditions du pH du liquide :

Les kaolinites polluées avec du phénol présentaient une circulation du liquide en direction de la cathode (potentiel zêta  $\xi < 0$ ).

Les kaolinites polluées avec des concentrations initiales d'acide acétique de 0,1 et 0,5 M, donnaient un sens de circulation du liquide inversé vers l'anode (potentiel  $\xi > 0$ ). D'après les auteurs, les valeurs de pH très acides obtenues en présence d'acide acétique ( $\text{pH} < 3$ ) expliqueraient la valeur positive du potentiel zêta et le sens de circulation du liquide vers l'anode.



**Figure I.14.** Évolution du potentiel zêta en fonction du pH dans des kaolinites (EYKHOLT, DANIEL, 1994)

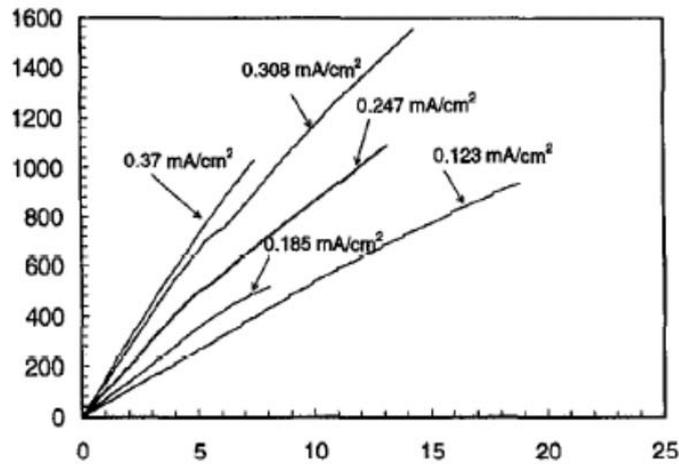


**Figure I.15.** Influence du pH et de la concentration ionique sur le potentiel zêta du colloïde  $\text{TiO}_2$  (ACAR, ALSHAWABKEY, GALE, 1993)

Le potentiel zêta est sensible aux variations du pH et augmente en valeur absolue pour des pH élevés sous l'influence des hydroxyles  $\text{OH}^-$  du liquide. De plus, la valeur du potentiel zêta diminue en valeur absolue quand la concentration du polluant augmente (ACAR ET AL. 1993).

### I.6.7. Flux électroosmotique

La figure I.16 présente la variation des flux électroosmotiques avec le temps et à diverses densités de courant.



**Figure I.16.** variation des flux électroosmotiques avec le temps et à diverses densités de courant

Il est clair que des tests avec des densités plus élevée génèrent des débits plus élevés. Par exemple, l'essai effectué à  $0,37 \text{ mA/cm}^2$  a produit un débit total de 750 ml après cinq jours alors que le test à  $0,123 \text{ mA/cm}^2$  produit environ la même quantité (750 ml) après 15 jours. Les résultats de ces tests indiquent que le débit est bien proportionnel aux courants appliqués aux bornes de la cellule. C'est comme prévu puisque les dépenses en énergie sont plus élevées pour plus de courants. Lors de la décontamination des sols par électrocinétique, le débit électroosmotique constitue un indicateur important sur le mouvement de contaminants.

L'électro-osmose ainsi que l'électro-migration sont de plus en plus importantes à des courants plus élevés ce qui favorise le déplacement rapide du front acide vers la cathode. Également le pH exerce une influence sur le flux électroosmotique. En effet, pour des pH se situant entre 2 et 10, un changement progressif du débit est observé. Néanmoins, pour des pH au-delà de 10 (c'est-à-dire entre 10 et 12), une forte augmentation du flux électroosmotique prend lieu. Pour une période de 10 jours, le débit obtenu à un pH de 10 est égal à 500 ml tandis que pour un pH=12 le débit est de 2000 ml. De façon générale, les résultats obtenus pour une kaolinite indiquent que le flux électroosmotique est favorisé pour des valeurs élevées de pH (*JIHAD ET HAMED, 1997*).

## Conclusion

Ce chapitre constitue une revue bibliographique permettant d'avoir une idée sur les différents aspects intervenant en électrocinétique et son rapport avec les sols argileux. Dans un premier temps, nous avons présentés les différentes techniques utilisées dans le traitement des sols argileux ainsi que le comportement du plomb, un métal parmi plusieurs d'autres, dans ces

sols. Ceci fut une introduction à la méthode électrocinétique, technique objet de nos travaux de thèse. Lors de la présentation de la méthode électrocinétique nous avons mis l'accent sur les différents phénomènes de transport qui ont eu lieu et l'influence des différents paramètres présents.

*Chapitre 2 :*  
**Méthodes expérimentales**

## Sommaire

II.1. Essais électrocinétiques	p.39
II.1.1. Cellule électrocinétique	p.39
II.1.2. Protocole expérimental	p.40
II.1.2.1. Préparation des échantillons	p.40
II.1.2.2. Mise en place des échantillons et démarrage des essais	p.42
II.1.2.3. Les paramètres suivis durant les essais	p.42
II.1.2.4. Les paramètres mesurés après les essais	p.43
II.2. Caractérisation géotechnique	p.44
II.2.1. Limites d'Atterberg, limite de liquidité, limite de plasticité	p.44
II.2.2. Teneur en eau	p.44
II.2.3. Essais œdométriques	p.44
II.3. Caractérisation physico-chimique	p.45
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	p.45
II.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	p.46
II.3.3. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)	p.47
II.3.4. La sédimentométrie	p.47
II.3.5. Technique de congélation – lyophilisation	p.48
II.3.6. Porosimétrie au mercure	p.48
Conclusion	p.49

## Chapitre 2 Méthodes expérimentales

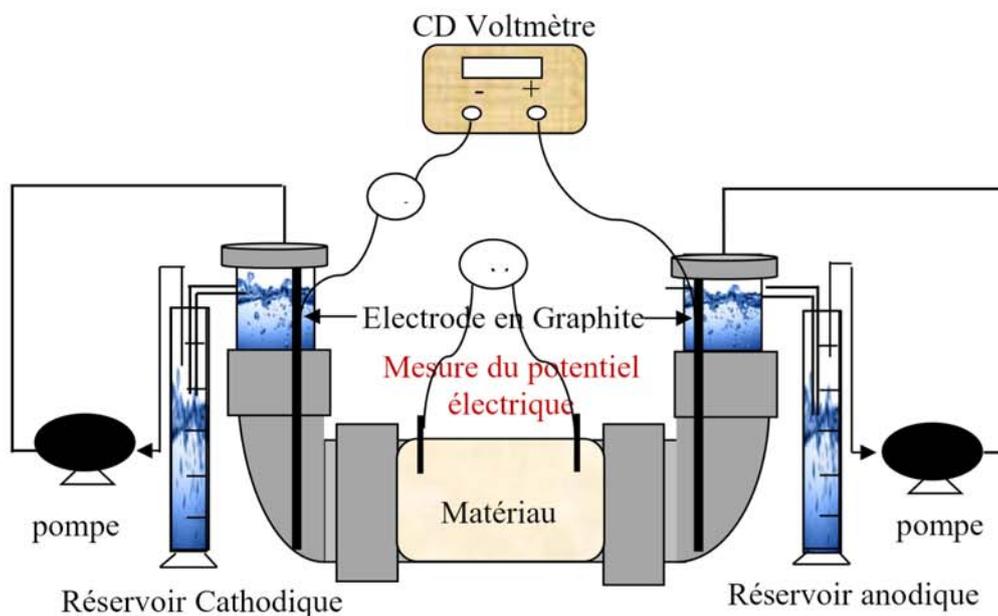
Les méthodes sont réparties en méthode de caractérisations physico-chimiques comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, les analyses thermiques, la porosimétrie au mercure et les méthodes de caractérisation géotechnique comme la limite d'Aterbreg, les essais oedométrique...

La méthode électrocinétique, l'essai proprement dit et les mesures effectuées après l'essai électrocinétique seront détaillés dans ce chapitre.

### II.1. Essais électrocinétiques

#### II.1.1. Cellule électrocinétique

Le montage expérimental de la cellule électrocinétique est représenté schématiquement sur la figure II.1.



**Figure II.1.** Schéma du dispositif expérimental (cellule électrocinétique)

Le montage est constitué d'une cellule en plexiglas, matériau qui présente l'avantage d'être stable thermiquement et inerte chimiquement, d'une contenance de 392 cm<sup>3</sup>. La cellule de forme cylindrique (figure II.1), se compose de trois parties : une partie centrale contenant la matrice poreuse et, à chacune des extrémités, un compartiment aménagé (anode et cathode)

pour recevoir l'électrode et le réactif. La séparation entre les compartiments est réalisée avec un papier filtre en propylène et une grille en PVC introduite après le papier, laissant le passage des solutions et des ions mais retenant la phase solide.

Deux électrodes en graphite, plongées dans les solutions des compartiments anodique et cathodique à chaque extrémité, sont reliées à une alimentation électrique permettant d'imposer une tension continue. Les électrodes en graphite sont inertes chimiquement, ce qui leur confère la particularité de ne pas se corroder, ni de passiver lors des diverses expériences menées au sein du laboratoire.

Des solutions de réactifs sont injectées en continu dans chacun des compartiments, par des pompes péristaltiques (entre autres pour contrôler le pH). Des systèmes de trop-plein permettent de récupérer les anolytes et les catholytes. Ce système évite en outre le développement de gradients hydrauliques aux extrémités de la cellule. La tension est maintenue constante et c'est l'intensité du courant qui varie en fonction de la résistivité du milieu et des espèces ioniques mises en jeu. La décontamination est réalisée sous un gradient de tension moyen de  $1\text{V.cm}^{-1}$  dans l'échantillon. Ce gradient reste théorique car la tension ne varie pas de façon régulière dans l'espace inter-électrodes.

Les essais du traitement électrocinétique nécessitent un suivi expérimental continu afin d'observer la bonne marche de l'expérience au cours du temps ; pour cela, certains paramètres (pH, température, gradient de tension, intensité du courant, etc) sont mesurés régulièrement. Des prélèvements réguliers des effluents anodiques et cathodiques sont réalisés au fur et à mesure de l'avancement du traitement afin de déterminer les quantités d'espèces polluantes extraites et d'évaluer la fin du traitement. A la fin de chaque essai, la matrice solide est découpée en cinq tranches, qui seront analysées.

## **II.1.2. Protocole expérimental**

### **II.1.2.1. Préparation des échantillons**

Deux types de sols sont employés lors des essais électrocinétiques.

Dans une première partie : le but visé en préparant ces échantillons est d'étudier l'effet du procédé électrocinétique sur le comportement d'une Smectite Grec et de kaolinite

La Smectite et la kaolinite ont été mélangées avec des solutions de Nitrate de plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) de concentration 0,1M. La poudre est ramenée à la limite de liquidité par ajout des solutions de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à la concentration choisie. Le nitrate de plomb utilisé est commercialisé par Merck (Germany) sa pureté est de 99,5%.

Le tableau II.1 récapitule l'ensemble des essais électrocinétique effectués sur la Smectite mélangée à l'eau et au plomb (0,1 M).

**Tableau II.1** : Récapitulatif des essais électrocinétique effectués sur la Smectite mélangée à l'eau et au plomb (0,1 M)

Echantillon		Temps (heures)					
		48	72	96	120	168	336
Smectite	Eau	x	x	x	x	x	x
	[Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] = 0,1M	x	x	x	x	x	x

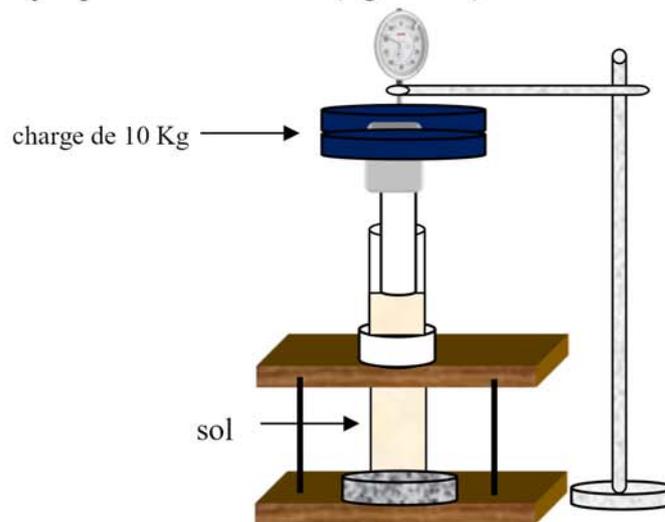
La deuxième partie : L'objectif visé par l'étude de ces échantillons est la mise en évidence de l'effet du mélange de deux types d'argiles (Kaolinite+Smectite) sur le comportement électrocinétique du mélange.

Dans un premier temps, la smectite a été mélangée avec la kaolinite à des teneurs égales 5%, 10%, 25%, 50%, 75% et 95%, L'ensemble est porté à la teneur en eau égale à la limite de liquidité du mélange.

**Tableau II.2** : Récapitulatif des essais électrocinétique effectués sur la Smectite +Kaolinite mélangée à l'eau et au plomb (0,1 M)

Echantillons		Temps (heures)				
		48	72	96	168	336
100% Kaolinite	Eau	-	-	-	-	X
	[Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]=0,1M	-	-	-	-	X
5% Smectite	Eau	-	-	-	-	X
	[Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]=0,1M	-	-	-	-	X
10% Smectite	Eau	-	-	-	-	X
	[Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]=0,1M	-	-	-	-	X
25% Smectite	Eau	-	-	-	-	X
	[Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]=0,1M	-	-	-	-	X
50% Smectite	Eau	-	-	-	-	X
	[Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]=0,1M	-	-	-	-	X
75% Smectite	Eau	-	-	-	-	X
	[Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] = 0,1M	-	-	-	-	X
95% Smectite	Eau	-	-	-	-	X
	[Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]=0,1M	-	-	-	-	X
100% Smectite	Eau	-	-	-	-	X
	[Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]=0,1M	-	-	-	-	X

Les pates sont mises dans des tubes cylindriques et sont consolidées sous une contrainte de 25 kPa jusqu'à la stabilisation (figure II.2).



**Figure II.2.** Montage déconsolidation d'argile pour traitement électrocinétique

#### II.1.2.2. Mise en place des échantillons et démarrage des essais

Une fois la consolidation terminée, l'échantillon est mis en place dans la cellule électrocinétique.

**Essais préliminaires :** Des essais préliminaires ont été effectués sur la kaolinite mélangée au plomb et en utilisant le  $MgSO_4$  comme électrolyte. Le but de ces essais est de voir le déroulement des essais sans contrôle du pH.

**Essais avec contrôle du pH :** Les réservoirs anodique et cathodique sont ensuite remplis avec une solution d'acide citrique de concentration 0,1 M. Le pH initial est de l'ordre de 1,8. Ce pH est maintenu acide et constant durant l'essai.

L'horizontalité de la cellule est ajustée de telle façon qu'aucune charge hydraulique n'est appliqué au sol et que l'écoulement ne se fasse que sous l'effet du courant électrique.

Les pompes péristaltiques qui font circuler l'acide de contrôle du pH dans les réservoirs anodique et cathodique sont mises en marche. Les fils qui relient le générateur à la cellule de traitement sont branchés aux deux électrodes en graphites et le circuit est alors mis sous tension de 1V/cm. A ce moment, les lectures initiales des différents niveaux de fluide, de voltages et du courant débutent.

#### II.1.2.3. Les paramètres suivis durant les essais

Au cours des essais, les valeurs du pH dans les réservoirs anodique et cathodique, les valeurs de la différence de potentielle et du courant électrique sont mesurées chaque deux

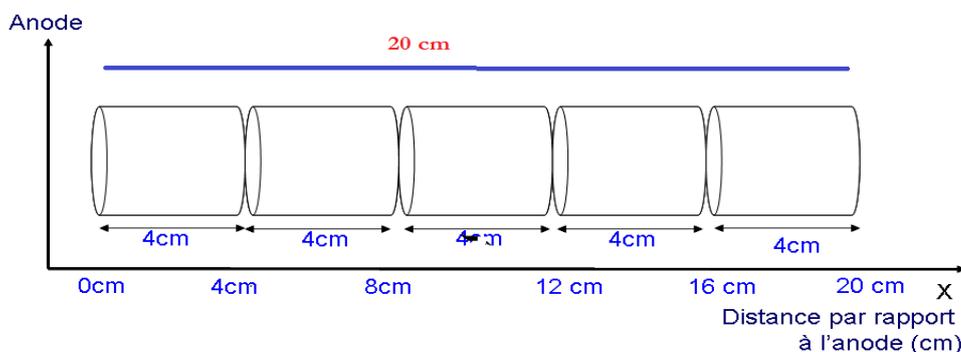
heures pendant la journée. Le pH est mesuré en utilisant un pH mètre de type METTLER TOLEDO - Five Easy FE20. La différence de potentielle et l'intensité de courant sont mesurées à l'aide d'un multimètre de type Mastech M-830B.

Le flux électroosmotique est suivi par la mesure de la quantité de liquide récupérée à la cathode chaque 24 h.

Les essais électrocinétique sont effectués pour des durées de 48, 72, 96, 120, 168 et 336 heures. La durée de la manip est fixée pour 336 heures, car au-delà des problèmes de polarisation des électrodes de graphite sont observées.

#### II.1.2.4. Les paramètres mesurés après les essais

A la fin de chaque essai, l'échantillon est découpé en cinq tranches de 4cm de long. La figure II,3 présente de découpage des échantillons.



**Figure II.3.** Présentation du découpage de l'échantillon après l'essai électrocinétique

Sur ces tranches sont mesurées la conductivité électrique, le pH et la teneur en eau (w%). Les résultats seront présentés sous forme de courbes montrant l'évolution de ces paramètres en ordonnée et la distance par rapport à l'anode en abscisse. Le but de ces mesures est de cerner au mieux le déplacement des cations tout au long de l'échantillon en fonction du temps.

Le pH et la conductivité électrique des échantillons, après traitement électrocinétique sont déterminés sur un mélange de sol et d'eau distillée en utilisant, respectivement, les normes NF ISO 10390 (AFNOR, 2002) et NF P 94-050 (AFNOR, 1995).

Un échantillon de sol de 5 g est prélevé et placé dans un bécher en verre propre auquel on ajoute 20 g d'eau distillée. Après avoir bien agité, l'électrode du pH-mètre et l'électrode du conductimètre sont alors introduites dans le mélange pour mesurer, respectivement le pH et la conductivité de l'échantillon.

Les pH sont déterminés à l'aide d'un pH-mètre de type METTLER TOLEDO - Five Easy FE20 et le conductimètre de type MERCK LMC Système – CM 85T.

## II.2. Caractérisation géotechnique

### II.2.1. Limites d'Atterberg, limite de liquidité, limite de plasticité

**Les limites d'Atterberg** sont des paramètres géotechniques apportant de précieux éléments destinés à identifier un sol et à caractériser son état au moyen de son indice de consistance.

**Limite de liquidité** : La limite de liquidité d'un matériau ( $W_L$ ) est déterminée à l'aide de la méthode de Casagrande [norme NF P 94 051]. L'essai consiste à déterminer la relation entre la teneur en eau (en %) et le nombre de chocs imposés à une coupelle contenant le matériau, induisant la fermeture d'une rainure préalablement formée dans le matériau. Par définition, la limite de liquidité est la teneur en eau qui correspond à une fermeture sur un centimètre pour 25 chocs.

**Limite de plasticité** : La limite de plasticité (WP) d'un matériau est déterminée par la méthode du rouleau [norme NF P 94 051]. Par définition, la limite de plasticité est définie comme la teneur en eau (en %) d'un cylindre du matériau, qui se brise en 2 ou 3 morceaux au moment où son diamètre atteint 3 mm.

A partir de la limite de liquidité et la limite de plasticité, on peut calculer l'indice de plasticité  $I_p$  qui est la différence numérique entre ces deux limites.

### II.2.2. Teneur en eau

La teneur en eau est mesurée selon la norme NF P 94-050. Les échantillons sont séchés à l'étuve à 105 °C jusqu'à masse constante. La différence entre le poids avant et après séchage exprime la teneur en eau de l'échantillon initial. La teneur en eau calculée en utilisant la relation suivante :

$$w(\%) = ((m_h - m_s) / m_s) * 100$$

### II.2.3. Essais œdométriques

Les essais sont réalisés pour les mélanges préparés à une teneur en eau égale à  $1,5w_L$ . Cette pate est laissée reposer pendant quelque minute pour une meilleure homogénéité, ensuite elle est versée dans l'oedomètre et consolidée par palier. La déformation est mesurée en utilisant un comparateur.

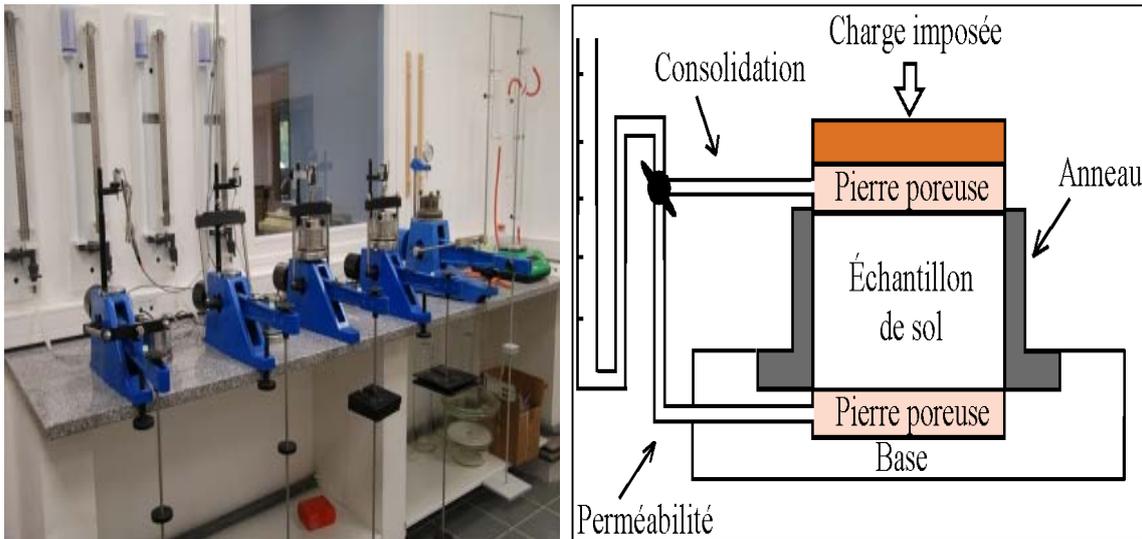


Figure II.4. Essai œdométrique

## II.3. Caractérisation physico-chimique

### II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X permet d'identifier qualitativement et quantitativement les phases cristallines présentes, elle utilise la diffraction de rayons X sur les plans atomiques des réseaux cristallins, étant donné qu'un cristal est défini comme étant un solide dans lequel les atomes sont assemblés en réseau périodique tridimensionnel. Quand un rayon X monochromatique de longueur d'onde choisie frappe un plan cristallin, le rayon est diffracté par les atomes du cristal. Le signal est renforcé dans une direction particulière si les rayons diffractés par les différents plans sont dans la phase. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

où

$d$  : distance inter-réticulaire dans le cristal ( $dhkl$ ) ou distance entre les plans atomique de même famille ( $h, k, l$ ), désignés par les indices de Miller ( $h, k, l$ )

$n$  : l'ordre de diffraction (nombre entier)

$\theta$ : angle entre le plan atomique et le faisceau incident

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé

La technique d'analyse par DRX permet d'identifier les différentes familles de minéraux argileux : kaolinites, illites, Smectites, vermiculites, chlorites, etc. Lors de l'analyse, on effectue un enregistrement de l'intensité diffractée des rayons X en fonction de l'angle  $2\theta$ . A chaque

valeur d'angle correspond une seule distance inter-réticulaire qui lui est inversement proportionnelle.

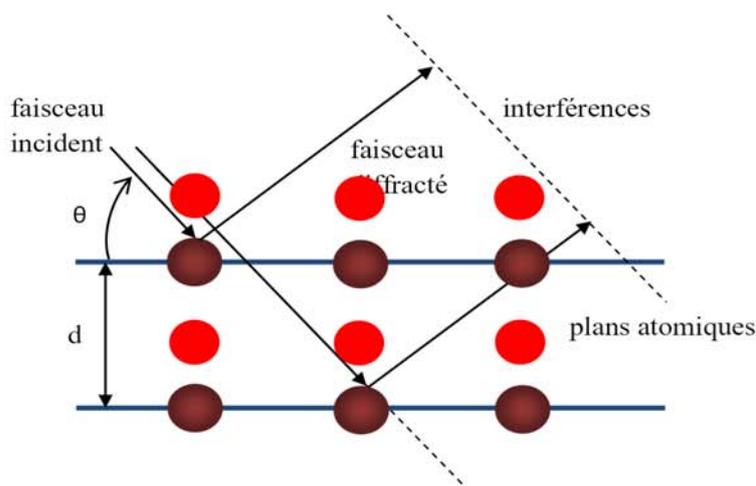
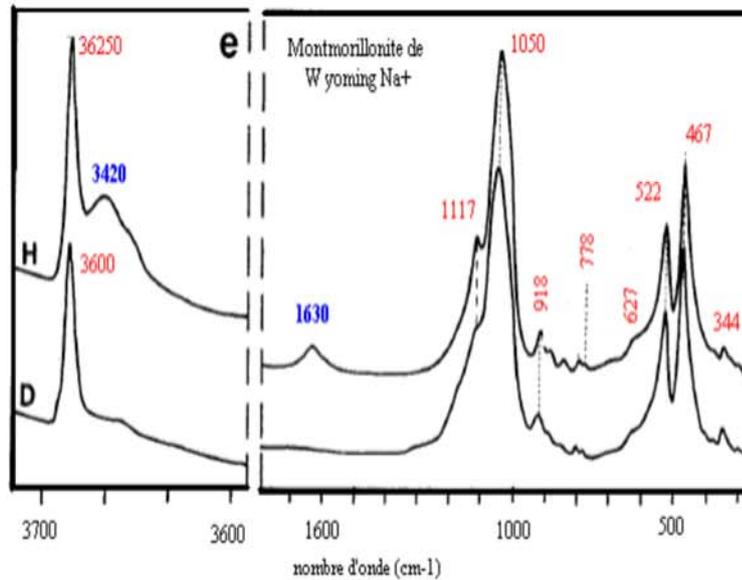


Figure II.5. Schéma de base de la diffraction des rayons X

### II.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Le phénomène d'absorption des radiations dans le domaine de l'infrarouge est lié aux vibrations de l'énergie de vibrations moléculaires. Ces vibrations qui impliquent une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique de même fréquence, l'intensité d'adsorption étant proportionnelle au carré de la vitesse de la variation du moment dipolaire qui dépend aussi de la géométrie et de la symétrie des molécules. Les groupements fonctionnels sont indiqués par des fréquences ou bandes caractéristiques qui sont relativement les mêmes pour la plupart des composés chimiques, leurs variations d'un composé à un autre est très faible. La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permet l'analyse des groupements fonctionnels chimiques présents dans la matière.

Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles auto-cohérentes composées d'un mélange à 1% d'argile dans du bromure de potassium (KBr). L'enregistrement des spectres a été réalisé sur un spectromètre Ftir Perkin Elmer 1000 dans un intervalle de nombre d'onde variant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.6.** Evolution des bandes à 3420 et 1630 cm<sup>-1</sup> en fonction de l'état d'hydratation de l'argile sodique de Wyoming (*CAILLERE ET HENIN 1982*)

### II.3.3. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. La différence entre l'échantillon et une référence thermiquement inerte (l'échantillon recuit) fait apparaître des pics exothermiques ou endothermiques. L'interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques met en évidence des phénomènes de transition de phases et permet d'identifier les phases cristallines mises en jeu.

### II.3.4. La sédimentométrie

La détermination de la granulométrie d'un échantillon par sédimentométrie est possible par application de la loi de Stokes qui relie la vitesse de chute d'une sphère dans un liquide à l'action de la gravité dès lors que la viscosité du liquide est connue.

$$v = \frac{2r^2g\Delta(\rho)}{9\mu}$$

Où  $v$  est la vitesse de chute (m.s<sup>-1</sup>),  $g$  est l'accélération de la pesanteur (m.s<sup>-2</sup>),  $r$  est le rayon de la sphère (m) et  $\mu$  est la viscosité du fluide (Pa.s),  $\Delta(\rho) = \rho_p - \rho_f$  est la différence de masse volumique entre la particule et le fluide (kg.m<sup>-3</sup>).

### II.3.5. Technique de congélation - lyophilisation

La technique de lyophilisation consiste à plonger le système argile - eau dans de l'azote liquide de façon à provoquer une congélation rapide sans formation de cristaux de glace qui perturberaient l'organisation de l'argile (*CAILLERE 1982, TESSIER 1984*). Un refroidissement rapide est obtenu en plongeant les échantillons dans de l'azote liquide, la lyophilisation se fait par la suite à une température suffisamment basse, maintenue à  $-40^{\circ}\text{C}$ . L'eau est ainsi évacuée par sublimation en évitant la formation de ménisques liquides à l'origine de forces capillaires qui entraîneraient un retrait du matériau. A priori la durée de la lyophilisation dépend de la taille de l'échantillon et de sa teneur en eau. Dans le cadre de notre travail, des échantillons de  $1\text{ cm}^3$  ont été utilisés et une durée de lyophilisation de 24 heures a été adoptée. Le lyophilisateur utilisé est de type Christ<sup>®</sup>loc-1m.

### II.3.6. Porosimétrie au mercure

La technique de porosimétrie au mercure est utilisée dans cette recherche car il pour évaluer la distribution des tailles de pores dans un grand intervalle de pores (*CARLOS LEON, 1998*). Cette technique peut également aider à l'interprétation du comportement géotechnique des sols (*SIMMS ET YANFUL, 2004*). La combinaison des données obtenues par porosimétrie au mercure et des analyses d'images obtenues au MEB permet de comprendre l'évolution de la microstructure d'un matériau argileux sous différentes contraintes de sollicitation (*DELAGE ET LEFEBVRE, 1984*).

#### Principe

Pour qu'un liquide non mouillant rentre dans les pores d'un solide, il faut exercer un certain effort sur celui-ci, Washburn, en 1921, a repris l'équation de Laplace pour relier la pression  $P$  nécessaire à l'intrusion du fluide non mouillant dans des pores cylindriques et leur rayon «  $r$  » (*CARLOS LEON, 1998 ; GRIFFITHS & JOSHI, 1989*).

$$P = -2\gamma \cos(\theta)/r$$

avec :

$\Gamma$  : Tension de surface du liquide [N/m]

$\theta$  : Angle de contact entre le liquide et le solide

Un essai de porosimétrie est réalisé en quatre phases :

La première phase consiste à mettre l'échantillon sous vide prononcé afin que l'ensemble des pores soit disponible pour l'injection du mercure.

La phase de basse pression : elle consiste à injecter le mercure par paliers jusqu'à la pression atmosphérique, ce qui permet de remplir les plus gros pores ( $D \geq 10\ \mu\text{m}$ )

La phase de haute pression : dans cette phase l'échantillon est transféré de la chambre à basse pression à la chambre de haute pression, l'injection continue jusqu'à la pression maximale de 209 MPa, correspondant à la taille minimale des pores analysées.

L'appareil utilisé (figure II.7.) est un porosimètre Micromeritics Auto pore IV.



Figure II.7. Photo du porosimètre Micromeritics Auto pore IV

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté notre banc d'essai, Il s'agit d'une cellule chimique qui sert à mener des essais électrocinétiques, Les méthodes de caractérisation (géotechnique et physico-chimique) sont également abordées, Ces méthodes sont indispensables pour la caractérisation expérimentale de notre banc d'essai constitué principalement d'une smectite polluée au plomb.

*Chapitre 3 :*

**Caractérisation des matériaux**

## Sommaire

---

---

III.1. Caractérisation géotechnique et minéralogique de la poudre (Smectite + Kaolinite)	<b>p.52</b>
III.1.1. Limite de liquidité et valeur au bleu	<b>p.53</b>
III.1.2. Diffraction des rayons X	<b>p.55</b>
III.1.3. Spectroscopie infrarouge	<b>p.56</b>
III.1.4 Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)	<b>p.58</b>
III.2. Essais de compressibilité	<b>p.59</b>
Conclusion	<b>p.62</b>

---

## Chapitre 3 Caractérisation des matériaux

Ce chapitre décrit l'ensemble des caractérisations réalisées sur les différents échantillons d'argiles.

Cette caractérisation sera réalisée du point de vue géotechnique et minéralogique. La caractérisation géotechnique sera effectuée en mesurant les limites d'Atterberg. Quant à la caractérisation minéralogique, elle sera faite en utilisant diverses techniques comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, la caractérisation de l'état initial des matériaux avant les essais électrocinétiques sera présentée. La caractérisation comportera des essais de compressibilité, des mesures de limites de liquidité. La caractérisation physico-chimique sera effectuée par la diffraction des rayons X et par la porosimétrie au mercure.

### III.1. Caractérisation géotechnique et minéralogique de la poudre (Smectite + Kaolinite)

Deux matériaux sont utilisés dans le cadre de notre étude. Il s'agit de la *kaolinite P300* qui est commercialisé par Dousselin (Rhône, France) à Fontaines sur Saône (Rhône, France) et de la *Smectite blanche* prélevée dans la région d'Iles des Milos.

Ces argiles ont fait l'objet d'un certain nombre d'études qui avaient pour but d'étudier son comportement mécanique et physico-chimique ([HATTAB ET AL, \(2010\)](#), [HAMMAD \(2010\)](#), [WEI \(2014\)](#))

Pour l'argile Grecque, la formule structurale moyenne de l'échantillon d'argile Grecque est :



Le déficit de charge octaédrique, équivalent à 0,34, excède le déficit de charge tétraédrique égal à 0,06. Ceci confirme le fait que la phase Smectitique de l'argile Grecque à le caractère d'une montmorillonite.

La formule structurale de kaolinite est la suivante :



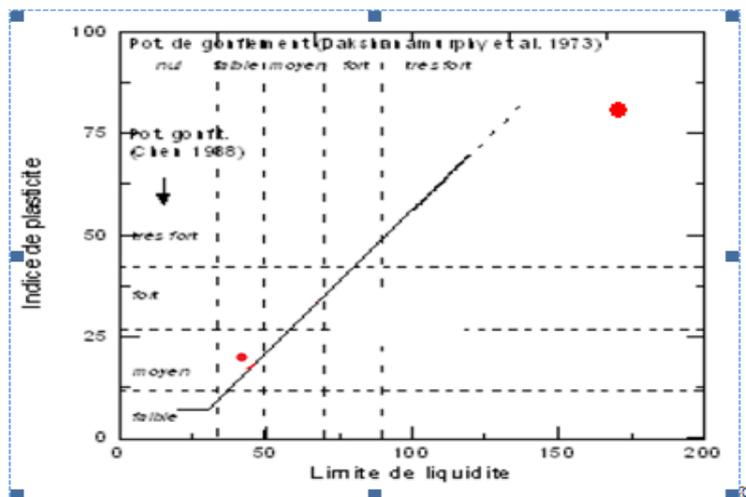
**III.1.1. Limite de liquidité et valeur au bleu**

Les limites d’Atterberg représentées par la limite de liquidité  $w_L$  et de plasticité  $w_P$  dépendent de la nature des particules. Pour les argiles le paramètre de nature le plus explicatif est  $w_L$  (BIAREZ ET HICHER, 1994). Les sols d’après Biarez peuvent être classés selon : leurs minéralogie  $w_L$  et  $w_P$

Les limites d’Atterberg (limite de liquidité et limite de plasticité) de la kaolinite P300 de Smectite Grecque sont présentées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Caractéristiques des matériaux

		<b>Kaolinite P300</b>	<b>Smectite grecque</b>
Limités d’Atterberg	Limite de liquidité $w_L$ (%)	40	170
	Limite de plasticité $w_P$ (%)	20	110
	Indice de plasticité $I_p$ (%)	20	60

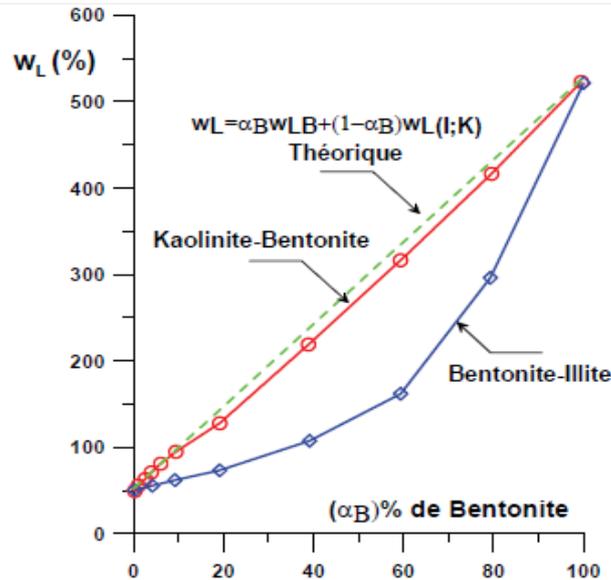


**Figure III.1.** Classification des potentiels de gonflement d’après (DAKSHANAMURPHY ET RAMAN (1973) CHEN (1988))

La figure III.2 montre l’évolution de la limite de liquidité des mélanges argileux en fonction du pourcentage de bentonite «  $\alpha_B$  » dans le mélange, la droite verte tiret représente la valeur de la limite de liquidité de la proportion de chaque composant dans le mélange. Cette valeur est calculée par l’équation suivante :

$$W_L = \alpha_B W_{LB} + (1 - \alpha_B) W_{LK}$$

$w_{LB}$  et  $w_{LK}$  sont respectivement les limites de liquidité de la bentonite et de la kaolinite. *DI MAIO ET AL, (1994)* et *KARUNARATNE ET AL, (2001)* font la même constatation pour des mélanges bentonite– kaolinite.



**Figure III.2.** Évolution de la limite des mélanges argileux d'après (*SEED ET AL, (1964)*)

L'analyse des résultats de sédimentométrie montrent que les échantillons d'argile Grecque présente de pourcentage des grains inférieurs à  $2 \mu\text{m}$  respectivement de 40%. Alors que Les particules de kaolinite ont des tailles inférieures à  $80 \mu\text{m}$ . Le pourcentage des particules inférieures à  $2 \mu\text{m}$  est de l'ordre de 83 %.

Selon les classifications proposées par *DAKSHANAMURPHY* et *RAMAN (1973)* et *CHEN (1988)* (Figure III.1), la kaolinite P300 possède un potentiel de gonflement moyen, par ailleurs la limite de liquidité et l'indice de plasticité de l'argile Grecque permettent de la classer comme une argile plastique à très fort potentiel de gonflement.

Le faite de mélanger la Kaolinite et la smectite au plomb de concentration 0.1M se traduit par la diminution de la limite de liquidité et de l'indice de plasticité du sol ( la  $w_L=115\%$  de la smectite +  $\text{Pb}^{2+}$ , ainsi que la  $w_L=33\%$  de la kaolinite +  $\text{Pb}^{2+}$ ).

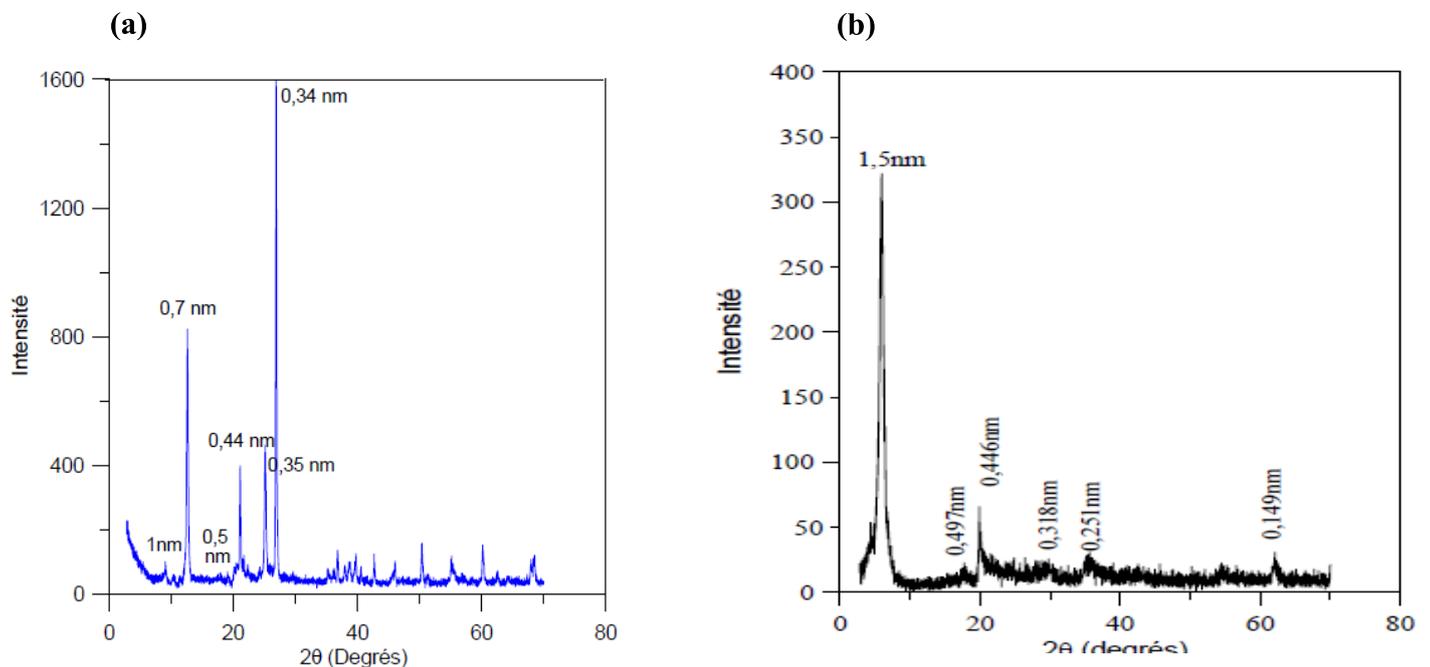
La diminution de la limite de liquidité est due à diminution de l'épaisseur de la double couche quand la concentration du plomb augmente. La diminution de la double couche se traduit par la diminution des forces répulsives et ainsi par la formation d'agrégats plus volumineux et en conséquence la diminution de la limite de liquidité (*OUHADI ET AL. 2011*).

Pour la kaolinite, la valeur de la surface spécifique déduite de la valeur de bleu est de  $33,4\text{m}^2/\text{g}$ . Cette valeur est légèrement supérieure à celle d'une kaolinite pure. Ceci est dû à la présence d'illite dont la surface spécifique est supérieure à celle de l'illite (la surface spécifique de l'illite est comprise en  $80\text{-}100\text{ m}^2/\text{g}$ ) et la de Capacité d'échange cationique CEE =  $110\text{ méq}/100\text{g}$  d'argile, et de surface spécifique totale :  $S_s = 600\text{m}^2/\text{g}$ .

### III.1.2. Diffraction des rayons X

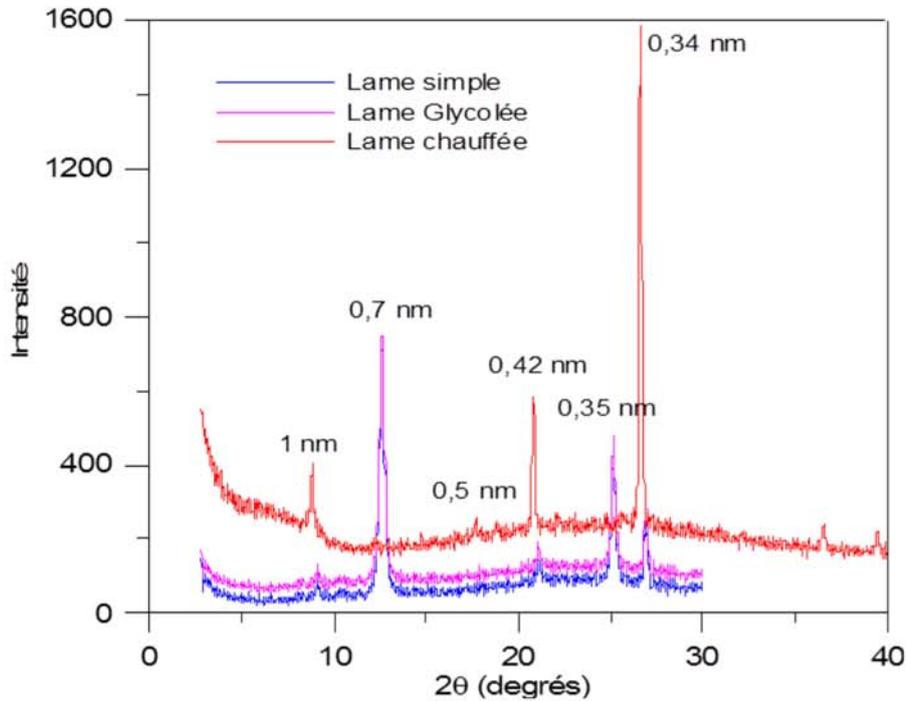
La figure III.3a présente le diffractogramme réalisé sur la poudre de la kaolinite P300. Ce diffractogramme montre l'apparition de pics à  $0,7$  et  $0,35\text{ nm}$  qui sont propres à une kaolinite ou une dickite. Les pics qui apparaissent à  $1$  et  $0,5\text{ nm}$  montrent la présence d'illite dans l'échantillon. Le diffractogramme présente également des importants à  $0,44$ ,  $0,340$ ,  $0,22\text{ nm}$  qui correspond au Quartz.

Le diffractogramme de rayon X (figure III.3b) permet de montrer que notre argile grecque étudiée présente une réflexion (001) à  $1,5\text{ nm}$ . Les réflexions apparues à  $0,497$  et à  $0,295\text{ nm}$  sont représentatives des réflexions (003) et (005) respectivement. Ceci montre que l'argile est une Smectite calcique ou magnésienne (*BRINDLEY ET BROWN EN 1980*). La bande (060) apparaissant à  $0,149\text{ nm}$ , montre que notre argile est de caractère di-octaédrique.



**Figure III.3.** Diffractogramme de rayons X (a) kaolinite P300 et (b) smectite grecque en poudre

Les lames orientées ont été effectuées afin de compléter cette caractérisation. Les résultats des diffractogrammes effectués sur les lames orientées et chauffées sont présentés sur la figure III.4.



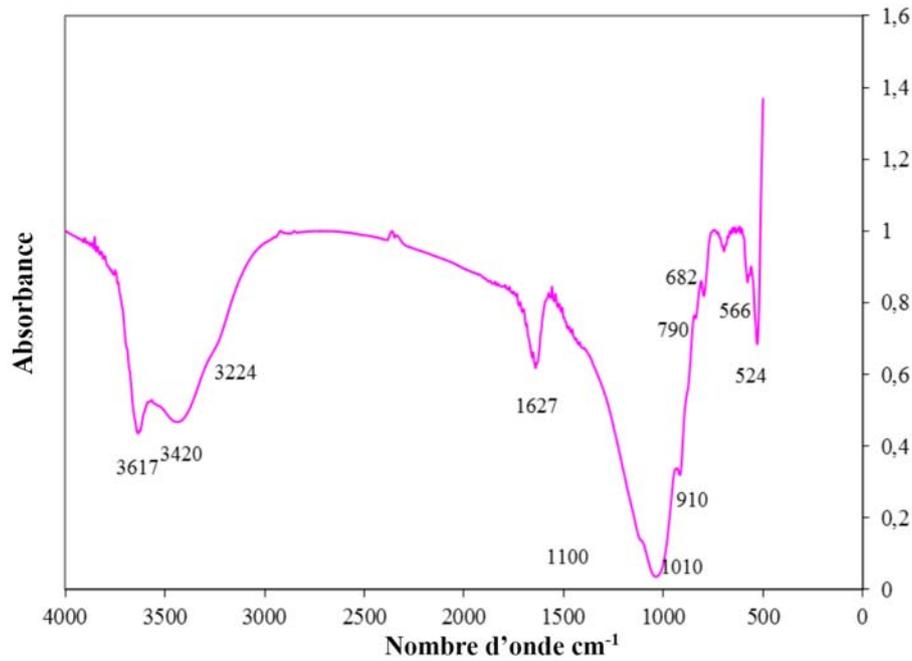
**Figure III.4.** Diffractogramme de rayons X des lames orientées (simple et chauffée) de la kaolinite P300

Sur la lame simple, un pic (001) est observé à 0,7 nm, celui-ci laisse penser qu'il s'agit d'une kaolinite ou d'une dickite. L'ambiguïté est levée en chauffant la lame à 500°C. La disparition de ce pic prouve qu'il s'agit d'une kaolinite, car pour une dickite, ce pic disparaît à 550°C (*BROWN ET BRINDLY 1980*).

Les pics de 0,9, 0,47 et 0,33 nm laissent penser à la présence d'illite, tandis que les pics à 0,42 et 0,33 nm peuvent être attribués au quartz. Le traitement à l'éthylène glycol et le chauffage à 500°C n'ont pas déplacées pics. Ceci prouve la présence de l'illite et du quartz.

### III.1.3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des échantillons d'argile Grecque et P300 à sont représentés sur les figures III.5 et III.6.



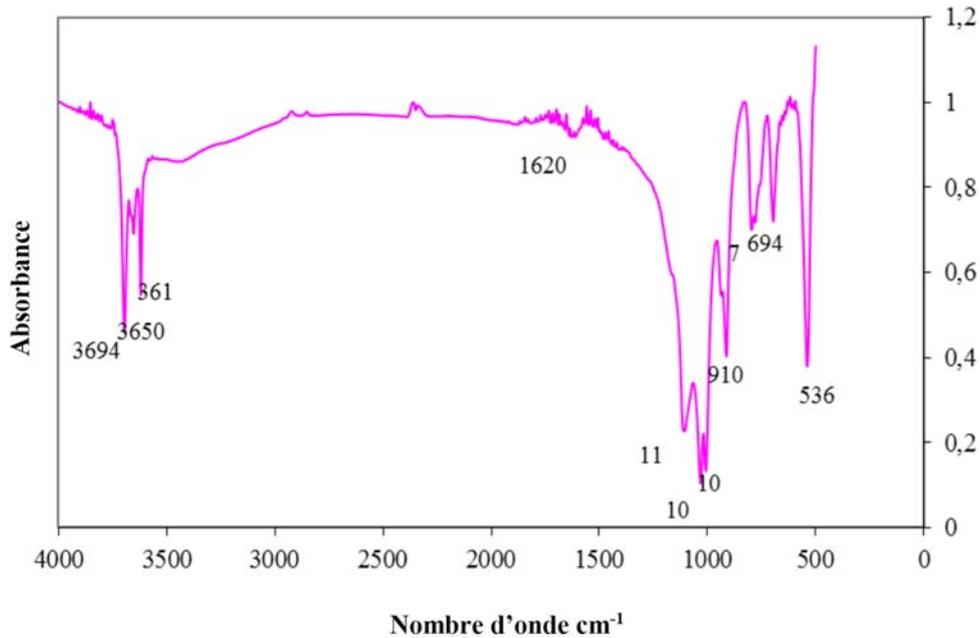
**Figure III.5.** Spectre infrarouge de la poudre de l'argile grecque

L'apparition des bandes de valence et de déformation de Al-Al-OH respectivement à 914 et à 3610  $\text{cm}^{-1}$  pour l'argile Grecque, confirment le caractère dioctaédrique cette argile déjà démontré par la diffraction des rayons X (*CAILLERE ET HENIN 1982, DIXON ET WEED 1977, SPOSITO 1983*).

L'apparition d'épaulements à 3220  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique d'une argile calcique. La bande de déformation située à 424  $\text{cm}^{-1}$  est propre à la vibration de Si-O-Si. Celles situées respectivement à 471 et à 526  $\text{cm}^{-1}$  sont relatives aux vibrations de déformation de Si-O-Mg et Si-O-Al. Leur apparition montre qu'il y a eu substitution de l'aluminium par des atomes de magnésium dans la couche octaédrique (*VAN DER MAREL ET BEUTELSPACHER 1976*).

La bande large à 3420  $\text{cm}^{-1}$  et celle à 1630  $\text{cm}^{-1}$  sont propres à la vibration des groupements OH de l'eau d'hydratation des échantillons d'argile étudiés.

Les bandes situées à 788 et 786  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, sur les spectres de l'argile Smectite et Kaolinite est propres au quartz.



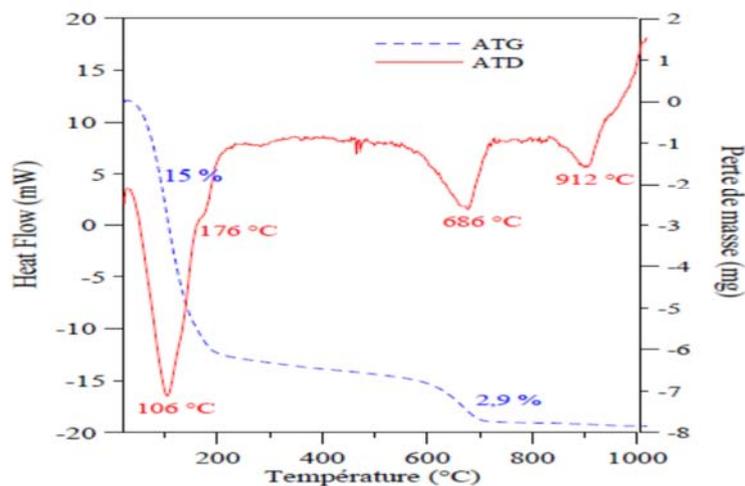
**Figure III.6.** Spectre infrarouge de la poudre de kaolinite

Les bandes qui apparaissent à 779 et à 536  $\text{cm}^{-1}$  sont représentatives des bandes de Si-O-Al. Les bandes à 910 et à 936  $\text{cm}^{-1}$  sont les bandes de vibration de valence d'Al-OH. Les bandes de vibration de Si-O apparaissent à 1100, 1029, 1004, 694  $\text{cm}^{-1}$ .

L'eau interfoliaire présente des bandes de vibration à 1620, 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Celles relatives à la vibration de OH apparaissent à 3694, 3650, 3619  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.1.4 Analyse thermique différentielle (ATD) et Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermo grammes de la Smectite sont représentés sur la figure III.7.



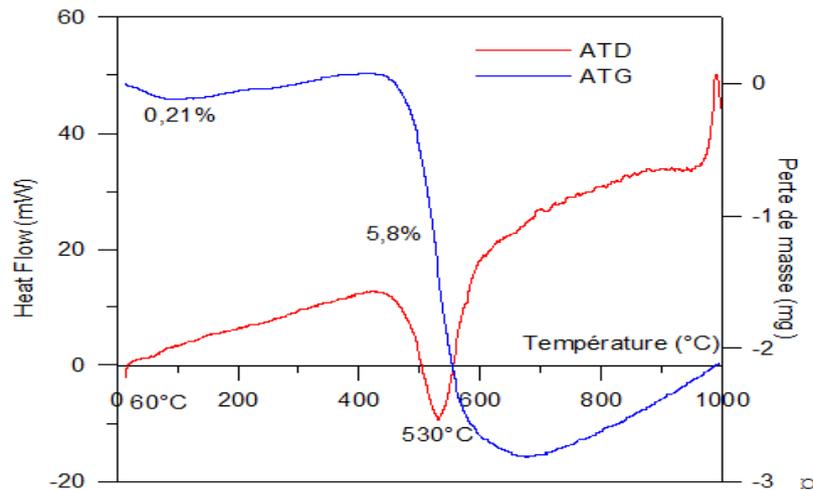
**Figure III.7.** Courbes ATD-ATG de Smectite

La courbe de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) de l'argile Grecque montre trois pics endothermiques centrés sur 109, 686 et 912°C. Le premier correspond à la perte d'eau

interfoliaire ; ce pic étant dédoublé à 176°C, cela prouve que le cation interfoliaire est divalent. A ce pic correspond à une perte de masse de 15%, calculée à partir de la courbe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG).

Vers les hautes températures se succèdent deux pics endothermiques à 686°C et à 912°C qui sont dus à la déshydroxylation des feuillets d'argile et au départ des radicaux argileux. Il leur correspond une perte de masse de 2,9 %.

Les thermogrammes de la kaolinite P300 sont présentés sur la figure III.8.



**Figure III.8.** Courbes ATD-ATG de la kaolinite P300

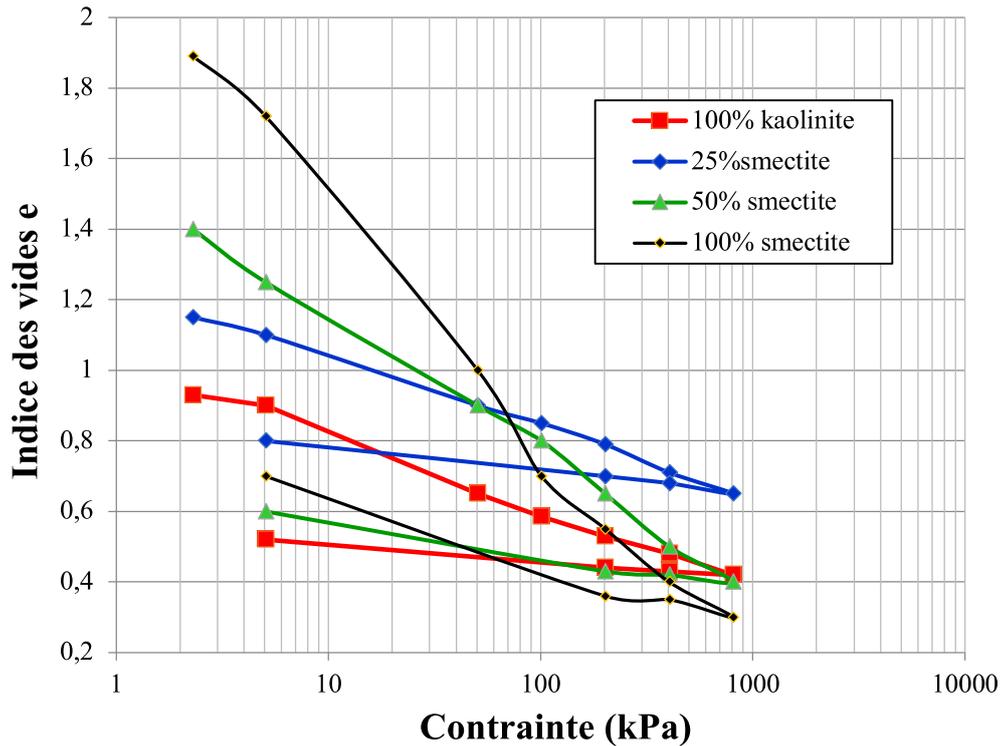
Sur le thermogramme de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) apparaît un pic à 60°C. A ce pic correspond à une faible perte de masse de 0,21% sur le diagramme de l'Analyse thermogravimétrique (ATG), ce pic correspond à la perte d'eau interfoliaire.

Une deuxième perte de masse de 5,8% apparaît sur la courbe de l'Analyse Thermique Différentielle (ATG). Cette perte se produit à 530°C et correspond à la déshydroxylation des groupements OH.

Pour une kaolinite pure, la perte de masse due à la déshydroxylation devrait être beaucoup plus importante, de 14% environ (*ROBERT 1977*). La diminution de la valeur retrouvée dans la littérature est explicable par la présence d'illite.

### III.2. Essais de compressibilité

La variation de l'indice des vides en fonction de la contrainte pour des mélanges d'argiles est présentée sur la figure III.9.



**Figure III.9.** Courbe de compressibilité du mélange kaolinite+Smectite en présence du plomb

Les mélanges étudiés sont pollués avec du plomb. La kaolinite présente une compressibilité faible par rapport aux restes des mélanges. Cette valeur relativement faible est due à la structure intrinsèque de la kaolinite qui est formée par des plaquettes rigides. Certainement la présence du plomb influe sur le coefficient de la compressibilité (*LIU ET AL,(2010)*). On peut avoir accès aux coefficients de compressibilité relatifs aux mélanges étudiés à partir de la figure III.9. Les coefficients sont égaux à 0,087, 0,085, 0,17 et 0,271 respectivement pour les mélanges 100% kaolinite, 25% smectite, 50% smectite et 100% smectite.

En effet, la kaolinite possède une faible capacité d'échange cationique et donc un faible pouvoir à retenir des cations. L'indice de vide initial dépend de la quantité du smectite présente dans le mélange. Cet indice est élevé par rapport à celui de la kaolinite et il diminue au fur et à mesure que la quantité de smectite diminue. Ces résultats sont en accord avec les travaux menés par *HAMMAD (2010)*.

Les essais oedométriques ont été également effectués en présence de l'eau (Figure III.10) sur les mêmes échantillons abordés précédemment (i.e. mélanges en présence de plomb).

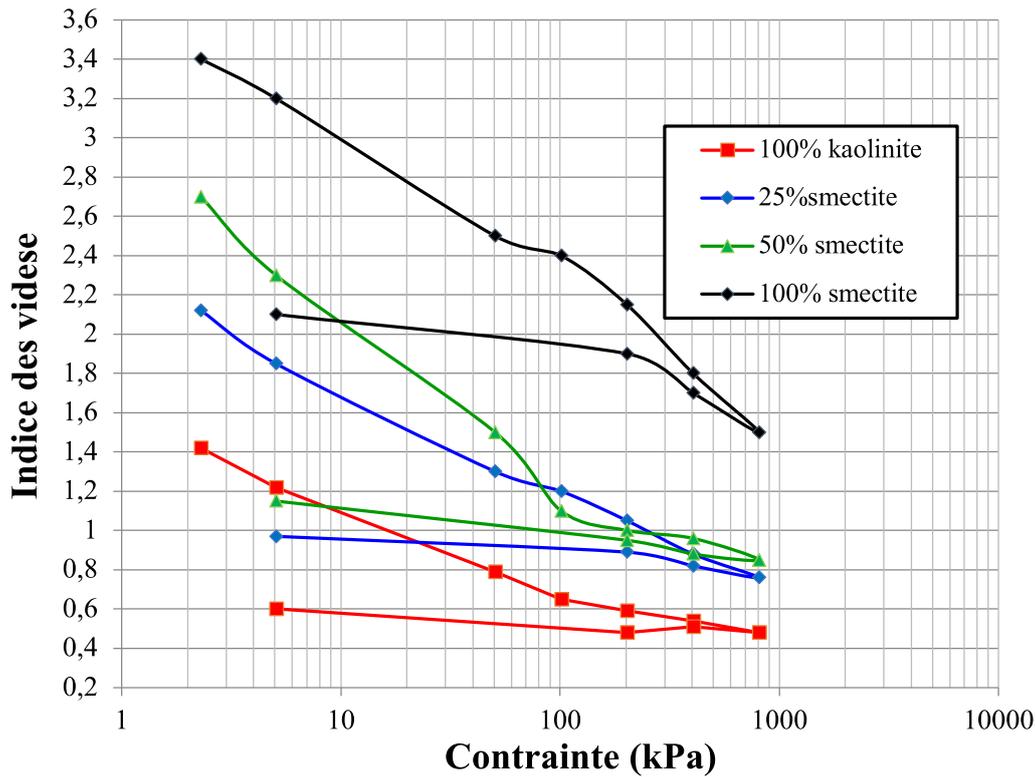


Figure III.10. Courbe de compressibilité du mélange la kaolinite + smectite en présence de l'eau

Les résultats obtenus en présence de l'eau montrent que la compressibilité de la kaolinite est faible par rapport à celle de la smectite. Cette compressibilité est proportionnelle avec la teneur en smectite présente dans le mélange. Les mélanges ayant une forte teneur en smectite possèdent une compressibilité plus élevée.

Les valeurs des coefficients de compressibilités expérimentaux peuvent être déduites à partir des courbes de la figure III.10. Elles sont ensuite comparées avec les résultats de *HAMMAD (2010)* comme le montre le tableau III.2.

Tableau III.2 : Comparaison des coefficients de compressibilité avec les travaux de Hammad 2010.

Mélange	100% kaolinite	25% smectite	50% smectite	100% smectite
Ce travail	0.160	0.232	0.316	0.324
Mélange	100% kaolinite	35% smectite	65 % smectite	100% smectite
Hammad 2010	0.241	0.65	1.11 et 1.38	1.32 et 1.81

Les mêmes constatations sont retenus par Hammad (2010). Le coefficient de compressibilité dépend de la nature de l'argile et varie selon la teneur en smectite présente dans le mélange. Cependant les coefficients obtenus dans ce travail ne sont pas du même ordre de

grandeur que les résultats de Hammad. Ceci suggère que les procédures suivies pour les essais oedométriques peuvent être différentes. Dans ces résultats, Hammad observe un changement de pentes pour les mélanges à 65% et 100% en smectite ce qui explique la présence de 2 coefficients de compressibilité.

### **Conclusion**

La caractérisation des échantillons étudiés fut l'objectif de ce chapitre. La diffraction des rayons X montre que les échantillons étudiés sont smectite calcique et une kaolinite. Les résultats de compressibilité montrent que la présence de la smectite dans un mélange kaolinite/smectite influence sur l'indice de vide qui augmente avec l'augmentation de la teneur en smectite.

## *Chapitre 4 :*

# **Comportement électrocinétique des mélanges kaolinite / smectite en présence d'eau**

## Sommaire

IV.1. Traitement mélange Smectite/kaolinite + eau	p.65
IV.1.1. Variation du pH des réservoirs anodique et cathodique au cours du temps	p.65
IV.1.2. Évolution de la différence de potentiel (U) et l'intensité du courant électrique (I) et la conductivité électrique ( $\sigma$ )	p.67
IV.2. Flux électroosmotique	p.70
IV.3. Mesures effectuées après l'électrocinétique	p.72
IV.3.1. Évolution du pH dans l'échantillon	p.72
IV.3.2. Évolution de la conductivité électrique dans l'échantillon	p.74
IV.3.3. Évolution de la teneur en eau dans l'échantillon	p.75
IV.4 Mesures effectuées avant les essais électrocinétiques	p.77
IV.4.1. Évolution du pH anodique cathodique au cours du temps	p.78
IV.4.2. Évolution de la conductivité électrique	p.78
IV.4.3. Flux électroosmotique	p.79
IV.5 Mesures du pH et de la conductivité après l'électrocinétique	p.80
IV.6. Évolution de la structure après l'électrocinétique	p.82
IV.7. Synthèse des résultats	p.85
Conclusion	p.88

## **Chapitre 4**

### **Comportement électrocinétique des mélanges kaolinite / smectite en présence d'eau**

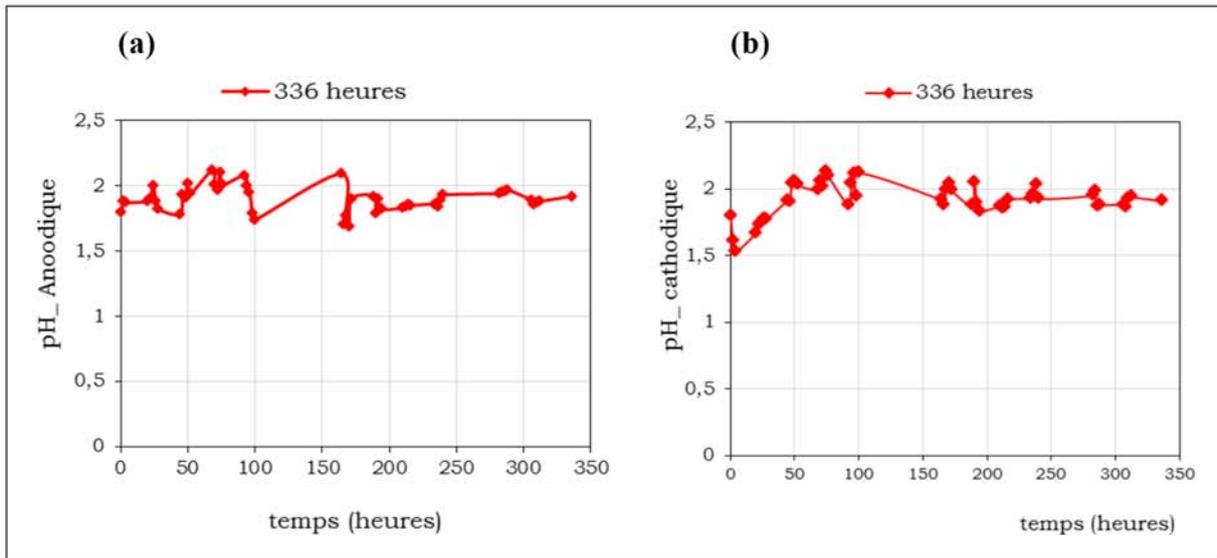
On traite dans ce chapitre le traitement électrocinétique de la Smectite, d'une part et de la kaolinite d'une autre part. L'intérêt est aussi porté sur l'étude de l'effet du traitement électrocinétique sur des mélanges kaolinite-Smectite. Des mesures de la différence de potentielle (U), l'intensité de courant de l'échantillon (I) et du pH des réservoirs anodique et cathodique seront effectuées pendant l'essai. Après l'essai électrocinétique, seront présentées les valeurs du pH, de la conductivité électrique ( $\sigma$ ), la teneur en eau (w). Ces paramètres seront présentés en fonction de la distance par rapport à l'anode. Le but de ces mesures est de mettre en évidence l'évolution des paramètres électriques et physico-chimique lors d'un traitement électrocinétique.

Afin d'étudier l'effet de l'évolution de ces paramètres sur la structure du matériau des mesures de porosimétrie au mercure ont été effectuées. Le but de ces essais est d'étudier comment le traitement électrocinétique influence la structure du matériau, la taille des particules et la porosité.

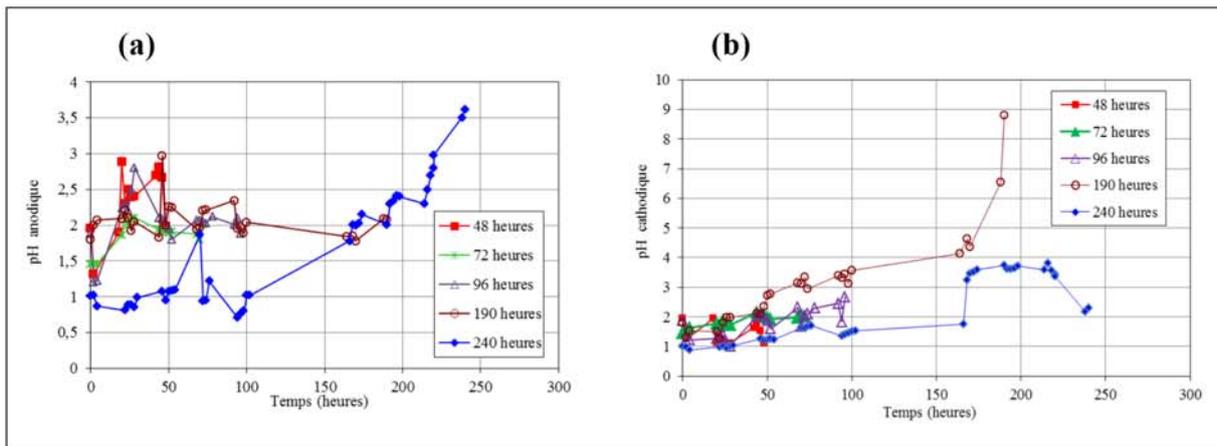
#### **IV.1. Traitement mélange Smectite/kaolinite + eau**

##### **IV.1.1. Variation du pH des réservoirs anodique et cathodique au cours du temps**

Les figures IV.1a et IV.1b présentent la variation du pH au cours du temps dans les compartiments anodique et cathodique pour les mélanges kaolinite+eau. Les figures IV.1 et IV.2 montrent les variations du pH pour la Smectite mélangée à l'eau.



**Figure IV.1.** Variation du pH dans les réservoirs anodique et cathodique pendant l'électrocinétique pour la kaolinite mélangée à l'eau



**Figure IV.2.** Variation du pH dans les réservoirs anodique et cathodique pendant l'électrocinétique pour la smectite mélangée à l'eau

Le contrôle du pH est effectué en utilisant deux pompes péristaltiques qui servent à renouveler les solutions électrolytiques dans chaque compartiment. Dans les deux réservoirs, une solution d'acide citrique 0.1 M est employée. Le renouvellement de cette solution est fait en permanence.

L'essai effectué pour la kaolinite mélangée à l'eau pendant 336 heures (Figure IV.1a) révèle que le pH est quasiment invariant dans le temps et est égal à 2, valeur du pH initial. Ce même comportement du pH est observé dans le compartiment cathodique (figure IV.1 b).

La figure IV.1. (b) montre l'évolution du pH avec le temps dans le réservoir cathodique pour un traitement de 336 heures. Le pH demeure relativement constant tout au long cette durée et il garde sa valeur initiale jusqu'à la fin de l'essai.

Pour les mélanges Smectite+eau, le pH est acide mais des variations sont observées surtout au niveau de la cathode (figure IV.2 b). Au niveau de l'anode, pour les durées d'essai 48, 72, 96 et 190 heures, le pH varie peu. Pour une durée d'essai de 240 heures, le pH a tendance à augmenter continuellement et atteint une valeur finale de 3.6, valeur largement supérieure à sa valeur initiale observée égale à 1.

En ce qui concerne le pH cathodique, celui-ci oscille de façon permanente (figure IV.2.b). Globalement ce pH tend à augmenter, dépasse sa valeur imposée initialement à la valeur de 2 et passe avec le temps à des valeurs plus élevées, supérieures à 3, notamment pour les tests relativement longs (190 et 240 heures).

Les résultats obtenus montrent que le pH est maintenu acide au cours du temps pour deux essais. Cette condition est d'une importance particulière pour le reste de notre travail. En effet, lors de l'électrolyse de l'eau, la libération des ions  $H^+$  s'effectue à l'anode. Ces ions tentent d'acidifier le milieu ce qui explique la diminution rapide et instantanée du pH dès les premières heures.

Les augmentations de pH lors des essais sont expliquées de la façon suivante : les ions  $H^+$  sont obtenus lors de l'électrolyse de l'eau et sont diffusés dans les échantillons. D'un autre côté, les hydroxydes générés vont être neutralisés au fur et à mesure avec la solution d'acide citrique présente dans le réservoir. La solution d'acide devient petit à petit basique et éventuellement, le non renouvellement de celle-ci de façon adéquate favorise l'augmentation du pH cathodique. L'allure du pH cathodique observée durant les 240 heures suggère qu'une fissure a eu lieu dans l'échantillon empêchant la neutralisation des ions  $OH^-$  présents dans le milieu et qui finit par cette augmentation du pH.

#### **IV.1.2. Évolution de la différence de potentiel (U) et l'intensité du courant électrique (I) et la conductivité électrique ( $\sigma$ )**

On reporte dans ce qui suit la variation de l'intensité de courant, la différence de potentiels ainsi que la conductivité électrique au cours du temps pour deux mélanges.

Les valeurs de la différence de potentiel et de l'intensité électrique mesurées, sont utilisées pour calculer la conductivité de l'échantillon pendant le traitement électrocinétique en utilisant les formules suivantes :

$$\sigma = \frac{IL}{AU} \text{ (Loi d'ohm)}$$

Où  $\sigma$ : conductivité électrique (mS/cm),

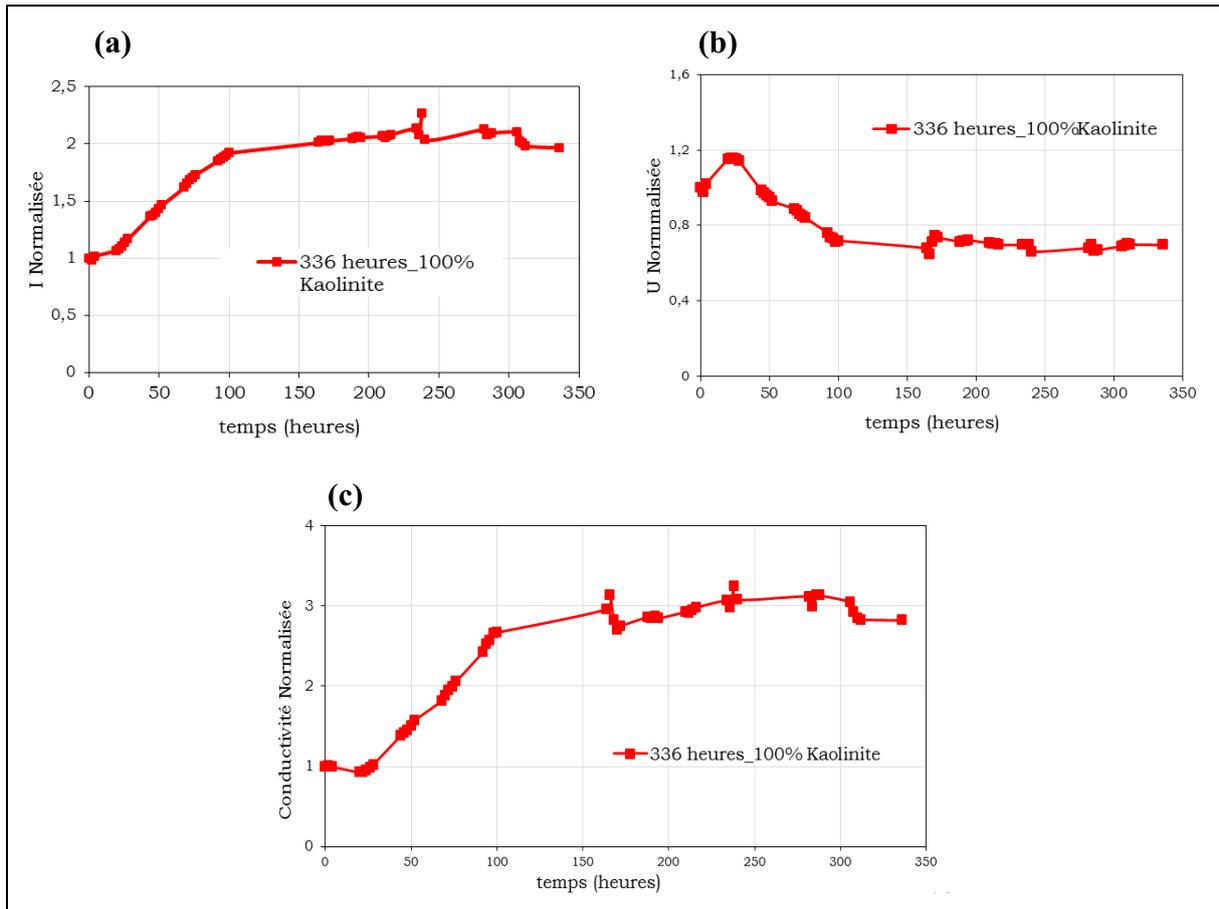
I: intensité de courant (mA) mesurée pendant l'essai

U: différence de potentiel (V) mesurée pendant l'essai

L: distance entre les deux points de mesure de la différence de potentiel (cm),

A: section de l'échantillon (cm<sup>2</sup>)

Les résultats relatifs à la kaolinite mélangée à l'eau sont regroupés dans la figure IV.3.



**Figure IV.3.** Evolution (a) de l'intensité de courant (I), (b) de la différence de potentielle (U) (c) de la conductivité de la kaolinite mélangée à l'eau pendant l'électrocinétique

Au cours du temps, on observe une augmentation du courant (figure. IV.3.a) au bout de 150 heures, cette intensité demeure constante (environ 4 mA,  $I_0=1.98$  mA). La différence de potentiel (Figure. IV.3.b) diminue en fonction du temps jusqu'à sa stabilisation après 100 heures d'essai et atteint une valeur finale de 4.3 V ( $U_0=6.19$  V). Les résultats de la Smectite mélangée à l'eau de la figure IV.3.c montrent que la conductivité augmente au cours du temps et atteint sa valeur maximale après 150 heures ( $\sigma=0.1$   $\mu$ S/cm,  $\sigma_0=0.033$   $\mu$ S/cm). Après cette durée, un palier est observé. L'évolution des paramètres électriques est due à la migration des

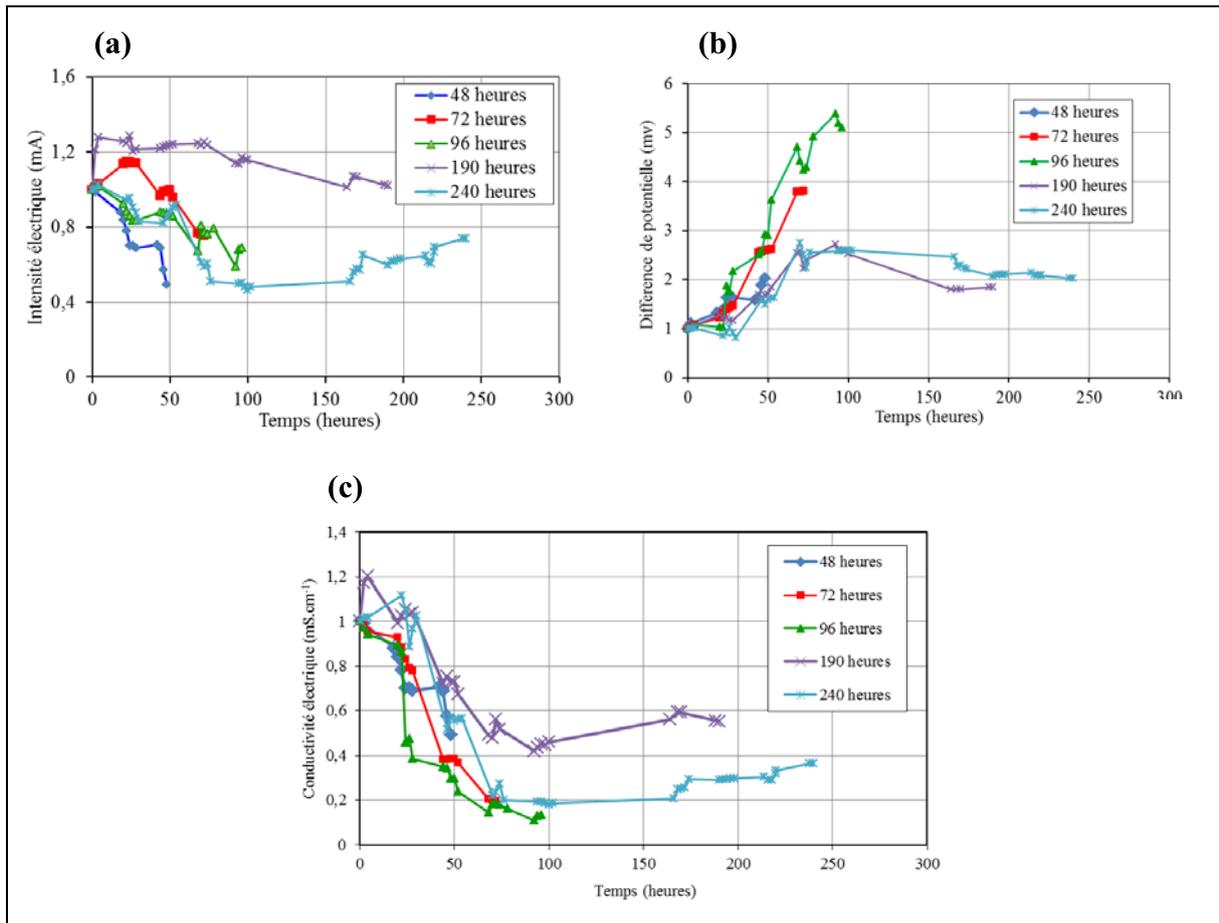
ions  $H^+$  vers le compartiment cathodique (générés à l'anode) et à la migration des ions  $OH^-$  vers le compartiment anodique (générés à la cathode) dans l'échantillon (*ACAR ET ALSHAWABKEH 1993*). Cependant, la migration des cations  $H^+$  domine les variations de pH puisque les cations  $H^+$  sont plus petits et donc plus mobiles que les anions  $OH^-$ .

Pour le mélange Smectite + eau, la conductivité initiale est égale à 0,48 mS/cm. Ceci est dû à la concentration d'ions présents dans la structure en comparaison avec la kaolinite.

La figure IV.4 montre la variation de l'intensité du courant, de la différence de potentiel et de la conductivité en fonction du temps pour la smectite mélangée à l'eau.

Les résultats montrent que pour le mélange Smectite + eau, l'intensité du courant diminue au cours du temps, alors que la différence de potentiel augmente (**Error! Reference source not found.**4a et figure. IV.4b). La conductivité de l'échantillon diminue et passe d'une valeur de 0,25mS/cm à une valeur entre 0,12 mS/cm pour les essais 190h et 240h (**Error! Reference source not found.**4c). Ce résultat est contraire à celui observé pour la kaolinite.

La diminution de l'intensité du courant est reliée au déplacement des cations interfoliaire présents surtout dans la smectite (*REDDY ET AL, 2001*). Lors du traitement électrocinétique, les ions interfoliaires sont déplacés et remplacés par les ions  $H^+$ . Dans le cas de la kaolinite une augmentation de la conductivité est observée, cette augmentation est reliée à la diffusion des cations  $H^+$  dans la structure. Dans le cas de la smectite, des ions  $H^+$  son aussi diffusés dans la structure pour remplacer les cations interfoliaires qui sont de valence 2 comme le montre la formule chimique de la smectite. La diminution de la conductivité observée dans la figure IV.4c est donc due à la diminution de la valence des cations présents dans la structure. En effet, la conductivité électrique est liée aussi bien à la concentration des cations que leur valence.

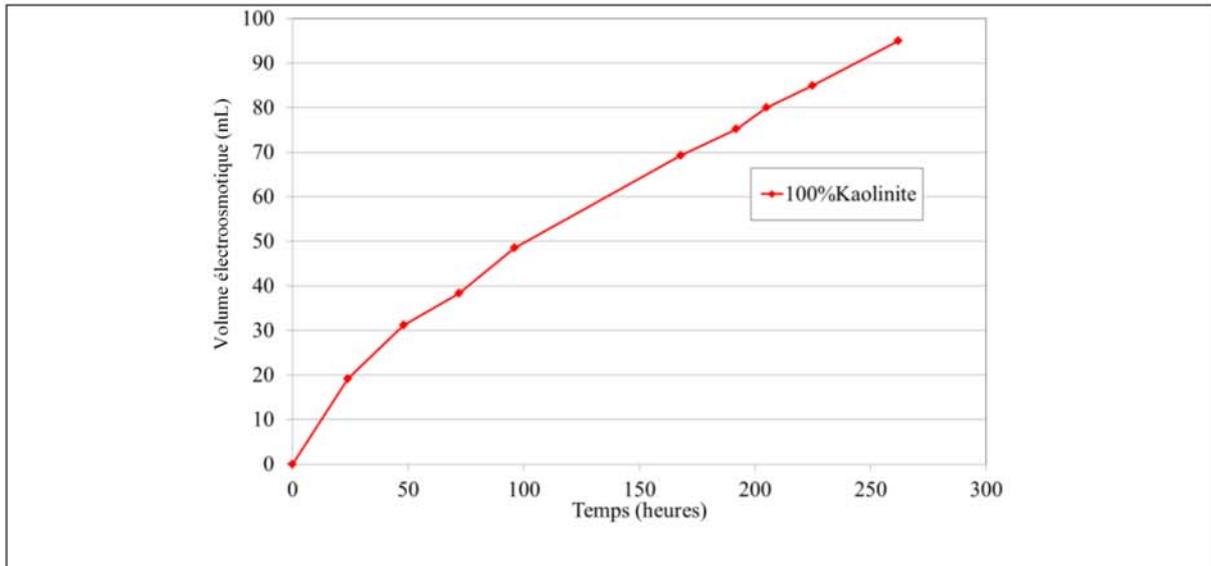


**Figure IV.4.** Evolution (a) de l'intensité de courant (I), (b) de la différence de potentielle (U) (c) de la conductivité de la Smectite mélangée à l'eau pendant l'électrocinétique

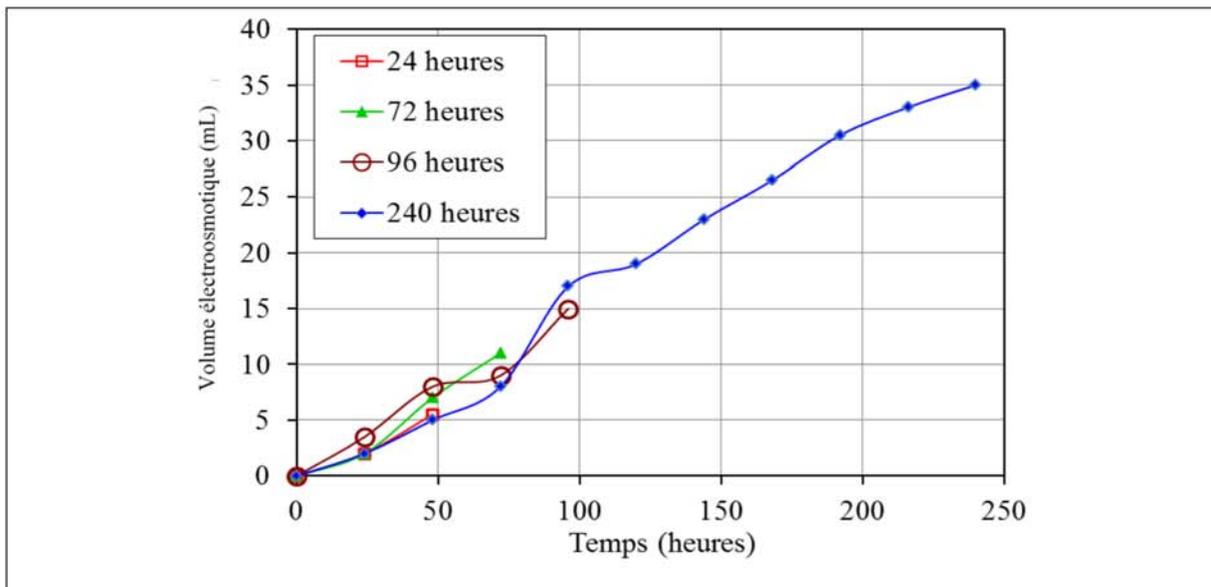
## IV.2. Flux électroosmotique

La variation du flux électroosmotique au cours du temps à la cathode est présentée sur la figure IV.5 pour une kaolinite mélangée à l'eau et pour une Smectite mélangée à l'eau (figure IV.6).

Les essais ont montré, pour les deux matériaux, que quelle que soit les temps appliqués l'eau est drainée par l'électro-osmose à la cathode.



**Figure IV.5.** Evolution du volume récupéré d'eau cumulée dans le temps pour la kaolinite mélangée à l'eau



**Figure IV.6.** Evolution du volume récupéré d'eau cumulée dans le temps pour la smectite mélangée à l'eau

A la fin des essais électrocinétiques, le volume extrait par électro-osmose à la cathode est environ 40 ml pour la Smectite mélangée à l'eau. Le volume obtenu pour la kaolinite mélangée à l'eau est de l'ordre de 95 ml.

Le sens du flux électroosmotique est relié à la charge de surface elle-même reliée à la valeur du pH du matériau étudié. En effet, si le pH est inférieur au point de charge zéro, le potentiel zêta est positif et le flux est orienté de la cathode vers l'anode. En revanche, si le pH

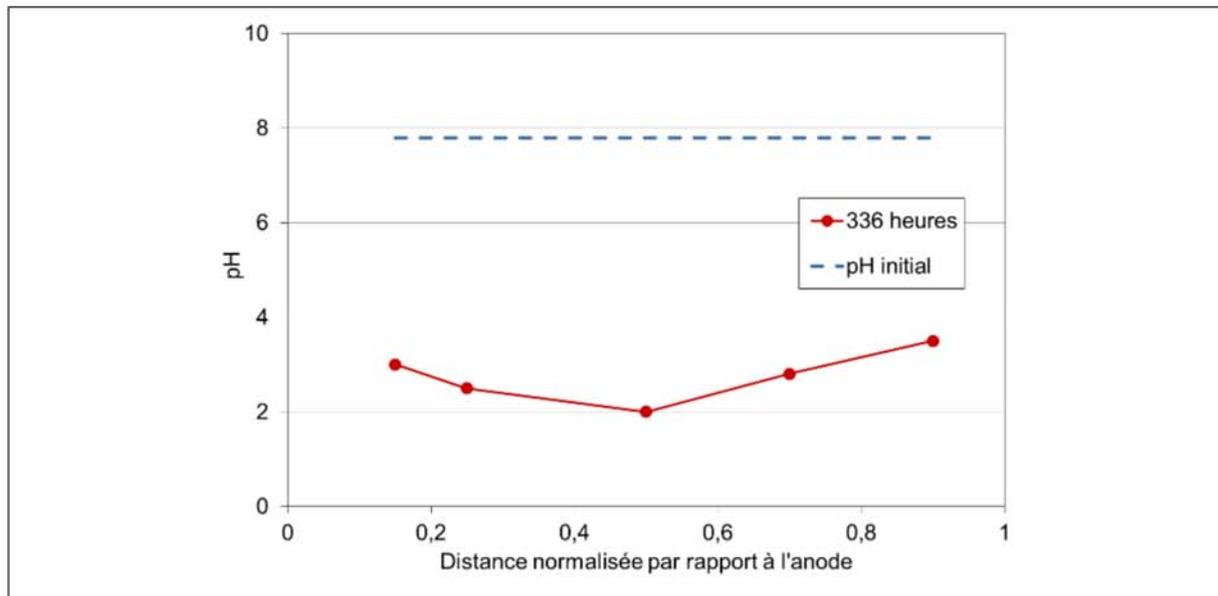
est supérieur au point de charge zéro, le potentiel zêta est négatif et le flux est orienté vers la cathode. *REDDY ET AL. (2002)*. Dans notre cas, le pH initial de l'échantillon est égal à 7,6 (pour la kaolinite); Cette valeur est supérieur au point de charge zéro de la kaolinite qui est égale à 4 (*REDDY ET AL. 2002*).

Le pH initial de la smectite mélangée à l'eau est de 6,5 Celui-ci est supérieur au point de charge zéro de la smectite égale à 5,6 (*A. K. HELMY ET AL, 1994*). Ceci suggère que la charge de surface est négative, ceci favorise la fixation progressive des cations  $H^+$  au niveau de la surface des particules et l'avancement du front acide au niveau de l'échantillon.

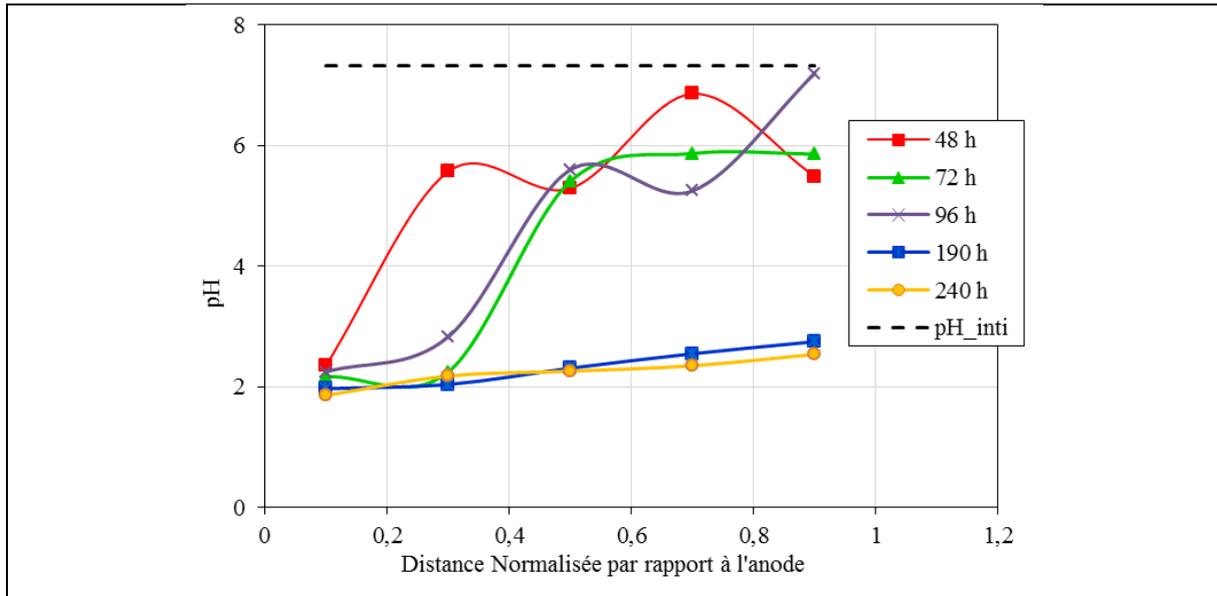
### IV.3. Mesures effectuées après l'électrocinétique

#### IV.3.1. Évolution du pH dans l'échantillon

Les mesures du pH effectuées après les essais électrocinétiques sont présentées dans les figures IV.7 et IV.8 pour la kaolinite et la Smectite mélangées à l'eau respectivement. Les valeurs du pH sont mesurées en cinq points différents, P1, P2, P3, P4 et P5 distants de 2, 6, 10, 14, 18 cm respectivement par rapport à l'anode.



**Figure IV.7.** Evolution du pH en fonction de la distance par rapport à l'anode de la kaolinite mélangé à l'eau



**Figure IV.8.** Evolution du pH en fonction de la distance par rapport à l'anode de la smectite mélangé à l'eau

Pour la kaolinite mélangée à l'eau, le pH diminue tout le long de l'échantillon. En effet la valeur initiale du pH est égale à 7,55 après les durées du traitement de 336 heures, le pH diminue à environ 2 et 3 au milieu de l'échantillon et vers les extrémités des échantillons respectivement. La propagation du front acide atteint une distance de 8 cm par rapport de l'anode.

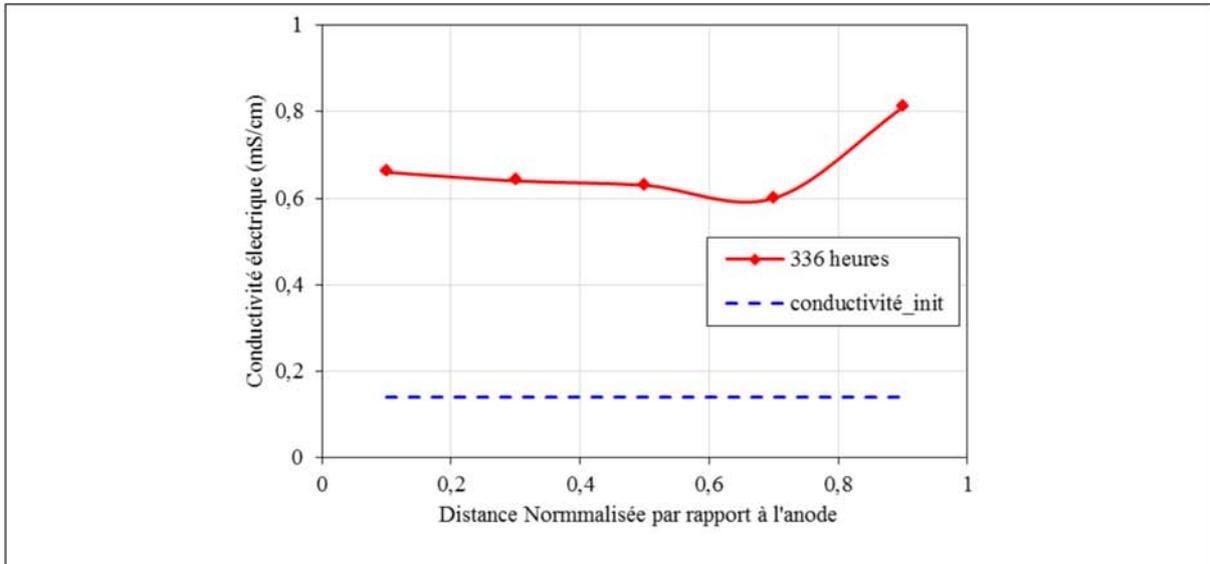
Les résultats montrent pour la Smectite mélangée à l'eau une diminution du pH par rapport à la valeur initiale de l'échantillon qui est égal à 7,32 avant le traitement électrocinétique. En effet, pour les durées de traitement égales à 48 et 72 heures, seul le pH à l'anode diminue. Il passe d'une valeur initiale de 7,32 à des valeurs de 1 et 2 respectivement vers l'anode. Pour des durées de traitement plus longues, par exemple 190 h, la propagation du front acide atteint une distance de 8 cm par rapport de l'anode. Pour des durées du traitement de 190 et 240 h, le pH est compris entre 1,9 et 2 sur toute la longueur de l'échantillon.

Les résultats montrent que, au cours du traitement, un front acide se forme au fur et à mesure en avançant vers le compartiment anodique. On constate une diminution partielle du pH pour les premières 48 heures du traitement électrocinétique. Ces valeurs de pH restent, néanmoins, élevées (voisines de 6). Pour un traitement de 96 heures, la diminution du pH est considérablement observée notamment à côté de l'anode. Le pH chute à des valeurs égales à 1,5 près de l'anode et égale à 2,5 au milieu de l'échantillon. Le pH vers la cathode reste élevé.

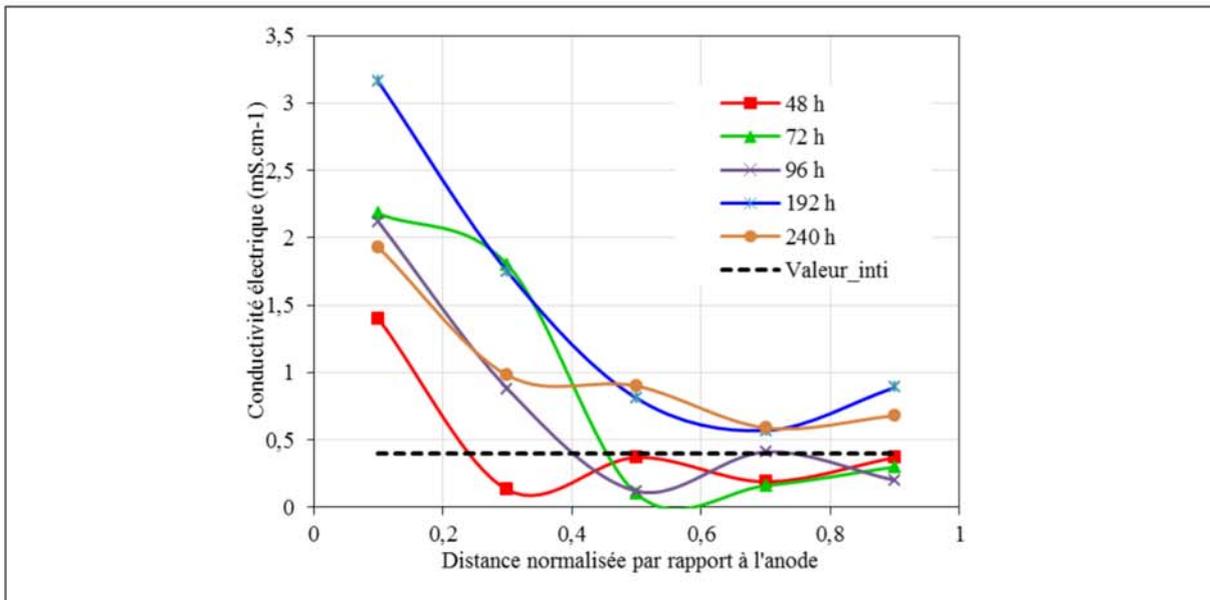
Pour une durée du traitement égale à 190 heures, l'échantillon est devenu totalement acide. L'acidification des échantillons est due à la diffusion des ions  $H^+$  à l'intérieur de l'échantillon. En effet, lors des essais électrocinétique, un front acide se forme et avance progressivement dans l'échantillon comme cité par plusieurs auteurs comme *REDDY ET AL. (2002)*.

**IV.3.2. Évolution de la conductivité électrique dans l'échantillon**

Les deux figures IV.9 et IV.10 présentent la variation de la conductivité électrique au sein des mélanges Smectite+eau et kaolinite+eau après les essais.



**Figure IV.9.** Conductivité électrique au sein de la kaolinite mélangée à l'eau après traitement électrocinétique



**Figure IV.10.** Conductivité électrique au sein du mélange Smectite+eau après le traitement électrocinétique

Les essais montrent que pour la kaolinite mélangée à l'eau, la conductivité augmente tout au long de l'échantillon après le traitement électrocinétique (Figure. IV.9).

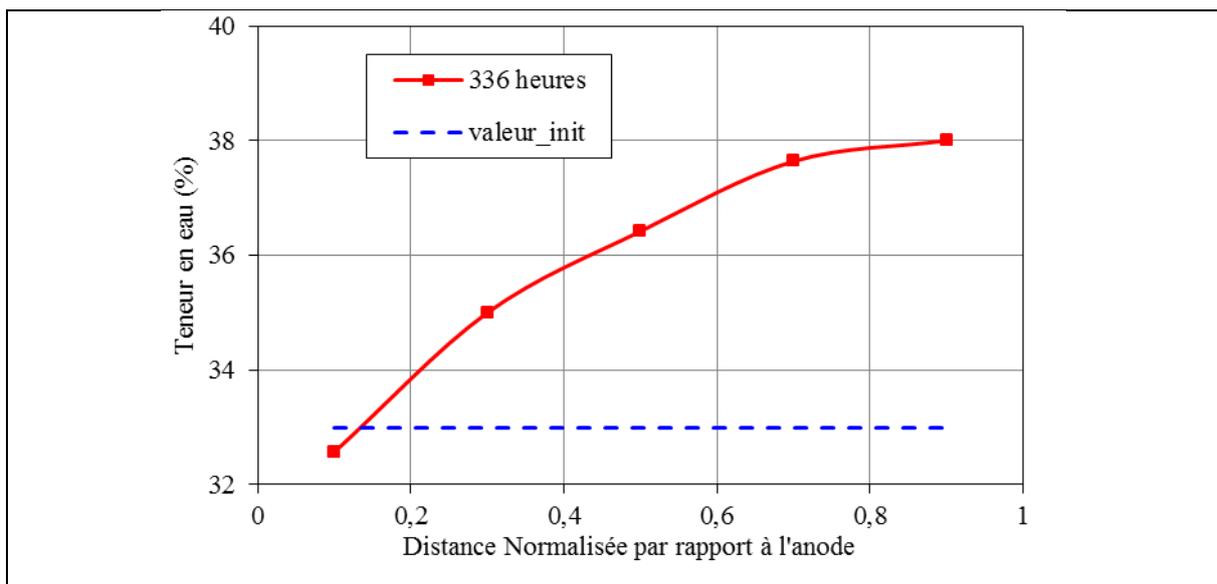
Dans le cas de la Smectite mélangée à l'eau (Figure. IV.10), la conductivité électrique s'écarte progressivement de la valeur initiale au fur et à mesure que la durée du traitement augmente.

Pour les durées d'essais de 48, 72 et 96 heures, la conductivité est élevée à une distance de 4 cm de l'anode. Quand la durée du traitement augmente, de 192 à 240 h, une augmentation de la conductivité électrique est observée sur tout l'échantillon.

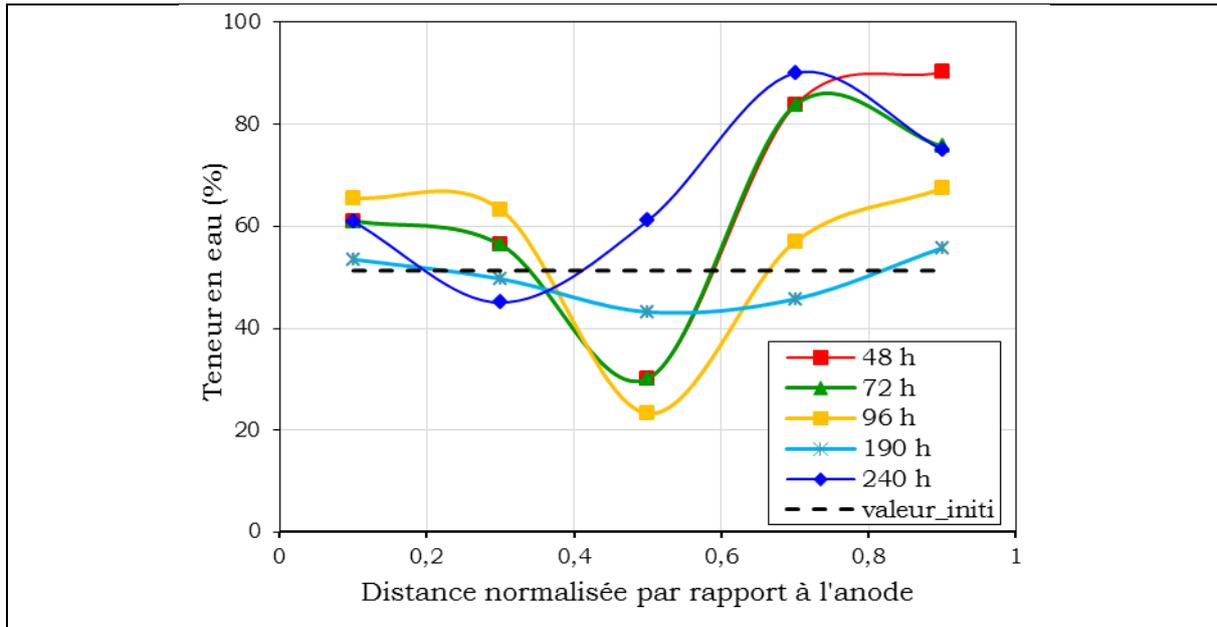
L'augmentation de la conductivité par rapport à la valeur initiale ( $0.14 \text{ ms.cm}^{-1}$ ) est reliée à la diffusion des cations  $\text{H}^+$  dans l'échantillon.

### IV.3.3. Évolution de la teneur en eau dans l'échantillon

On reporte sur la figure IV.11 la variation de la teneur en eau de la kaolinite mélangée à l'eau et sur la figure IV.12 sa variation dans la Smectite mélangée à l'eau.



**Figure IV.11.** Profils de la teneur en eau finale dans le mélange kaolinite +eau en fonction de distance par rapport à l'anode



**Figure IV.12.** Profils de la teneur en eau finale dans le mélange Smectite+eau en fonction de distance par rapport à l'anode

Pour un échantillon de kaolinite mélangée à l'eau (figure. IV.10), une augmentation de la teneur en eau par rapport à la teneur en eau initiale est observée après 2 semaines de traitement électrocinétique. De plus, la teneur en eau augmente de l'anode vers la cathode, ce résultat est bien en accord avec celui observé pour le flux électroosmotique (cf. Fig.IV.7).

Pour la Smectite mélangée à l'eau, les variations de la teneur en eau sont différentes de celles observées pour la kaolinite. En effet, une variation hétérogène de la teneur est observée. Une légère augmentation de la teneur en eau est observée vers l'anode. Par contre une augmentation plus significative de la teneur en eau est observée vers la cathode. Les échantillons pour lesquels la durée du traitement est égale à 48, 72 and 96 heures, une diminution de la teneur en eau est observée au milieu de l'échantillon. L'augmentation de la teneur en eau au niveau de la cathode pourrait s'expliquer par la recombinaison des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$ .

L'efficacité de drainage de l'eau contenue dans la Smectite, par le processus électrocinétique, est donc liée étroitement à la durée de traitement et augmente avec la durée surtout aux extrémités de l'échantillon.

Le second volet du chapitre IV sera consacré à l'étude du comportement de mélanges smectite+kaolinite+eau. En premier lieu, on met l'accent sur le traitement électrocinétique et sur la détermination des différents profils des paramètres mis en œuvre (pH, conductivité électrique et teneur en eau). Dans la deuxième partie du travail, l'évolution de la structure sera étudiée par la porosimétrie au mercure.

#### **IV.4 Mesures effectuées avant les essais électrocinétique**

Le tableau IV.1 résume les valeurs initiales du pH, de la conductivité électrique et de la teneur en eau de chaque mélange.

**Tableau IV.1** : Différents paramètres initiaux des mélanges étudiés

<b>% d'argile</b>	Valeur initiale de pH	Valeur initiale de conductivité ms.cm <sup>-1</sup>	Valeur initiale de la teneur en eau
100% kaolinite	7,55	0,14	33,2
5% smectite	7,35	0,11	32,74
10% smectite	5,44	0,29	45,51
25% smectite	5,04	1,93	103
50% smectite	5,75	1.62	115
75% smectite	6.02	1.32	116
95% smectite	6.50	0,89	120
100% smectite	7,05	0,48	132

La kaolinite et la smectite présentent des valeurs de pH de l'ordre de 7. L'augmentation du pourcentage de smectite se traduit par la diminution du pH jusqu'à un pourcentage de smectite égal à 25%. Au-delà de ce pourcentage, une augmentation du pH est observée.

La conductivité électrique initiale de la smectite (0,48 ms.cm<sup>-1</sup>) est presque 4 fois supérieure à celle de la kaolinite (0,14 ms.cm<sup>-1</sup>). Ceci est dû à la forte capacité d'échange cationique de la smectite par rapport à la kaolinite. Au fur et à mesure qu'on ajoute de la smectite, la conductivité électrique initiale augmente progressivement. Un pic de conductivité est relevé pour le mélange à 25% de smectite ( $\sigma_0=1,93$  ms.cm<sup>-1</sup>). Au-delà de ce pourcentage, la conductivité redescend de nouveau.

En ce qui concerne la teneur en eau initiale, celle-ci est minimale pour une kaolinite. Elle évolue continuellement avec le pourcentage de smectite ajouté et elle est maximale (132

%) pour la smectite. Ceci est dû à la forte plasticité de la smectite en comparaison avec la kaolinite.

#### IV.4.1. Évolution du pH anodique cathodique au cours du temps

On rassemble dans cette partie les résultats relatifs à la variation du pH cathodique pour les mélanges smectite+ kaolinite+eau étudiés. Les courbes associées à l'évolution des pH au cours du temps sont reportées sur la Figure IV.13.

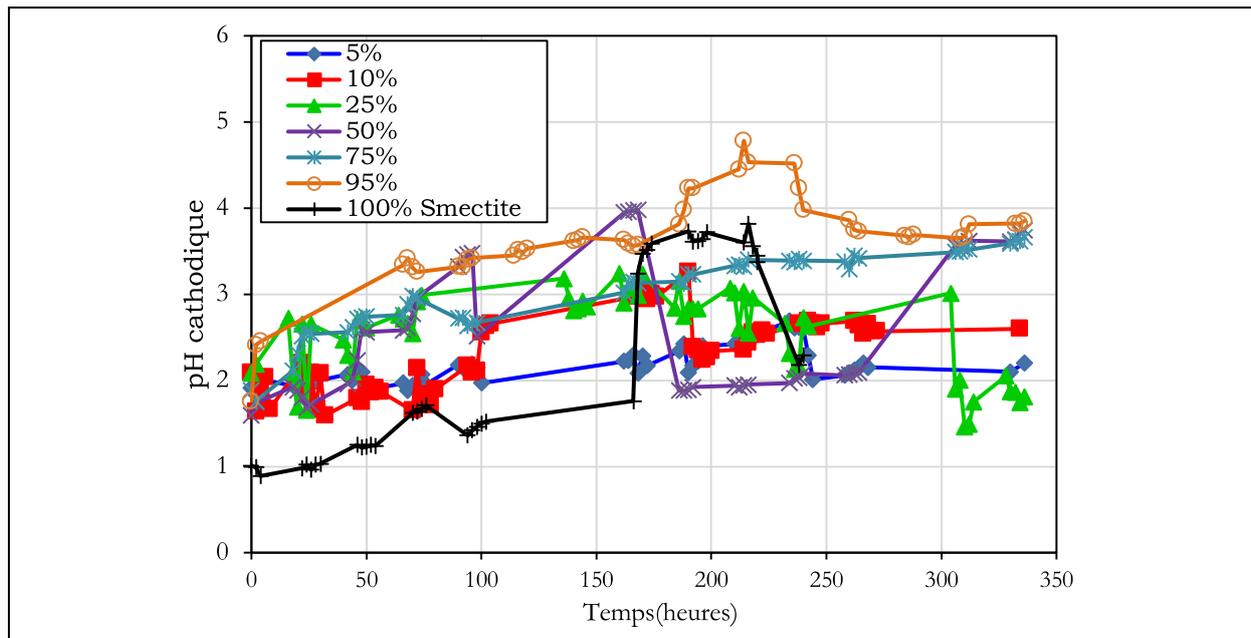
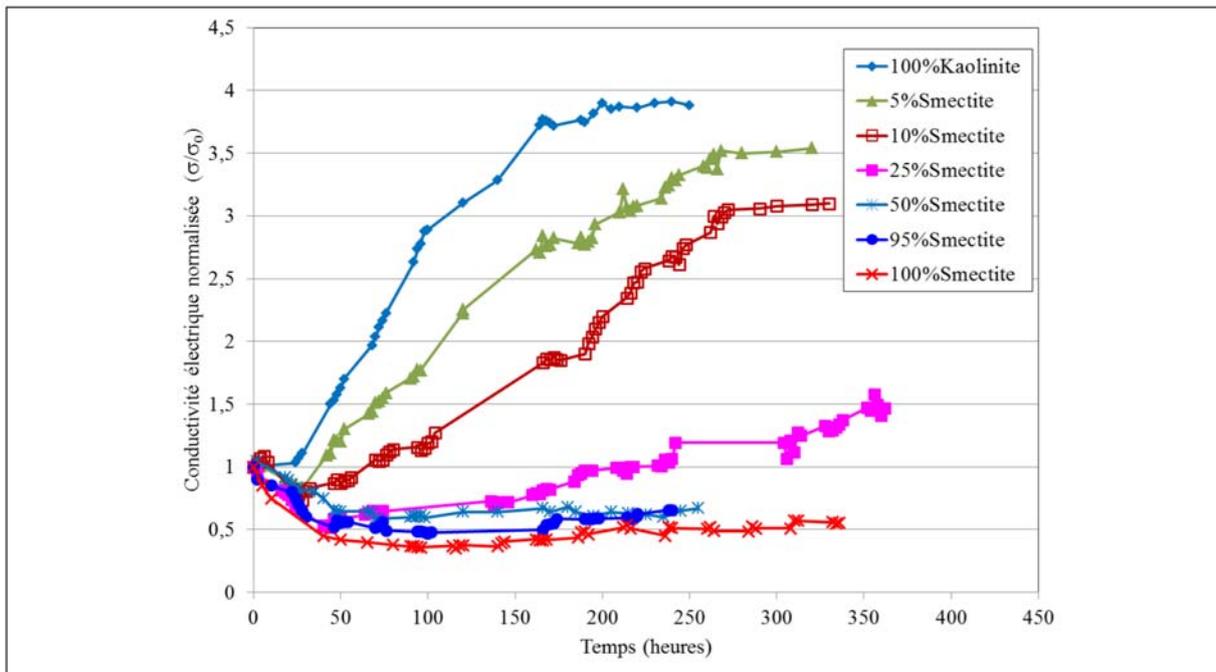


Figure IV.13. Variation du pH cathodique au cours du temps des mélanges smectite+kaolinite+eau

Le pH initial des différents mélanges est d'une valeur voisine de 2 (figure IV.13). Les valeurs de pH des mélanges contenant 5%, 10% et 25 % de smectite sont quasiment stables. Cependant, pour le reste des mélanges contenant 50%, 75%, 95% et 100% de smectite, le contrôle du pH est difficile. En effet, une augmentation du pH cathodique est observée au cours du temps, et des valeurs au-delà de 3 sont notées. Ces résultats suggèrent que la présence d'un taux important de smectite rend la maîtrise du pH difficile.

#### IV.4.2. Évolution de la conductivité électrique

La figure IV.14 montre la variation de la conductivité électrique des mélanges smectite+kaolinite+eau en fonction du temps.

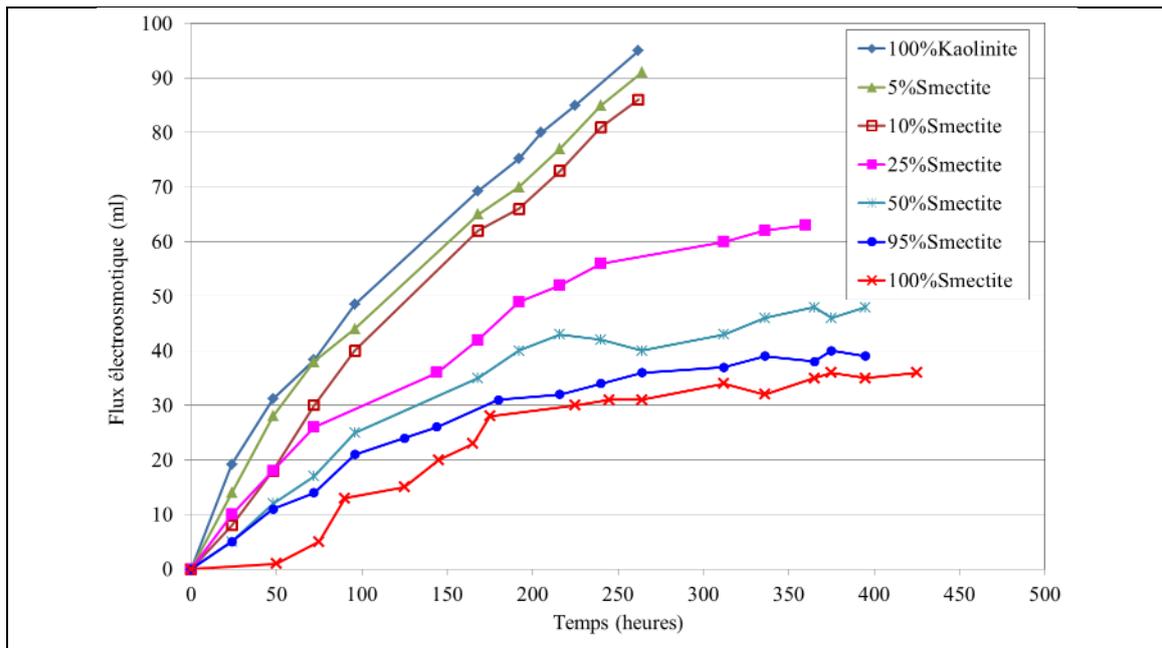


**Figure IV.14.** Evolution de la conductivité de la smectite+saolinite mélangée à l'eau pendant l'électrocinétique

La conductivité électrique varie différemment au cours du temps selon le mélange traité. Comme le montre la figure IV.14, la conductivité électrique augmente avec le temps pour la kaolinite mélangée à l'eau. L'augmentation du pourcentage de smectite se traduit par la diminution de la conductivité électrique. En effet, pour le mélange contenant 5 % de smectite, l'échantillon présente une conductivité électrique proche de celle relative à la kaolinite. Au fur et à mesure que le pourcentage de smectite augmente, la conductivité électrique diminue en se rapprochant de celle observée pour la smectite. Ce comportement est accentué à partir d'un pourcentage de smectite égal à 25%.

#### IV.4.3. Flux électroosmotique

La figure IV.15 montre l'évolution du flux électroosmotique pour les mélanges étudiés. Les mesures des différents flux électroosmotiques pour les mélanges étudiés permettent de constater que le phénomène de déplacement du liquide au travers de ces milieux s'effectue de l'anode vers la cathode.



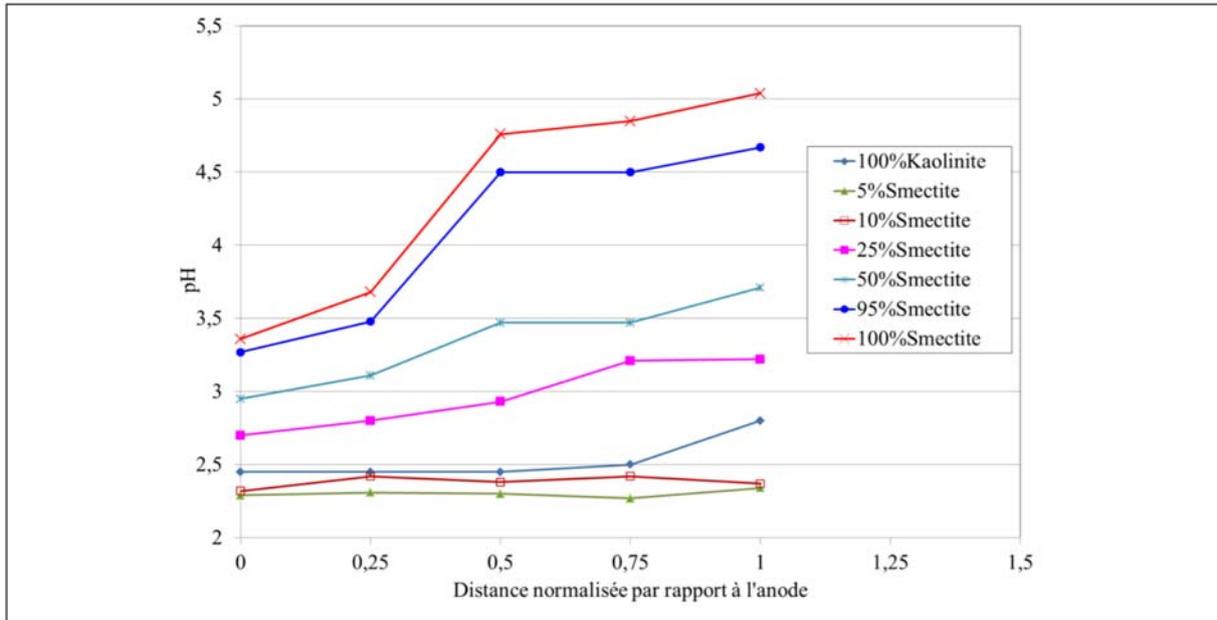
**Figure IV.15.** Evolution du flux électroosmotique du mélange smectite+kaolinite+eau en fonction du temps

Les résultats montrent que la kaolinite présente les valeurs de flux électroosmotique les plus élevés. L'augmentation du pourcentage de smectite à des pourcentages égaux à 5 et 10% diminue la valeur du flux récupéré par rapport à celui récupéré dans le cas de la kaolinite sans modifier la pente de la courbe.

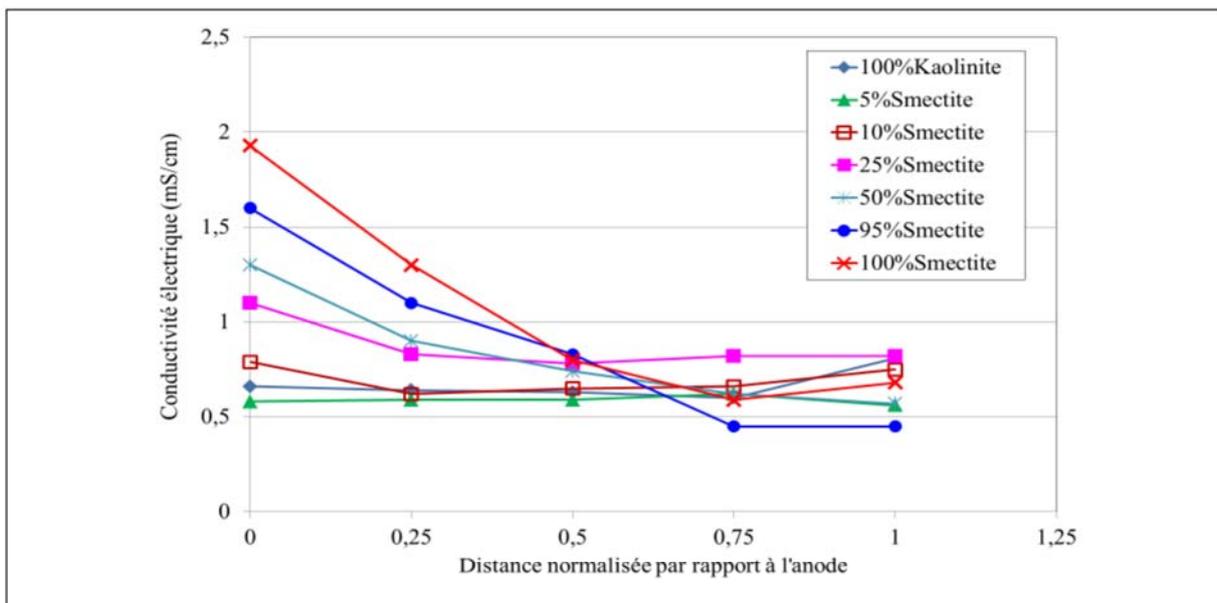
A partir d'un taux de smectite égal à 25%, la pente de la courbe change et les valeurs des volumes récupérés diminuent. Les résultats montrent également qu'à partir d'un pourcentage de smectite supérieur à 25%, les volumes électroosmotiques récupérés se rapprochent de celui récupéré dans le cas de la smectite. Les pentes des courbes sont également comparables à celle correspondant à la smectite. Ce résultat montre que le comportement des mélanges est dominé par celui de la smectite à partir d'un pourcentage de smectite égal à 25%.

#### IV.5 Mesures du pH et de la conductivité après l'électrocinétique

Après le traitement électrocinétique, on reporte les courbes de pH des différents mélanges étudiés tout au long de l'échantillon dans la figure IV.16. La variation de la conductivité électrique est présentée dans la figure IV.17



**Figure IV.16.** Variation du pH au sein du mélange smectite+kaolinite+eau après le traitement électrocinétique



**Figure IV.17.** Variation de la conductivité électrique au sein des mélanges smectite+kaolinite+eau après traitement

Les résultats montrent que le pH est homogène pour des échantillons contenant un pourcentage de smectite inférieur à 25% (figure IV.16). Le pH est du même ordre de grandeur du pH de la kaolinite. Pour un pourcentage de smectite supérieur à 25%, la variation des valeurs de pH est plus accentuée. Les valeurs de pH sont plus acides au niveau de l'anode. Les résultats

montrent aussi que les valeurs de pH augmentent au fur et à mesure que le pourcentage de smectite augmente. L'augmentation du pourcentage se traduit par une augmentation de la valeur de pH et par une diminution du pH au niveau de l'anode.

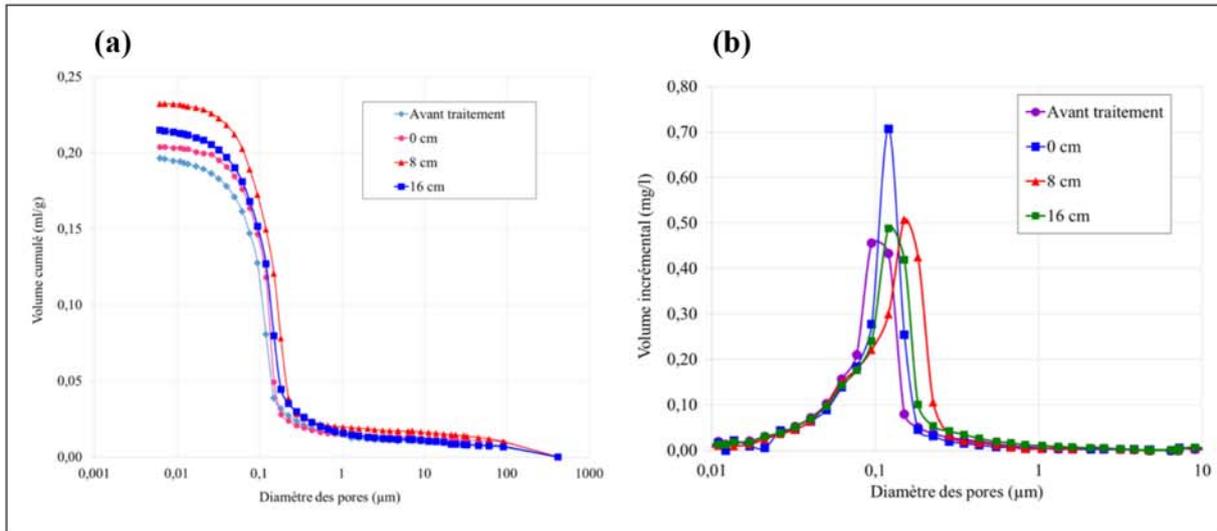
En ce qui concerne la variation de la conductivité électrique, les résultats montrent que pour les mélanges contenant 5 et 10% de smectite, la conductivité électrique mesurée est homogène sur toute la longueur de l'échantillon après l'essai (figure IV.17). Les valeurs mesurées sont supérieures aux valeurs de la conductivité électrique initiale mesurées avant l'essai électrocinétique. Ceci est dû à la diffusion de cations  $H^+$  dans la structure. L'homogénéité des valeurs de la conductivité électrique suggère que tous les sites libres sont totalement occupés par les cations  $H^+$ .

A partir d'un pourcentage de smectite de 25% de smectite, la conductivité électrique est plus hétérogène sur la longueur de l'échantillon. Cette hétérogénéité se manifeste par des valeurs élevées vers l'anode et des valeurs plus faibles vers la cathode.

Cette hétérogénéité est d'autant plus prononcée que le pourcentage de smectite est élevé comme dans le cas du matériau contenant 95% de smectite. Cette hétérogénéité est due à la faible diffusion des cations  $H^+$  dans la structure. L'augmentation de la conductivité pourrait être dû au fait que le front acide n'avance que jusqu'à la moitié de l'échantillon. Par conséquent dans cette partie de l'échantillon coexistent les cations initialement présents dans l'échantillon et les cations  $H^+$ . Au niveau de la cathode, la conductivité électrique mesurée est proche de la conductivité initiale avant l'essai électrocinétique.

#### **IV.6. Évolution de la structure après l'électrocinétique**

Les figures IV.18a et IV.18b présentent, respectivement, l'évolution du volume cumulé et du volume incrémental en fonction de la taille des pores pour la kaolinite mélangée à l'eau avant et après le traitement électrocinétique.



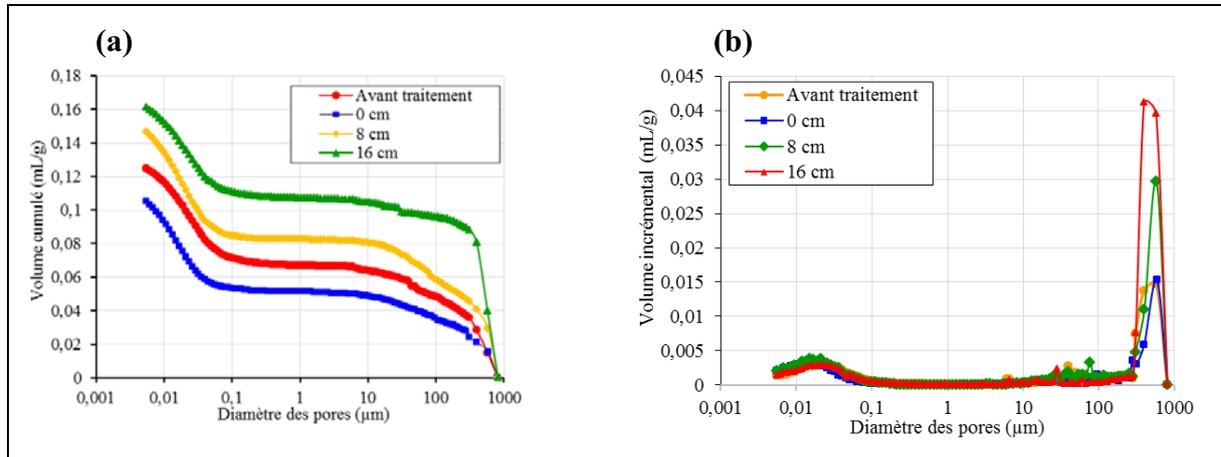
**Figure IV.18.** Variation du volume cumulé (a) et du volume incrémental (b) en fonction de la taille des pores pour la kaolinite mélangée à l'eau avant et après le traitement électrocinétique

Les résultats de la figure IV.18a montrent que pour la kaolinite mélangée à l'eau, le volume poreux augmente légèrement après l'application du traitement électrocinétique. En effet, avant traitement électrocinétique, le volume poreux est égal à 0,19 mg/l pour la kaolinite + eau.

Après le traitement électrocinétique, le volume poreux le plus élevé est observé à 8 cm de l'anode. Il est égal à 0,24 mg/l. Les variations de volume poreux sont d'autant plus faibles en se rapprochant des deux compartiments anodique et cathodique.

La figure IV.18b montre la présence de pores dont les diamètres sont inférieurs à 1,5  $\mu\text{m}$ . Ces résultats montrent la présence seulement de micropores et l'absence totale de macropores.

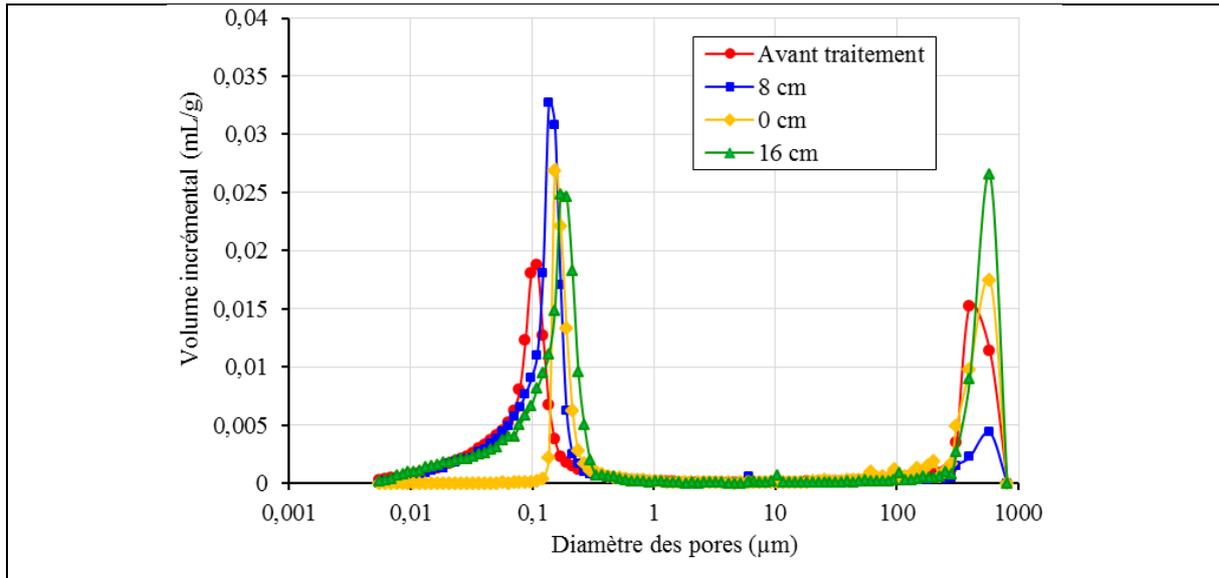
En ce qui concerne le mélange smectite+eau, la variation du volume cumulé en fonction du diamètre des pores est présentée dans la figure IV.19a. Celle relative à la variation du volume incrémental est présentée dans la figure IV.19b.



**Figure IV.19.** Variation du volume cumulé **(a)** et du volume incrémental **(b)** en fonction de la taille des pores pour la smectite mélangée à l'eau avant et après le traitement électrocinétique

Le volume poreux initial du mélange smectite+eau avant le traitement électrocinétique est d'environ 0,12 ml/g. Après le traitement électrocinétique, une légère variation du volume poreux est observée. D'un autre côté, les courbes montrent que vers les faibles tailles de pores, les courbes ne montrent pas de paliers comme dans le cas de la kaolinite, ceci montre la présence de micropores non détectés par la porosimétrie au mercure. Les courbes montrent que la taille des pores n'est pas influencée par le traitement électrocinétique.

Dans ce chapitre le choix s'est porté sur la présentation du volume incrémental en fonction de la taille des pores pour le mélange 25%smectite+75%kaolinite+eau. Les résultats sont présentés dans la figure IV.20.



**Figure IV.20.** Variation du volume incrémental en fonction de la taille des pores pour le mélange 25% smectite + 75% kaolinite+eau avant et après le traitement électrocinétique

Les résultats montrent qu'avant le traitement électrocinétique, deux tailles de pores apparaissent. Une première famille de pores centrée à  $500\mu\text{m}$  et une seconde taille des pores centrée à  $0,5\mu\text{m}$ . La répartition apparaît comme la superposition des pores propres à la smectite et ceux propres à la kaolinite.

Après le traitement électrocinétique, aucune variation significative de la taille des pores n'est observée. Cependant, une variation de l'intensité des pics est observée. Ceci suggère qu'après le traitement même, aucune variation de la taille des pores n'est observée. Il est possible d'avoir un élargissement de la taille des pores suite au traitement. En effet, avant le traitement, les pores à  $500$  et  $0,1\mu\text{m}$  présentent des tailles de pores égaux à  $0,015$  et  $0,019\text{ ml/g}$  respectivement. Après le traitement, vers la cathode, la taille du pore centré à  $500\mu\text{m}$  est désormais égale à  $0,027\text{ml/g}$ , celle à  $0,1\mu\text{m}$  est égale à  $0,025\text{ml/g}$ .

## IV.7. Synthèse des résultats

### *Pour la kaolinite*

Les essais ont montré que pour la kaolinite mélangée à l'eau, une augmentation de la conductivité électrique est obtenue pour une durée de traitement de 300 heures. Les mesures effectuées après les essais électrocinétique, ont montré que le pH de la kaolinite mélangée à l'eau devient de plus en plus acide. En effet, au début de l'essai le pH de l'échantillon est égal à 7.6, à la fin de l'essai, le pH est égal à 3. Ce résultat suggère la formation d'un front acide qui

se propage progressivement dans l'échantillon. Les mesures de conductivité électrique effectuées dans différentes zones de l'échantillon ont montré que celles-ci ont augmenté par rapport à la valeur initiale. La combinaison des résultats des mesures du pH et de la conductivité montre qu'au cours de l'essai électrocinétique, des cations  $H^+$  sont diffusés dans l'échantillon. Ces cations sont à l'origine de la diminution du pH et de l'augmentation de la conductivité électrique.

Le flux électroosmotique augmente au cours de l'essai et se dirige de l'anode vers la cathode de même pour la teneur en eau. Reddy et al. (2002) reportent que quand le pH est supérieur au point de charge zéro (PCZ) de l'échantillon, le potentiel zeta est négatif et le flux électroosmotique se déplace de l'anode vers la cathode. Dans le cas où le pH est inférieur au pH du point de charge zéro (PCZ), le potentiel zeta est positif et le flux se déplace de la cathode vers l'anode.

#### *Pour la smectite*

Pour la smectite, une diminution de la conductivité électrique est obtenue. Cette diminution est due elle aussi à la diffusion des cations  $H^+$  dans la structure. En effet, dans le cas de la smectite, les cations  $H^+$  se remplacent les cations interfoliaires qui sont assez souvent divalents. Ceci se traduit par la diminution de la conductivité puisque celle-ci est liée aussi bien à la concentration des cations qu'à leur concentration.

Les mesures effectuées après les essais électrocinétique ont montré que l'acidification des échantillons est lente. L'acidification des échantillons est observée à l'anode. Pour des durées de traitements plus longs (190 ou 240 heures), l'acidification des échantillons est totale. La conductivité électrique montre une augmentation surtout au niveau de l'anode même si les mesures sont plus homogènes pour l'échantillon traité pendant 240 heures. Ce résultat montre que pour la smectite, un pH homogène ne correspond pas forcément à des valeurs de conductivité électrique homogènes. Ceci montre la difficulté de diffusion des cations au niveau de la structure de la smectite.

Les mesures des flux électrocinétique se dirigent de l'anode vers la cathode, ce qui signifie que le pH de l'échantillon est supérieur au point de charge zéro et le potentiel zeta est négatif.

Les profils de teneurs en eau ne montrent pas une nette évolution de l'anode vers la cathode même si une augmentation est observée vers la cathode. Comme l'a montré **OUHADI**

*ET AL. (2010)*, l'obtention d'un flux électroosmotique qui se déplace de l'anode vers la cathode, n'est forcément accompagnée de profils de teneurs en eau qui évoluent dans le même sens. Les auteurs expliquent le résultat par la possibilité d'hétérogénéité de la charge de façon locale qui peut dans certains cas se traduire par une diminution locale de la teneur en eau.

#### ***Les mélanges smectite+kaolinite+eau***

Les résultats des mesures effectuées sur des mélanges de smectite+kaolinite+eau ont montré que pour un pourcentage de smectite inférieur à 25 %, la variation de conductivité électrique est semblable à celle de la kaolinite. Pour des pourcentages de smectite supérieurs à 25%, la variation de la conductivité électrique s'approche de plus en plus de celle de la smectite. Ce même comportement est observé dans le cas de la mesure du flux électroosmotique. En effet, le volume électroosmotique récupéré dans le cas des échantillons contenant des pourcentages de smectite inférieurs à 25% est proche de celui récupéré pour la kaolinite. Au-delà d'un pourcentage de smectite de 25%, le volume récupéré diminue en s'approchant de plus en plus de celui de la smectite.

*JAYASEKERA (2004) ET MOSAVAT ET AL. (2013)* ont montré que le flux électroosmotique est lié à la perméabilité des matériaux étudiés. Il est connu que la perméabilité de la smectite est inférieure à la perméabilité de la kaolinite. Le flux électroosmotique est donc plus faible pour la smectite en comparaison à la kaolinite. L'ajout de la smectite se traduit aussi par la diminution de la perméabilité des mélanges smectite+kaolinite+eau (*HAMMAD 2010*). La diminution du flux électroosmotique est due alors à la diminution de la perméabilité des matériaux en présence de la smectite.

Après les mesures électrocinétique, les pH des échantillons sont totalement acides pour les échantillons contenant un pourcentage de smectite inférieur à 25%. Au-delà de ce pourcentage, le pH est plus acide du côté de l'anode que du côté de la cathode.

Pour la conductivité électrique, quand le pourcentage de smectite est supérieur à 25%, les valeurs dépendent de l'emplacement par rapport à l'anode. En effet, vers l'anode la conductivité électrique est élevée. Elle est faible vers la cathode. Pour des pourcentages de smectite inférieurs à 25 %, la conductivité électrique est constante. L'augmentation de la conductivité électrique quand le pourcentage de smectite est supérieur à 25%, est dû à la coexistence de cations H<sup>+</sup> et des cations initialement présents dans la structure.

### *Evolution de la structure*

L'étude de l'évolution de la structure par la porosimétrie au mercure a montré que pour la kaolinite, le traitement électrocinétique ne contribue pas à la modification de la taille des pores. En effet, la taille des pores ainsi que le volume poreux ne montrent pas d'évolution significative après le traitement électrocinétique.

Pour la smectite une augmentation du volume poreux est observée. Cette augmentation pourrait s'expliquer par le réarrangement des particules sous l'effet de la diffusion des cations H<sup>+</sup> dans la structure. En effet, l'acidification des échantillons se traduit par la formation de particules de taille plus grande avec la formation de porosité plus importante (*EGLOFFSTEIN, 2001, OUHADI AND GOODARZI 2006, OUHADI ET AL., 2006*).

Pour les mélanges smectite+kaolinite, la répartition du volume poreux est la superposition de la porosité de la kaolinite et celle de la smectite. L'évolution du volume poreux semble ne pas être très significative en dépit de l'évolution observée au niveau de la taille des pores de l'ordre de 0,1µm ou au niveau du volume incrémental des pores.

### **Conclusion**

Les essais ont montré que la kaolinite et la smectite présentent des comportements différents vis-à-vis d'un traitement électrocinétique. Cette différence se traduit par une évolution différente de la conductivité électrique, du flux électroosmotique et du pH.

Dans le cas de mélanges smectite+kaolinite, il existe un pourcentage de smectite qui constitue un point de changement du comportement. Dans notre cas, un pourcentage de 25% de smectite est ce point de changement. Pour les mélanges préparés avec un pourcentage de smectite inférieur à 25%, le comportement est proche à celui d'une kaolinite. Au-delà, le comportement tend plus vers celui d'une smectite.

La variation de porosité apparait surtout au niveau de la smectite qui est plus sensible à la variation des valeurs de pH.

*Chapitre 5 :*

**Comportement électrocinétique des  
mélanges kaolinite / smectite en  
présence du plomb**

## Sommaire

V.1. Traitement mélange Smectite/ kaolinite +plomb	<b>p.91</b>
V.1.1. Variation du pH des réservoirs anodique et cathodique au cours du temps	<b>p.91</b>
V.1.2. Évolution des paramètres électriques pendant l'essai électrocinétique	<b>p.92</b>
V.1.3. Flux électroosmotique	<b>p.93</b>
V.1.4. Variation du pH après électrocinétique	<b>p.95</b>
V.1.5. Variation de la conductivité de l'échantillon après l'électrocinétique	<b>p.97</b>
V.1.6. Teneur en eau de l'échantillon après l'électrocinétique	<b>p.98</b>
V.2. Traitement électrocinétique des mélanges smectite/kaolinite/plomb	<b>p.99</b>
V.2.1. Caractérisation initiale des mélanges kaolinite /smectite/plomb	<b>p.99</b>
V.2.2. Variation du pH dans le réservoir cathodique en fonction du temps	<b>p.100</b>
V.2.3. Mesures effectuées pendant l'électrocinétique	<b>p.101</b>
V.2.3.1. Évolution de la conductivité	<b>p.101</b>
V.2.3.2. Flux électroosmotique	<b>p.102</b>
V.2.4. Mesures effectuées après l'électrocinétique	<b>p.103</b>
V.2.4.1. Variation du pH et de la conductivité après électrocinétique	<b>p.103</b>
V.2.4.2. Teneur en eau de l'échantillon après l'électrocinétique	<b>p.106</b>
V.2.4.3. Évolution de la structure après l'électrocinétique	<b>p.107</b>
V.3. Consommation énergétique	<b>p.110</b>
V.4. Synthèse des résultats	<b>p.112</b>
Conclusion	<b>p.113</b>

## Chapitre 5 Comportement électrocinétique des mélanges kaolinite / smectite en présence du plomb

Le dernier chapitre met l'accent sur le traitement électrocinétique d'une Smectite et d'une Kaolinite polluées au plomb ainsi que l'effet de ce traitement sur les mélanges de kaolinite/Smectite

Le but de ces mesures est de mettre en évidence l'évolution des paramètres électriques et physico-chimique lors d'un traitement électrocinétique.

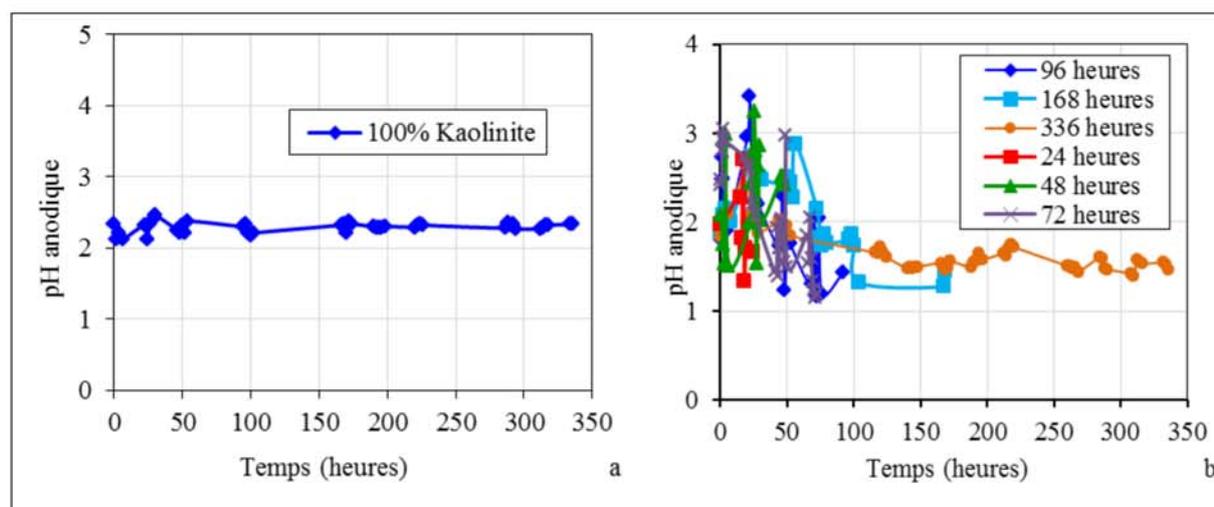
### V.1. Traitement mélange Smectite/ kaolinite +plomb

Dans ce paragraphe l'accent sera mis sur le comportement électrocinétique de deux mélanges : 100% kaolinite+plomb (0,1M) et 100%smectite+ plomb (0,1M).

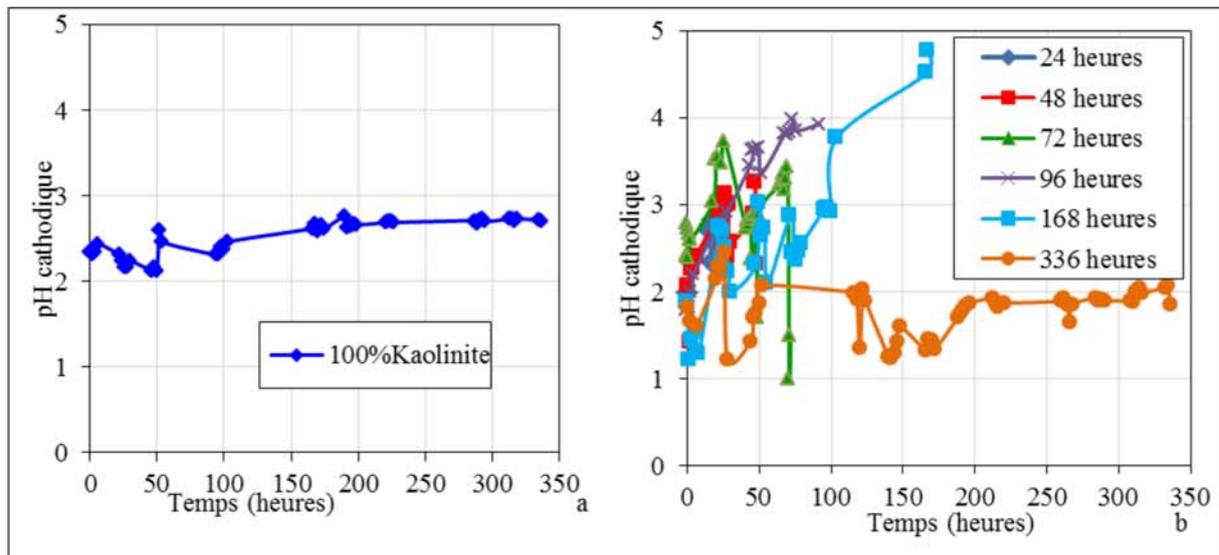
Tous les essais ont été effectués avec contrôle de pH. Pour cela, nous avons utilisé une solution d'acide citrique d'une concentration 0,1M dans les réservoirs anodique et cathodique. Afin de maintenir le pH constant durant le traitement électrocinétique nous avons utilisé des pompes péristaltiques pour renouveler les solutions électrolytiques.

#### V.1.1. Variation du pH des réservoirs anodique et cathodique au cours du temps

Les figures V.1 et V.2 représentent la variation du pH dans les compartiments anodique et cathodique durant les essais. Le pH est acide et est supérieur ou égal à l'unité durant tous les essais.



**Figure V.1.** Profils des pH des réservoirs anodiques pendant l'électrocinétique pour les mélanges 100%kaolinite+plomb (0,1M) et 100%smectite+plomb (0,1M)



**Figure V.2.** Profils des pH des réservoirs cathodiques pendant l'électrocinétique pour les mélanges kaolinite/plomb Smectite/plomb à une concentration 0,1M

Pour le mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M), l'évolution du pH (anodique et cathodique) est légère après 336 heures de traitement. En effet, ce pH se situe entre 2 et 3 (figures V.1 (a) et V.2 (a)).

Concernant la smectite, le pH anodique (figure V.1b) est légèrement au-dessus de 2 durant les premières heures d'essai. Ce pH diminue jusqu'à atteindre 1,5 après les 336 heures de traitement. Le pH à la cathode, cependant, est globalement constant, pH=2 (figure V.2b) notamment après 200 heures de traitement.

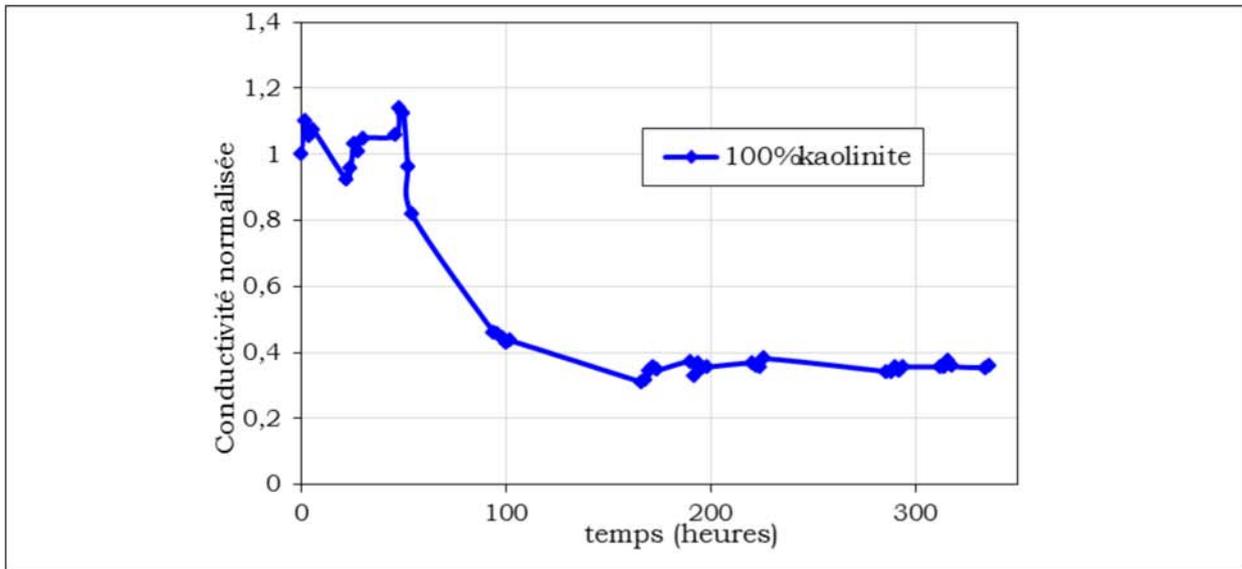
### V.1.2. Évolution des paramètres électriques pendant l'essai électrocinétique

La figure V.3 montre la variation de la conductivité du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M). Le résultat montre que la conductivité électrique de la kaolinite diminue en fonction du temps. Ceci est dû au déplacement des cations de plomb et leur remplacement par les cations  $H^+$ .

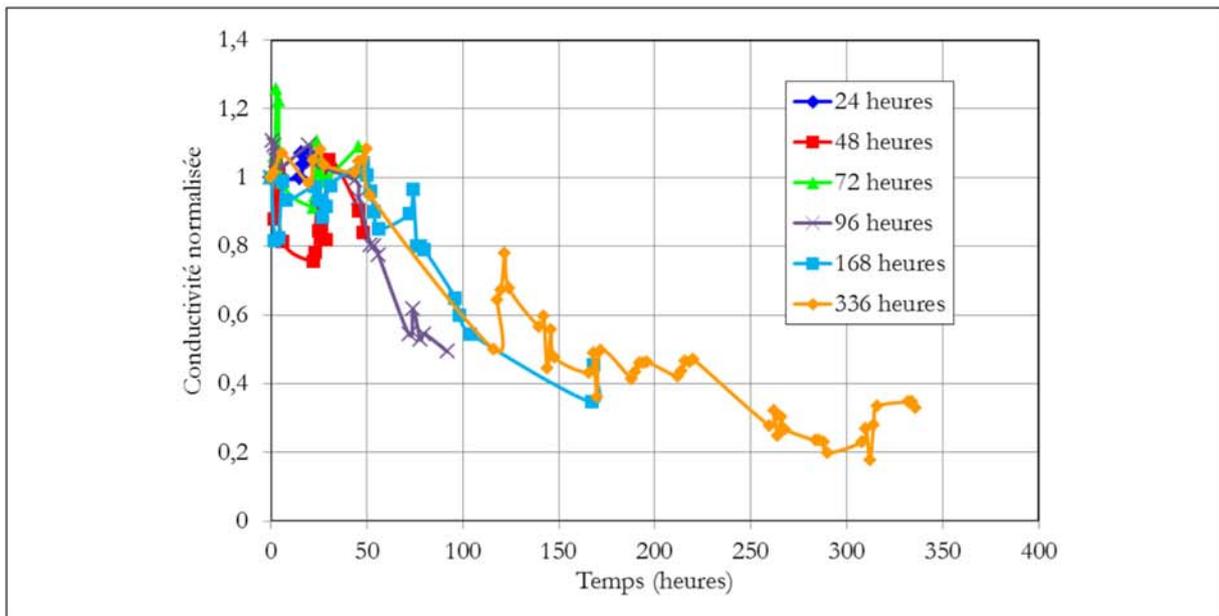
La variation de la conductivité électrique du mélange 100%smectite+plomb (0,1M) est présentée dans la figure V.4.

Les résultats montrent une diminution de la conductivité électrique normalisée à une valeur égale à 0,2 à la fin de l'essai après 336 heures de traitement électrocinétique. Ceci dû à la diminution de la force ionique avec la diminution de quantité plomb qui migre vers la cathode sous l'effet de champs électrique appliqué. Le fait que la conductivité normalisée finale n'est

pas totalement nulle pourrait signifier que tout le plomb n'est pas totalement transporté sous l'effet du courant électrique et qu'il coexiste avec les ions  $H^+$ .



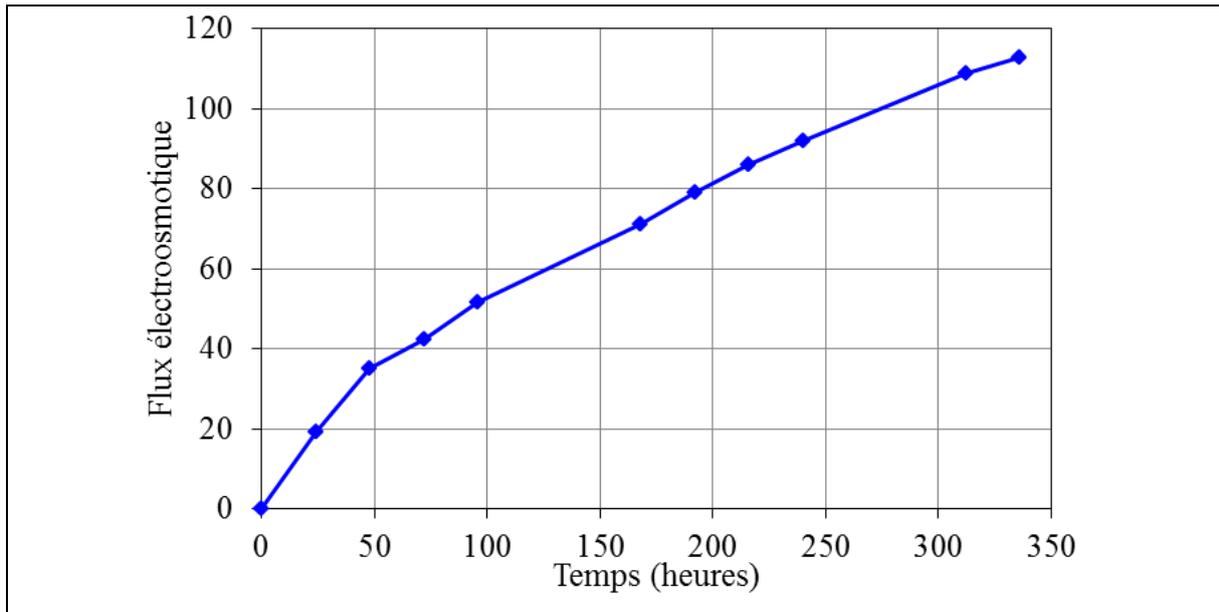
**Figure V.3.** Evolution de la conductivité du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) pendant l'essai électrocinétique



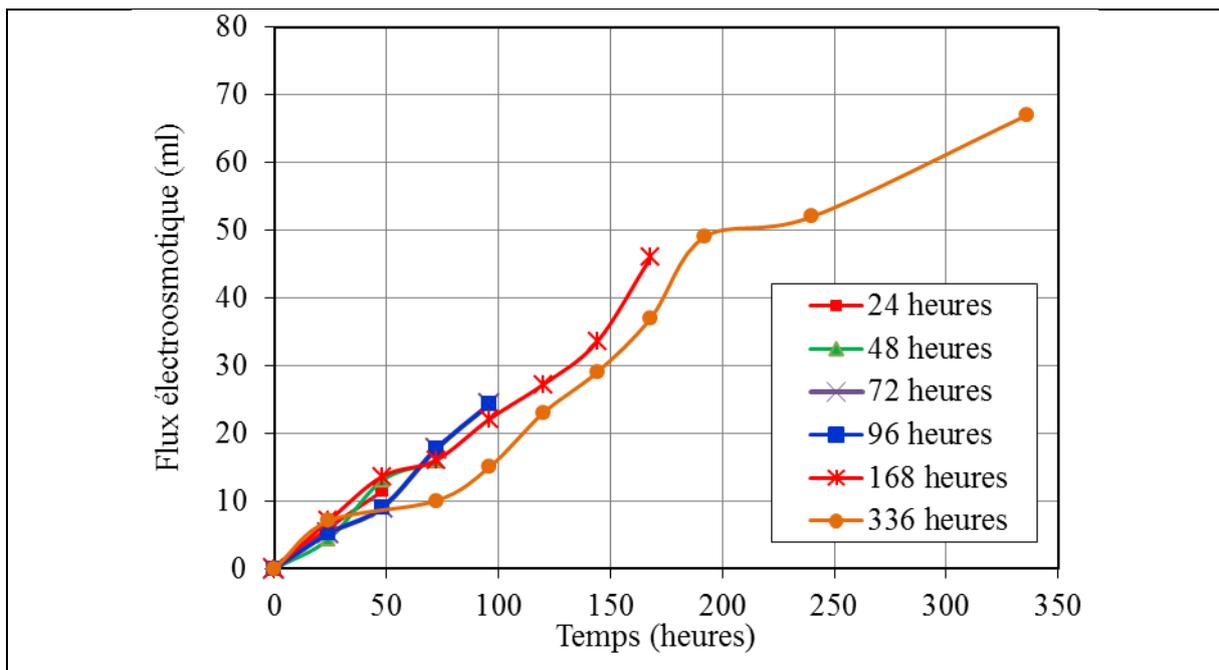
**Figure V.4.** Evolution de la conductivité de la Smectite 100%smectite+plomb (0,1M) pendant l'essai électrocinétique

### V.1.3. Flux électroosmotique

Les figures V.5 et V.6 représentent les débits électro-osmotiques du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) et du mélange 100%smectite+plomb (0,1M).



**Figure V.5.** Evolution du flux électroosmotique du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) en fonction du temps



**Figure V.6.** Evolution du flux électroosmotique du mélange 100%smectite+plomb (0,1M) en fonction du temps

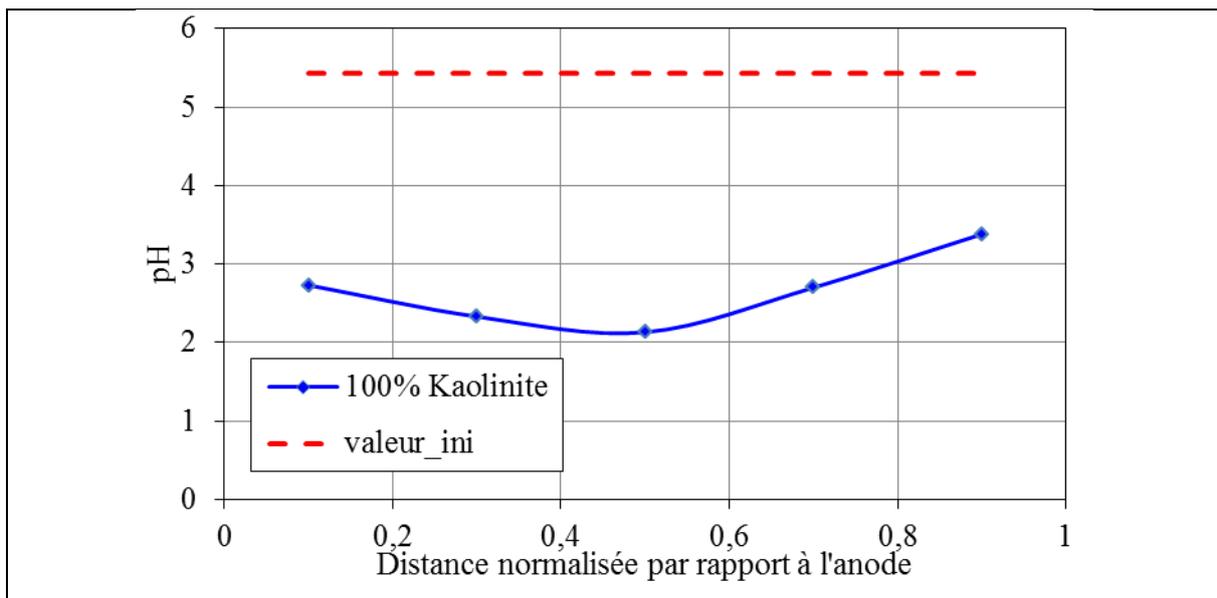
La mesure des flux électroosmotique a permis de constater que le phénomène de déplacement du liquide à travers le milieu se faisait de l'anode vers la cathode.

Les valeurs des débits électroosmotiques pour la smectite mélangée au plomb sont aux alentours de  $0,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le maintien constant du flux électroosmotique est dû au maintien du pH constant à l'aide des pompes péristaltiques à l'anode et à la cathode, ce qui évite les

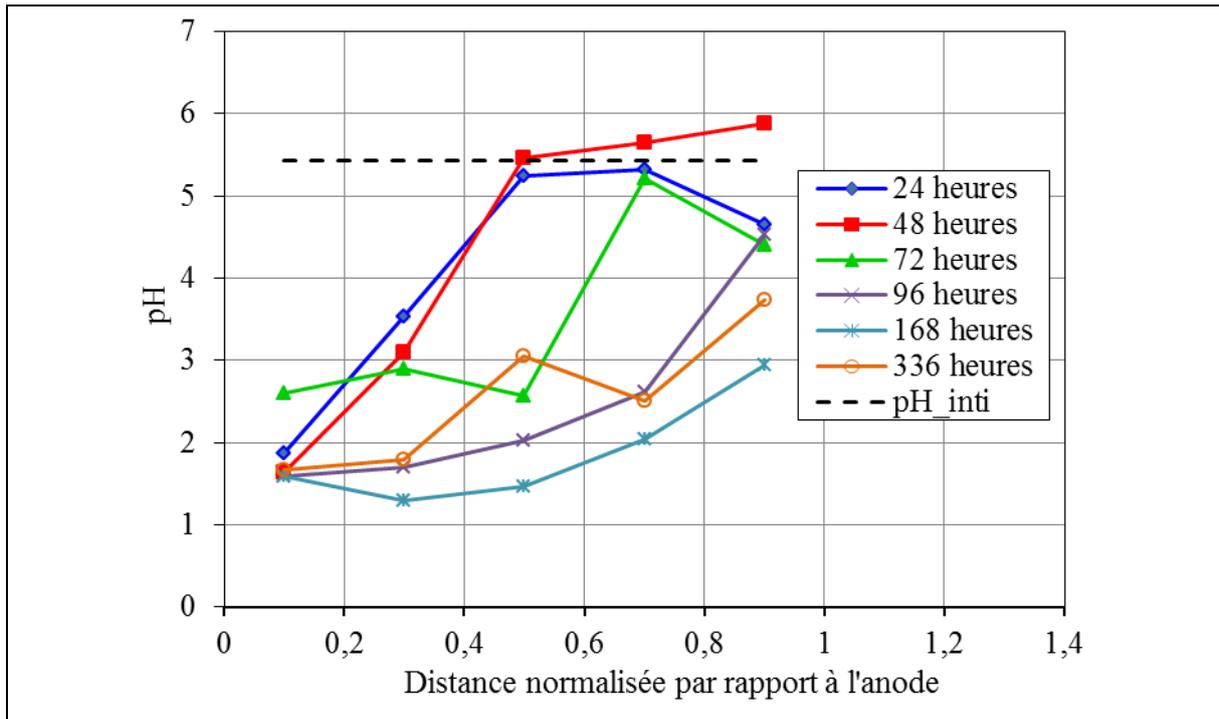
perturbations dans l'eau interstitielle et dans le sol, *REDDY ET AL (2002)* ainsi que *MITCHELL (1993)* ont expliqué que la charge de surface négative d'un sol représentée par son potentiel zêta, pourrait évoluer avec la variation du flux électroosmotique en même temps que certaines propriétés physicochimiques, comme la conductivité et le pH. Ce changement de la charge de surface est dû au déplacement du plomb qui sera remplacé progressivement par des ions  $H^+$ . Etant donné que le flux se dirige toujours de l'anode vers la cathode, ceci suggère que comme dans le cas de la kaolinite ou de la smectite mélangée à l'eau le pH de l'échantillon est supérieur au point de charge zéro.

#### V.1.4. Variation du pH après électrocinétique

Les mesures du pH dans l'échantillon après l'essai électrocinétique sont présentées dans les figures V.7 et V.8 pour la kaolinite mélangée au plomb et la smectite mélangée au plomb (0,1M) respectivement. Les valeurs du pH de la kaolinite sont mesurées en cinq points situés à 2, 6, 10, 14 et 18 cm par rapport à l'anode.



**Figure V.7.** Variation du pH après électrocinétique de la Kaolinite mélangée au plomb



**Figure V.8.** Variation du pH après électrocinétique du mélange 100%smectite+plomb (0,1M)

La figure V.7 montre la variation du pH du sol dans les différentes parties de l'échantillon pour les durées d'essais étudiées. Après le traitement cinétique le pH diminue par rapport au pH mesuré initialement. L'avancement du front acide entraîne la mise en solution des métaux dans le fluide des pores, favorisant ainsi leur mobilisation (MARKS ET AL, 1992 ; HICKS ET TONDORF, 1994 ; LARRAÑAGA, 1996 ; HONG ET PINTAURO, 1996) expliquant ainsi la diminution observée du pH.

Pour mélange 100%smectite+plomb (0,1M), une diminution rapide du pH est observée dans la zone comprise entre 0 cm et 8 cm. Cette diminution est plus rapide que celle observée pour la Smectite mélangée à l'eau. Cette diminution rapide est expliquée par la présence du plomb qui a un caractère acide et son échange avec les protons  $H^+$  par désorption.

Le faible pH proche de l'anode favorise la désorption de la plupart des métaux lourds, À l'inverse, le pH élevé près de la cathode entraîne la désorption de contaminants anioniques et la précipitation des métaux lourds. Selon (PUPPALA ET AL, 1997), une valeur de pH égale à 4 est nécessaire pour éliminer le plomb (II) du sol.

V.1.5. Variation de la conductivité de l'échantillon après l'électrocinétique

La conductivité du mélange 100%smectite+plomb (0,1M) et du mélange 100% kaolinite+plomb (0,1M) en fonction de la distance par rapport à l'anode après l'électrocinétique est présentée respectivement dans les figures V.9 et V.10.

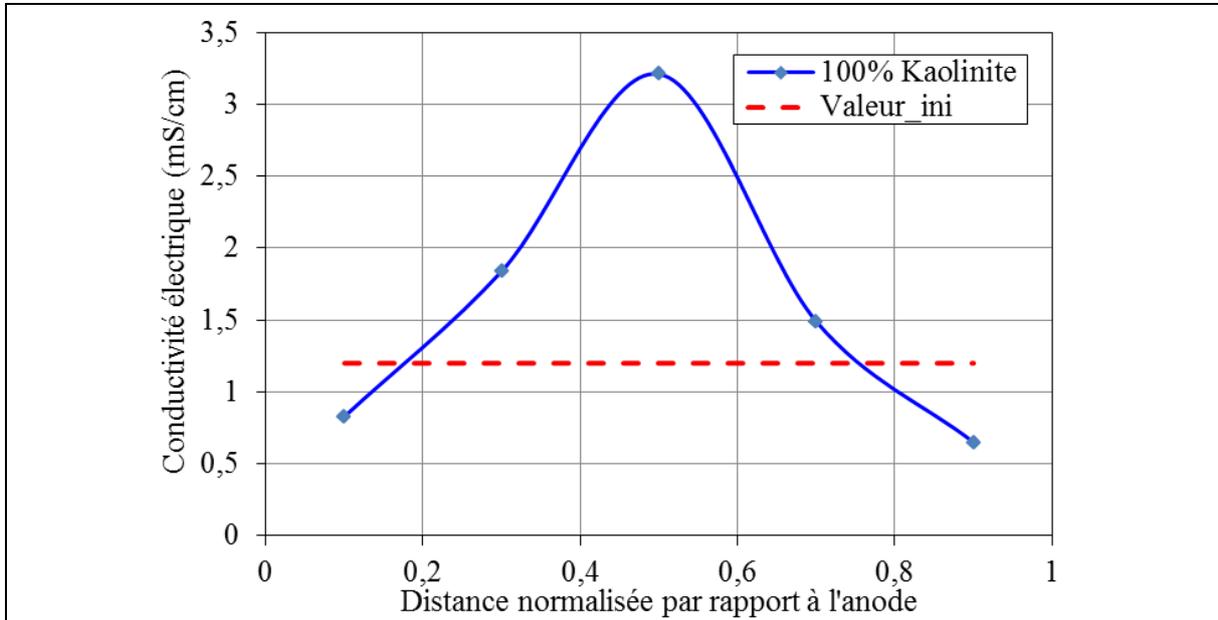


Figure V.9. Variation de la conductivité du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) après électrocinétique

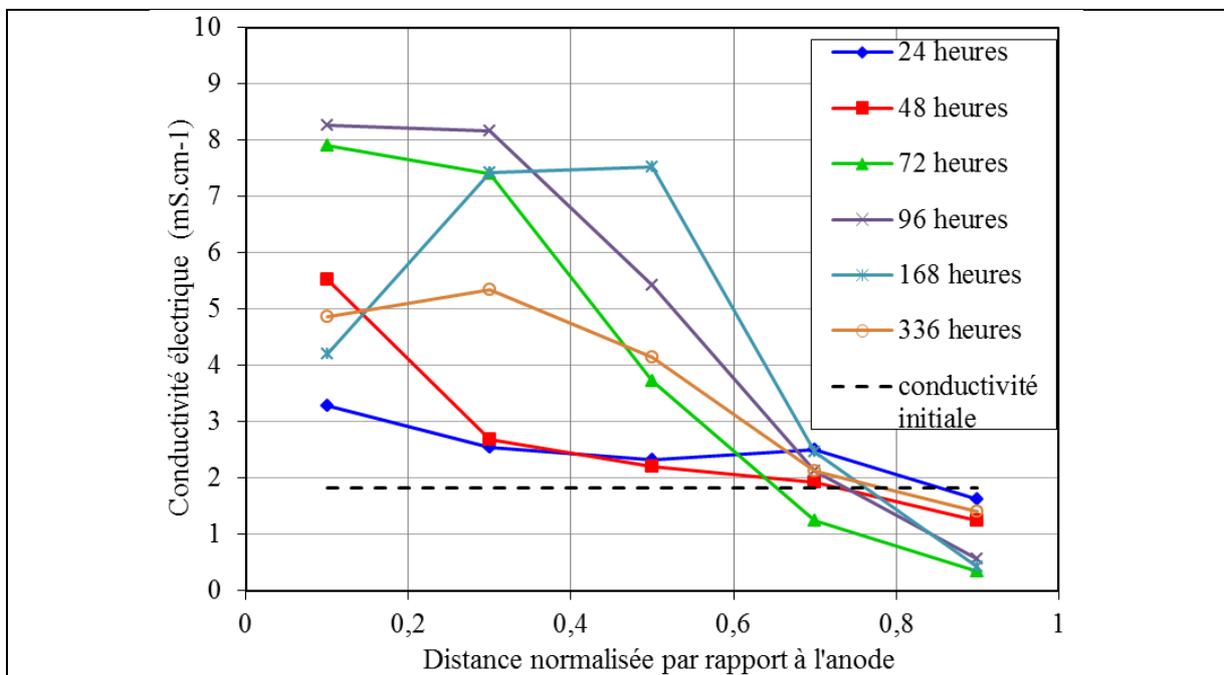


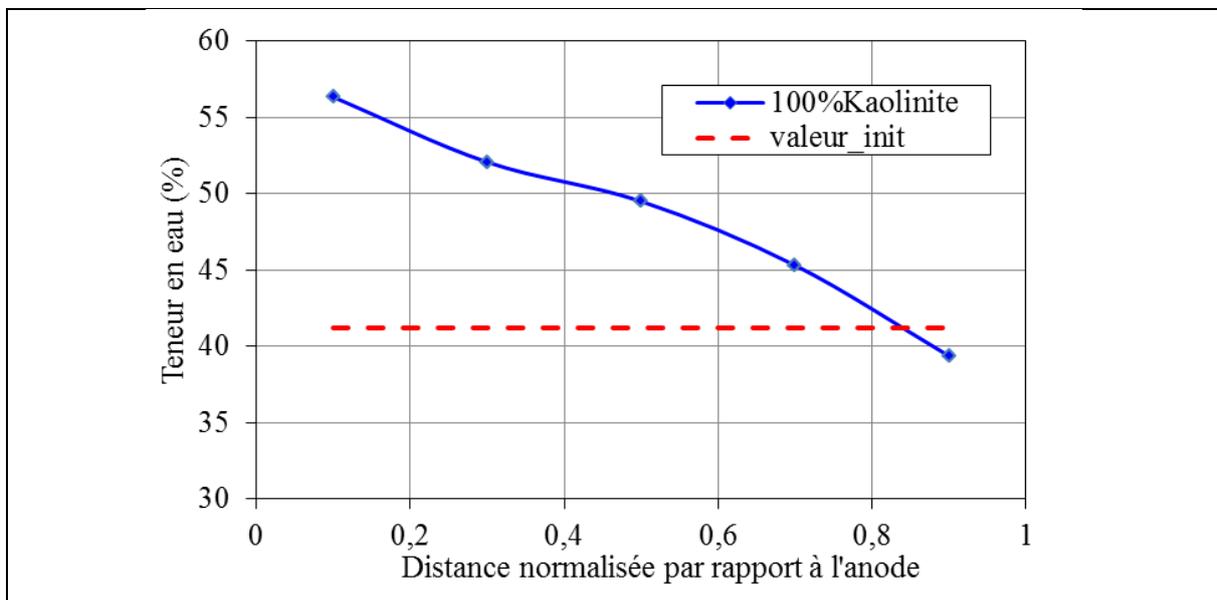
Figure V.10. Variation de la conductivité du mélange 100%smectite+plomb (0,1M) après électrocinétique

Les résultats montrent que pour mélange 100%kaolinite+plomb(0,1M), une augmentation de la conductivité est observée au milieu de l'échantillon.

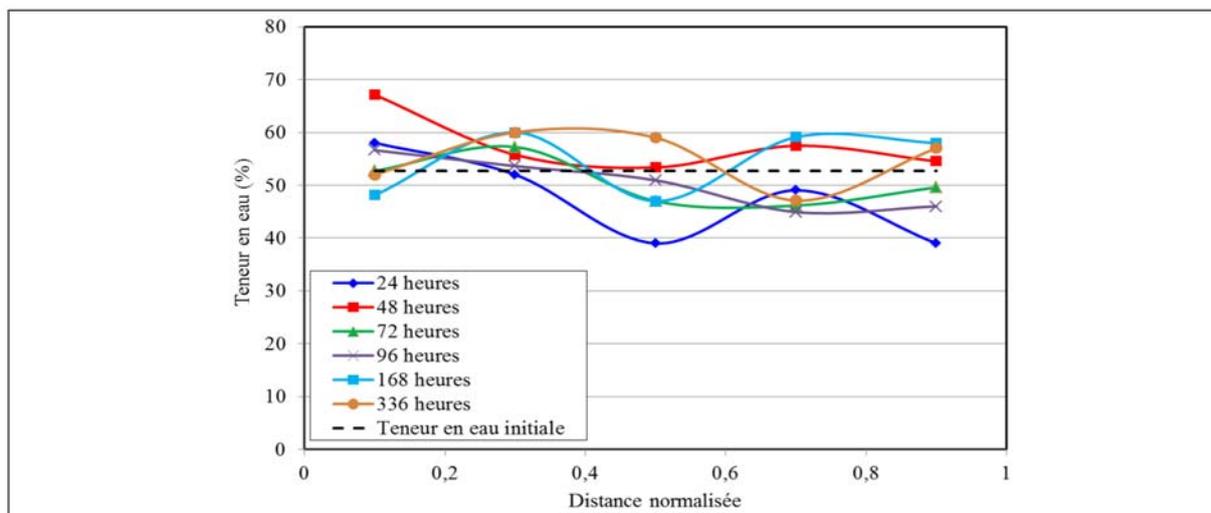
En ce qui concerne le mélange 100%smectite+plomb(0,1M), la conductivité électrique varie peu par rapport à la valeur initiale pour les durées de traitement de 24 et 48 heures. Pour des durées de traitement de 72, 96, 168 et 336 heures, une variation plus marquée de la conductivité est observée. Les valeurs de conductivité sont supérieures à la valeur initiale de la conductivité électrique. Ceci peut s'expliquer par le déplacement du plomb au fur et à mesure de l'essai, en fonction de la longueur du traitement, le plomb s'accumule dans une partie de l'échantillon en s'approchant de la cathode. L'augmentation est aussi due à la coexistence du plomb et des protons au même temps en fonction du temps. Ces résultats pourraient aussi signifier que le plomb n'est pas totalement éliminé durant l'essai.

#### V.1.6. Teneur en eau de l'échantillon après l'électrocinétique

Le profil de la teneur en eau, après le traitement électrocinétique, est présenté dans la figure V.11 pour le mélange 100%kaolinite+plomb(0,1M) en fonction de la distance par rapport à l'anode. La variation de la teneur en eau relative au mélange 100%smectite+plomb (0,1M) est présentée dans la figure V.12.



**Figure V.11.** Variation de la teneur en eau en fonction de la distance normalisée à l'anode du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) après électrocinétique



**Figure V.12.** Variation de la teneur en eau en fonction de la distance normalisée à l'anode du mélange 100% smectite+plomb (0,1M) après électrocinétique

Pour le mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M), une diminution de la teneur en eau est observée de l'anode vers la cathode bien que le flux électro-osmotique se déplace de l'anode vers la cathode. *REDDY ET AL, (2002)* et *AL HAMADAN AND REDDY (2008)* associent ce comportement à la non uniformité de la charge lors de l'application du traitement électrocinétique. Ceci se traduit par des valeurs de pH non uniformes comme le montre la figure V.7.

La teneur en eau du mélange 100%smectite+plomb(0,1M) montre une variation hétérogène sur la longueur de l'échantillon comme le montre la figure V.12. Ces résultats révèlent une hétérogénéité de la charge des échantillons étudiés.

## V.2. Traitement électrocinétique des mélanges Smectite/Kaolinite/Plomb

Le but de ce paragraphe est d'étudier le comportement électrocinétique d'un mélange de kaolinite + smectite en présence du plomb.

L'évolution de la structure des mélanges est étudiée en utilisant la porosimétrie au mercure.

### V.2.1. Caractérisation initiale des mélanges kaolinite /smectite/plomb

Le tableau N°1 rassemble les valeurs de la limite de liquidité  $W_L$  ainsi que les valeurs initiales du pH, de la conductivité et de la teneur en eau pour chaque mélange kaolinite/smectite.

**Tableau V.1:** Valeurs initiales de pH, conductivité et la teneur en eau de chaque mélange, après consolidation

% d'argile	Limite de liquidité $W_L(\%)$	Valeur initiale de pH	Conductivité électrique initiale ( $mScm^{-1}$ )	Teneur en eau initiale (%)
100% Kaolinite	40	5,43	1,2	41,22
5% Smectite	49	5,2	1,23	44,66
10% Smectite	58	5,44	1,29	45,51
25%Smectite	75	5,04	1,93	103
50%Smectite	100	5,15	1,3	115
75% Smectite	128	4,73	1,32	116
95%Smectite	162	4,52	1,42	120
100% Smectite	170	5,43	1,82	132

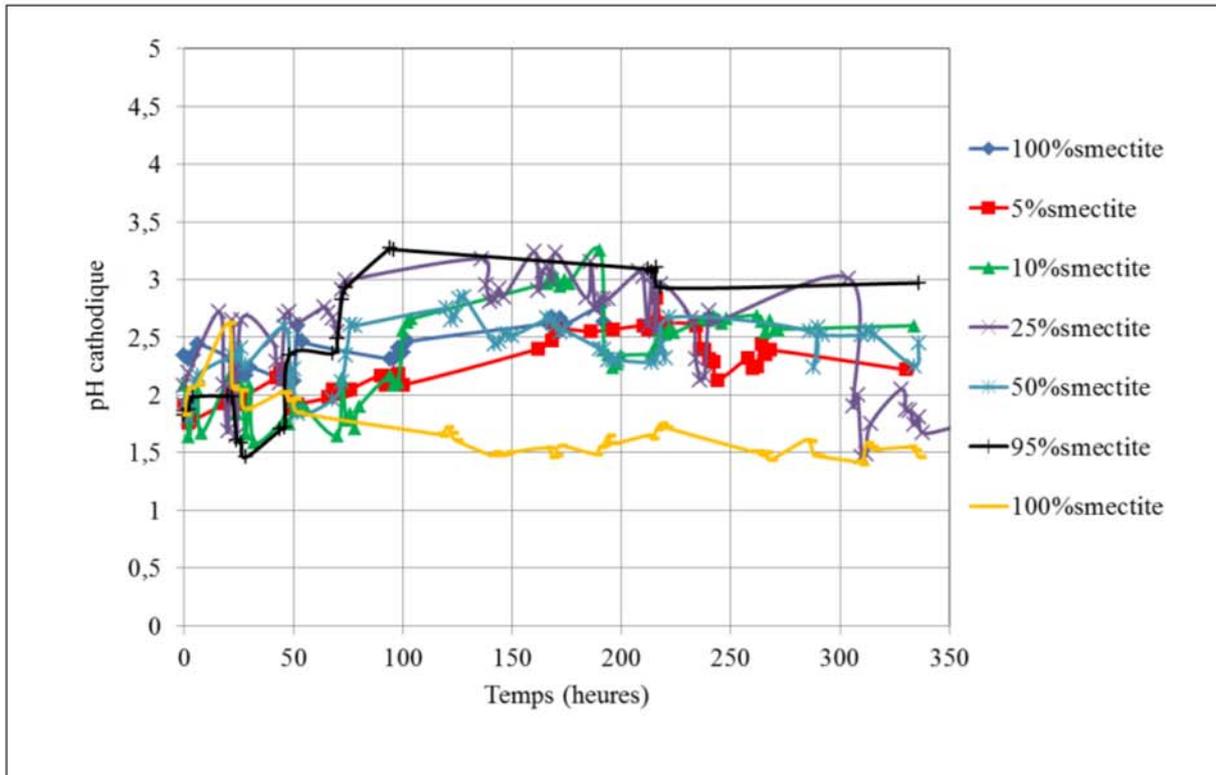
La limite de liquidité permet de vérifier le classement de la smectite comme une argile très plastique à très fort potentiel de gonflement d'après (*DAKSHANAMURPHY ET RAMAN, 1973 ; CHEN, 1988*). La kaolinite P300 est classée comme une argile plastique à faible ou moyen potentiel de gonflement.

La montmorillonite et la kaolinite possèdent le même pH initial ( $pH_0=5,43$ ). Ce pH reste quasiment invariant pour tous les mélanges qui gardent leur aspect acide.

La conductivité électrique initiale de la smectite ( $1,82mS.cm^{-1}$ ) est supérieure à celle de la kaolinite ( $1,2mS.cm^{-1}$ ). Au fur et à mesure qu'on ajoute du smectite à un mélange de 100% kaolinite, la conductivité initiale augmente progressivement, Un pic de conductivité est relevé pour le mélange à 25% de smectite. Au-delà de ce pourcentage, la conductivité électrique redescend de nouveau et le mélange tend à se comporter comme une kaolinite. En ce qui concerne la teneur en eau initiale, celle-ci est minimale pour une kaolinite. Elle évolue continuellement avec le pourcentage de smectite ajouté et elle maximale (132 %) pour un mélange constitué uniquement de smectite.

### V.2.2. Variation du pH dans le réservoir cathodique en fonction du temps

Le suivi du pH dans le compartiment cathodique a donné les résultats montrés dans la figure V.13.



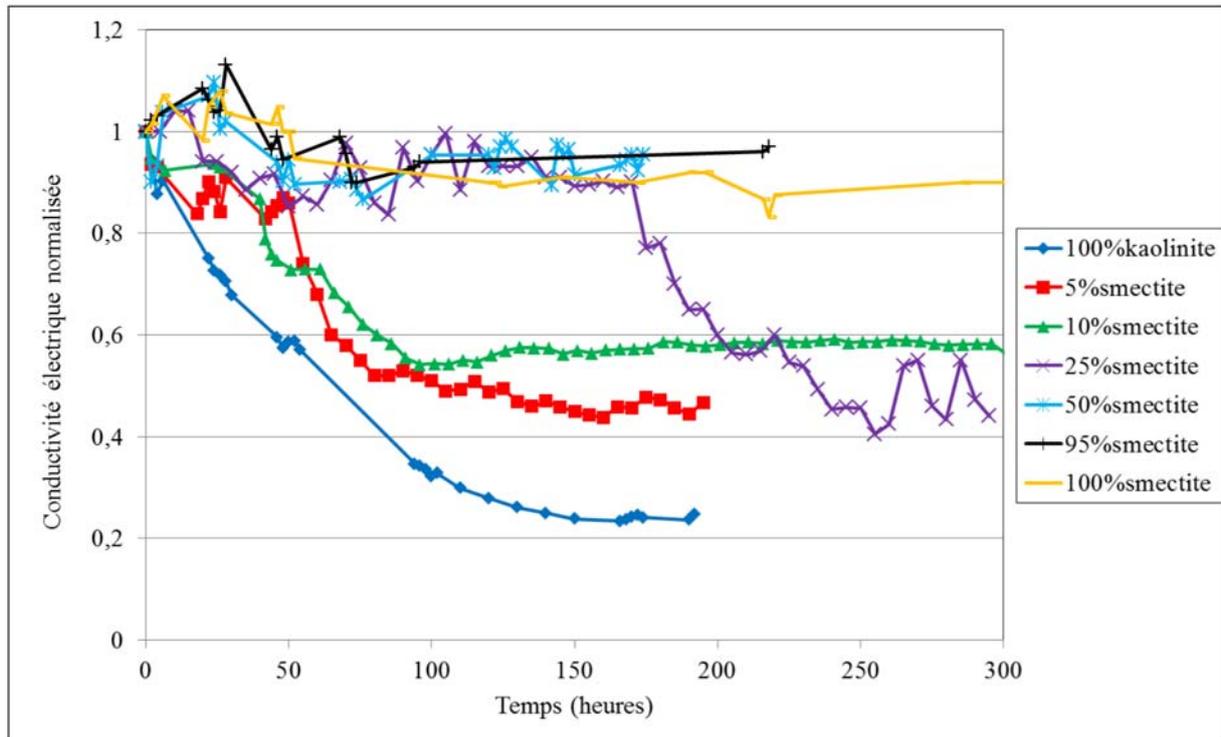
**Figure V.13.** Profils du pH au cours du traitement dans le compartiment cathodique

Les résultats montrent que le pH est globalement acide dans le compartiment cathodique. Cependant, les résultats montrent des fluctuations des valeurs de pH qui ont tendance à augmenter légèrement avec l'augmentation du pourcentage de smectite tout en restant acide grâce à l'alimentation continue de ce compartiment en acide citrique. Cette condition est nécessaire pour éviter la précipitation du plomb sous forme de  $Pb(OH)_2$  et de le maintenir sous forme d'ions libre ( $Pb^{2+}$ ) qui peut être transportée sous l'effet du courant électrique.

### V.2.3. Mesures effectuées pendant l'électrocinétique

#### V.2.3.1. Évolution de la conductivité

La variation de la conductivité normalisée des mélanges de kaolinite+smectite+plomb (0,1M) sont présentées dans la figure V.14.



**Figure V.14.** Evolution de la conductivité des mélanges kaolinite+smectite+plomb en fonction du temps

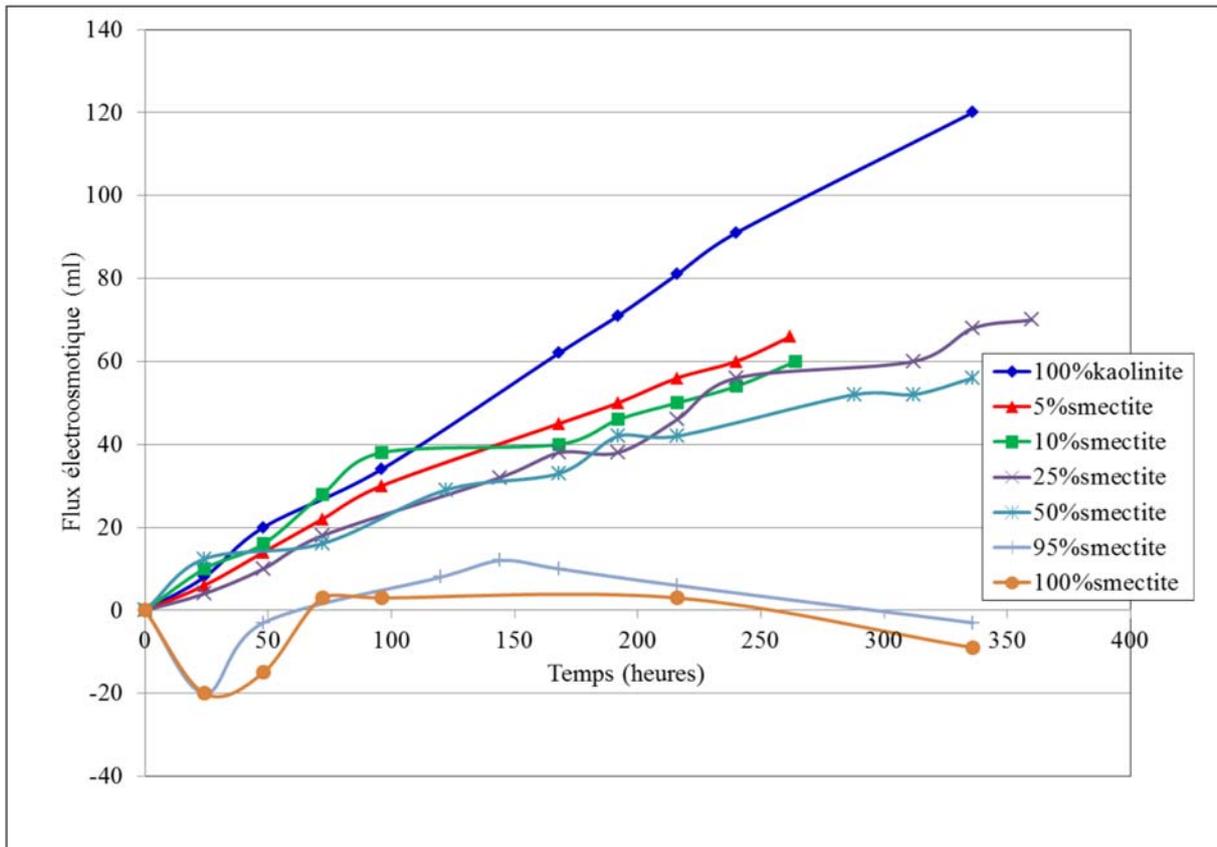
Les résultats montrent que la conductivité du mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) diminue rapidement en fonction du temps.

Pour des mélanges relativement faibles en Smectite (5% et 25 %), aucun changement ne semble avoir lieu au niveau des valeurs de la conductivité (i.e, 150 heures de traitement). Après cette durée, une diminution de la conductivité est observée. Ce temps de latence correspond au temps de la diffusion des cations  $H^+$  dans le structure. La diminution de la conductivité correspond au remplacement progressif des cations  $Pb^{2+}$  par les ions  $H^+$ .

Plus on augmente la teneur de Smectite dans le mélange kaolinite-Smectite (%smectite > 25%), plus le temps de temps nécessaire à la diffusion des cations  $H^+$  devient long. En effet, la conductivité électrique ne présente plus de variations pour les mélanges présentant des pourcentages de smectite à partir de 50%. Ceci est dû à la difficulté de diffusion des cations  $H^+$  dans la structure avec l'augmentation du taux de smectite.

#### V.2.3.2. Flux électroosmotique

La figure V.15 montre la variation du volume extrait par électro-osmose dans le compartiment cathodique au cours du temps pour les mélanges de la kaolinite+Smectite en présence du plomb (0,1 M).



**Figure V.15.** Evolution du flux électroosmotique de la Smectite+Kaolinite +plomb (0,1M) en fonction du temps

Les résultats montrent que la kaolinite présente le flux électroosmotique le plus élevé, Les mélanges contenant un taux de smectite variant de 5 à 25 % montrent des valeurs de flux qui diminuent progressivement. Ceci se traduit également par des pentes de courbes qui sont relativement faibles avec l'augmentation du pourcentage de smectite, ceci est dû à la diminution de la perméabilité des mélanges avec l'augmentation électroosmotique avec l'augmentation du pourcentage de smectite.

Pour les taux de smectite supérieure à 25%, une faible quantité de flux électroosmotique est récupérée. Pour les mélanges contenant de pourcentage de smectite de 95 et 100%, les valeurs du flux peuvent être négatives. Le flux électroosmotique est fortement lié à la charge de surface du matériau. Le changement du sens du flux suggère une variation de la charge de surface du matériau (*REDDY ET AL (2002)* ainsi que *MITCHELL (1993)*).

#### V.2.4. Mesures effectuées après l'électrocinétique

##### V.2.4.1. Variation du pH et de la conductivité après électrocinétique

La figure V.16 montre la variation du pH et de la conductivité des mélanges smectite kaolinite après le traitement électrocinétique en fonction de la distance par rapport à l'anode.

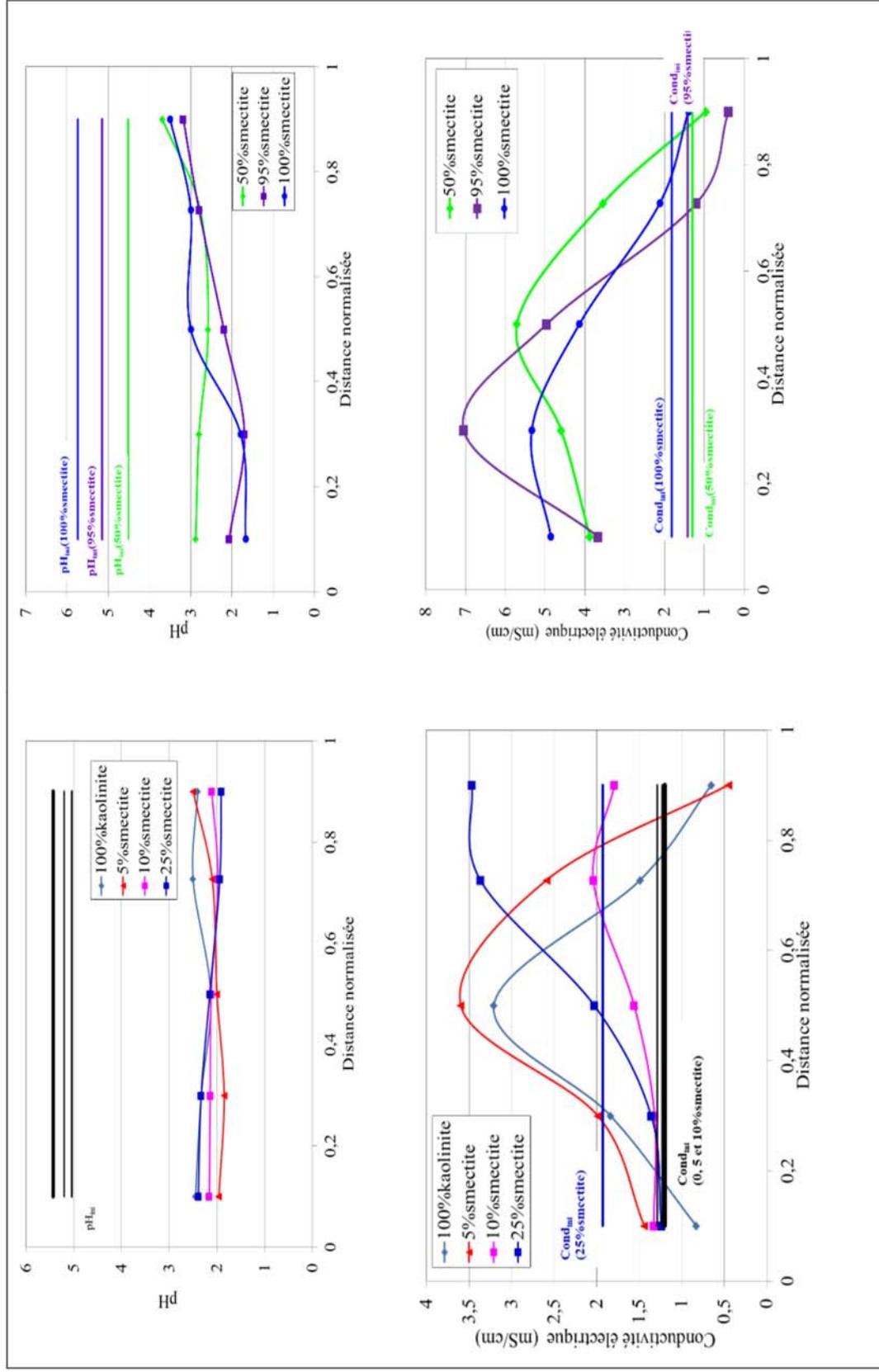
Les résultats montrent que pour les mélanges contenant de faibles pourcentages de smectite (0 à 25 %), le pH des échantillons est acide sur toute la longueur de l'échantillon. Le pH est nettement inférieur au pH initial comme le montre la figure V.16. Les résultats montrent aussi que pour ces mélanges, un pic de conductivité est observé au milieu de l'échantillon ou vers la cathode.

En ce qui concerne les échantillons contenant des pourcentages de smectite supérieurs, le pH est moins homogène sur la longueur de l'échantillon surtout avec l'augmentation du pourcentage de smectite dans les mélanges. Cette variation du pH favorisera les réactions liées à la précipitation du plomb sous forme d'hydroxydes ce qui limitera la mobilité de ces ions et leur élimination (*ACAR ET ALSHAWABKEH, 1993 ; VIRKUTYTE ET AL, 2002*).

La conductivité électrique présente des pics au vers l'anode. Par contre vers a cathode, la conductivité est égale à la conductivité initiale.

Les résultats suggèrent qu'au fur et à mesure que le pourcentage de smectite augmente, la diffusion des ions  $H^+$  est difficile dans la structure et en conséquence l'élimination des cations du plomb difficile. Les pics observés peuvent aussi être dues à la coexistence des cations  $H^+$  et  $Pb^{2+}$ . Ces résultats sont en accord avec les variations du pH qui est plus faible du côté de l'anode et relativement plus élevée du côté de la cathode.

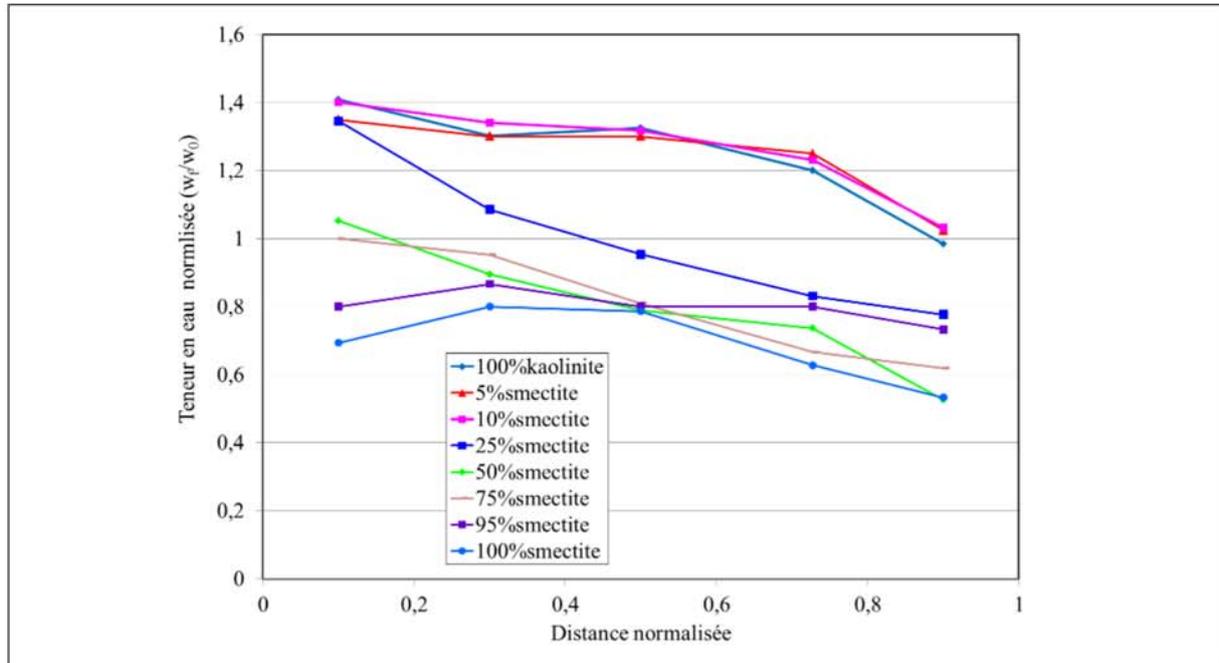
## Chapitre 5 | Comportement électrocinétique des mélanges kaolinite / smectite en présence du plomb



**Figure V.16.** Variation du pH des mélanges kaolinite+smectite+plomb (0,1M) après le traitement électrocinétique

V.2.4.2. Teneur en eau de l'échantillon après l'électrocinétique

La Figure V.17 montre la variation de la teneur en eau mesurée après l'essai électrocinétique pour les différents mélanges étudiés.



**Figure V.17.** Variation de la teneur en eau normalisée en fonction de la distance normalisée par rapport à l'anode

Les résultats montrent que pour les matériaux contenant un pourcentage de smectite variant de 0 à 10 % la teneur eau normalisée varie de façon similaire, De plus la teneur en eau, varie peu sur la longueur de l'échantillon. Vers la cathode, la teneur en eau normalisée est égale à 1, ceci montre que la teneur en eau ne varie pas vers la cathode.

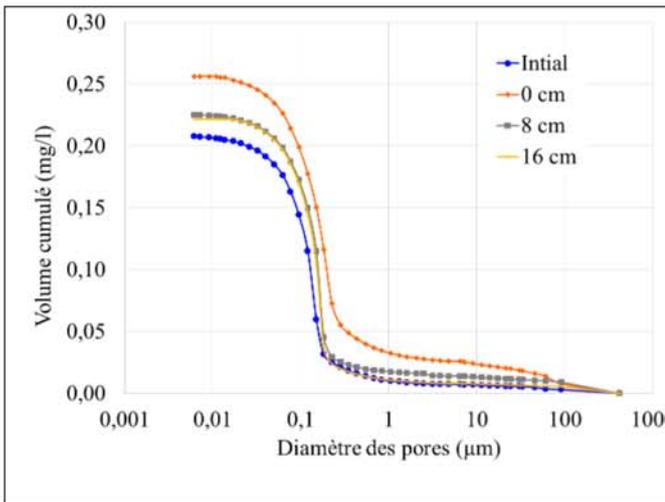
A partir d'un taux de smectite égal à 25%, une variation considérable de la teneur en eau est marquée entre l'anode et la cathode. La teneur eau diminue clairement au fur et à mesure qu'on se déplace vers la cathode.

Pour des pourcentages de smectite plus élevés, supérieurs à 25%, l'ampleur de la variation de la teneur en eau est relativement atténuée par rapport au mélange contenant 25 % de smectite. Pour des taux de smectite de 50, 75, 95 et 100 %, les variations de la teneur en eau sont hétérogènes, ceci peut s'expliquer par la variation hétérogène de la charge comme l'a montré les courbes de variation du pH (Figure V.16) ou les courbes de variation du flux électroosmotique (Figure V.15).

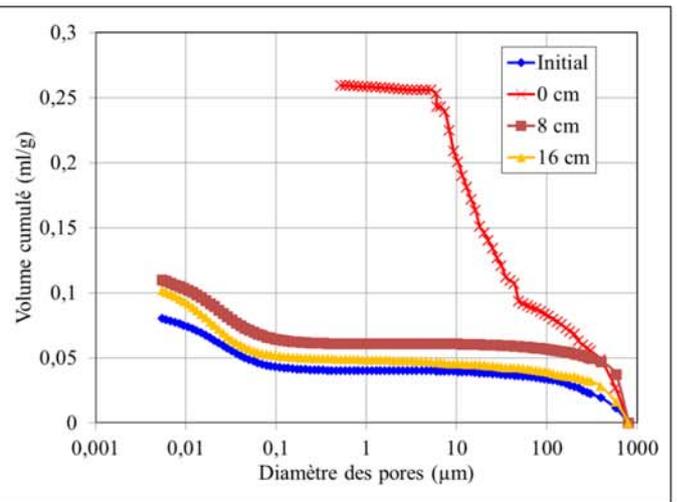
V.2.4.3. Évolution de la structure après l'électrocinétique

Dans ce paragraphe seront présentés les résultats des essais de la porosimétrie au mercure effectués sur la 100%kaolinite+Pb(0,1M), la 100%smectite+Pb (0,1M) et les mélanges de smectite+kaolinite+plomb(0,1M). Les mélanges étudiés sont ceux qui contiennent (25 et 50% de smectite). Les figure V.18 et V.19 montrent la variation du volume poreux relatifs à kaolinite+plomb(0,1M) et à la smectite+plomb(0,1M) respectivement.

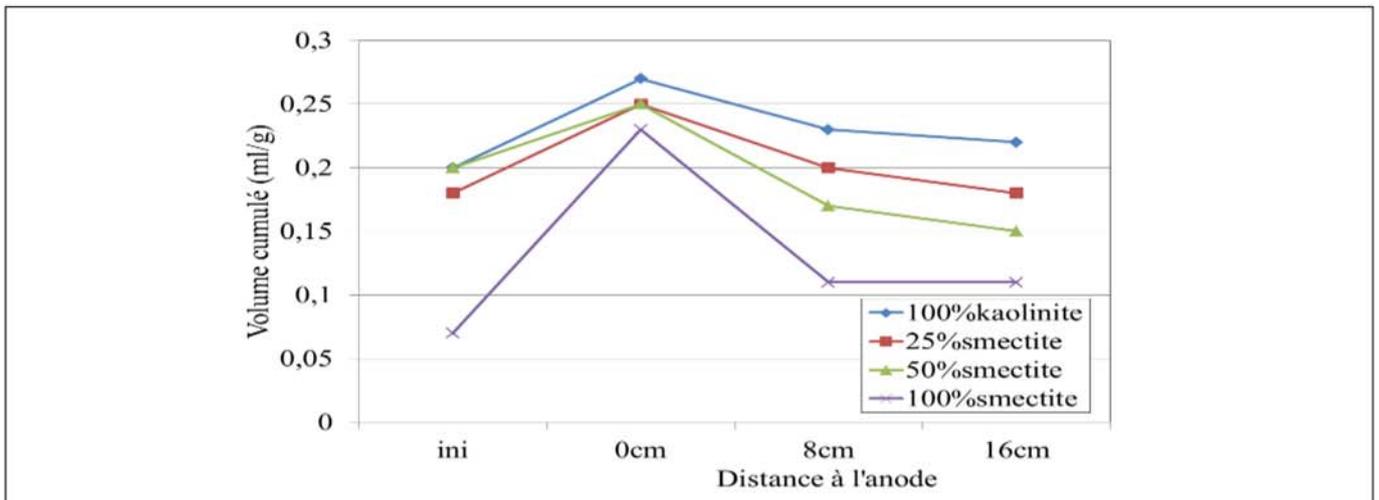
Les résultats relatifs à la kaolinite sont présentés dans la figure V.18. Ceux de la smectite sont présentés dans la figure V.19. La figure V.20 montre la variation du volume poreux en fonction du pourcentage de smectite.



**Figure V.18.** Variation du volume poreux en fonction du diamètre des pores pour le mélange 100%kaolinite+ plomb (0,1M)



**Figure V.19.** Variation du volume poreux en fonction du diamètre des pores pour le mélange 100%smectite+ plomb (0,1M)



**Figure V.20.** Variation du volume poreux en fonction du pourcentage de smectite

Les résultats montrent que pour la kaolinite mélangée au plomb à une concentration de 0,1 M, le volume poreux augmente après l'application du traitement électrocinétique, L'échantillon situé à 0cm de l'anode présente l'évolution la plus importante du volume poreux. En effet à l'état initial, le volume poreux pour le mélange 100%kaolinite + plomb (0,1M) est égal à 0,21 mg/l. Après l'application du traitement électrocinétique, il est égal est 0,26mg/l.

En ce qui concerne le mélange 100%smectite+plomb (0,1M), une augmentation du volume poreux est observée après le traitement électrocinétique. Cette augmentation est remarquable surtout au niveau de l'anode. En effet, pour cet échantillon, le volume poreux est de l'ordre de 0,25 mg/l. Pour les essais effectués sur les échantillons vers l'anode et au milieu de l'échantillon, les volumes poreux sont aux alentours de 0,1mg/l.

La comparaison des volumes poreux en fonction du pourcentage de smectite, montre que pour le mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M) les volumes de pores sont les plus élevés. Une diminution de la taille des pores est observée au fur et à mesure que le pourcentage de smectite augmente.

Les volumes poreux relatifs au mélange 100% kaolinite+plomb (0,1M) et à la smectite+plomb (0,1M) sont présentés dans les figures V.21 et V.22 respectivement.

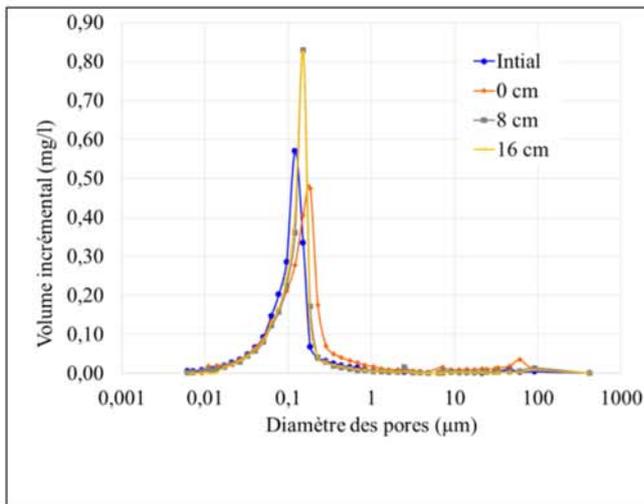
La variation de la taille des pores pour les mélanges 25%smectite+plomb (0,1M) est présenté dans la figure V.23. Celle relative au mélange 50%smectite+plomb (0,1M) est présenté dans la figure V.24.

Pour le mélange 100%kaolinite+plomb (0,1M), avant le traitement, la taille moyenne des pores est égale à 0,1 $\mu$ m. Après le traitement, la taille moyenne des pores est égale à 0,2  $\mu$ m pour l'échantillon situé à 0cm de l'anode.

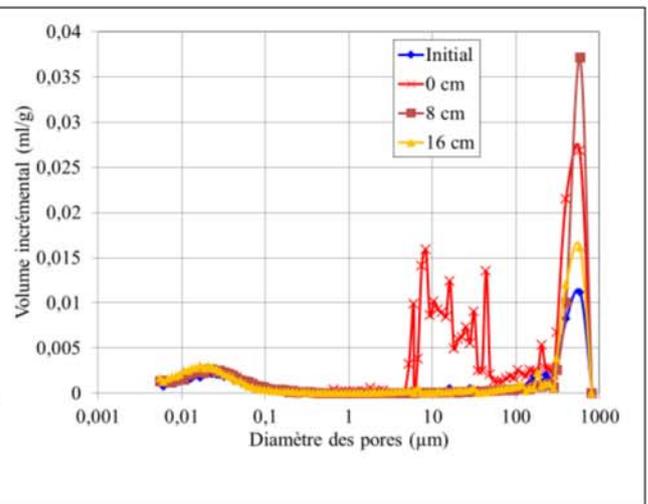
Au niveau de la taille des pores, le mélange smectite+plomb (0,1M) présente une première famille de pore située à 800 $\mu$ m. Pour l'échantillon à l'anode, des pores de localisés aux alentours de 10  $\mu$ m sont observés.

Pour les mélanges 25%smectite+plomb (0,1M) et 50%smectite+plomb (0,1M), les résultats montrent que la répartition de la taille des pores est un mélange des pores observés pour la kaolinite+plomb (0,1M) et smectite+plomb (0,1M). En effet, pour ces deux échantillons, une première famille de pores aux alentours de 800 $\mu$ m, la seconde vers 0,5  $\mu$ m, Ceci est attendu vue que les échantillons sont des mélanges mécaniques des deux argiles étudiées. Ces familles de pores ne changent pas après le traitement même si de faibles variations sont observées comme par exemple pour le mélange 25%smectite+plomb (0,1M) pour lequel la taille des pores à 0,1  $\mu$ m avant le traitement est déplacée à 0,3 $\mu$ m vers la cathode, Ceci est aussi valable pour le mélange 50%smectite+plomb(0,1M) (figure V.24).

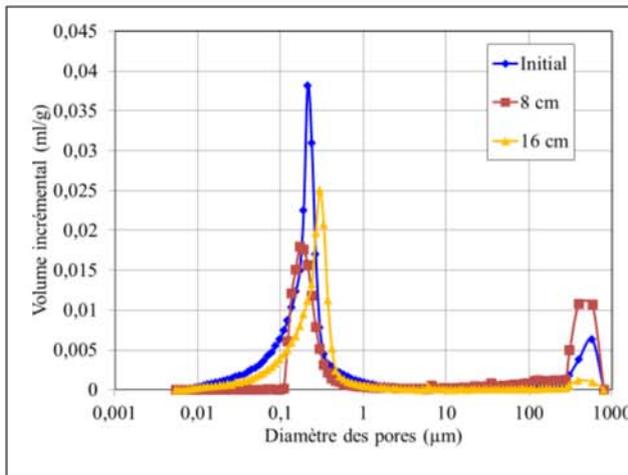
La comparaison des volumes incrémentaux relatifs aux mélanges 25%smectite+plomb (0,1M) et 50%smectite+plomb (0,1M) montre que même si le diamètre d'entrée des pores est le même, leur volume varie surtout pour les pores localisés à 800  $\mu\text{m}$ . Par exemple, pour l'échantillon à 8cm de l'anode, le volume incrémental est égal à 0,01ml/g pour le mélange 25%smectite+plomb (0,1M). Pour le mélange 50%smectite+plomb (0,1M), il est égal à 0,03 ml/g au même emplacement et dans ce cas il est plus proche de la valeur observée pour le mélange smectite+plomb (0,1M). Ces observations confirment ceux observées lors des essais électrocinétique dans lesquels le comportement des échantillons contenant un pourcentage de smectite supérieur à 25 % présente un comportement qui s'approche de plus en plus de celui de la smectite.



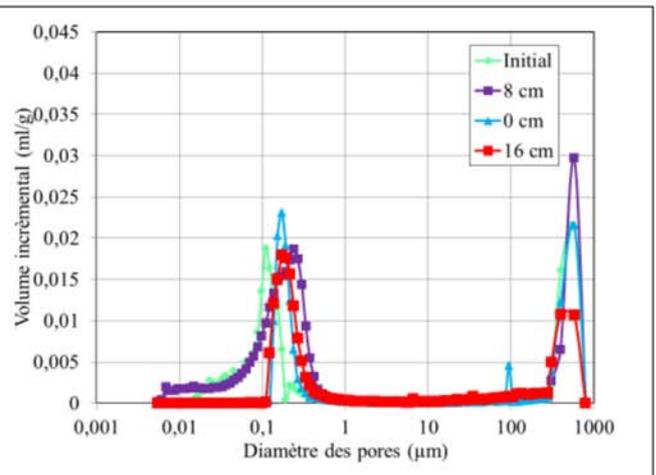
**Figure V.21.** Variation de la taille des pores de la kaolinite+Pb(0,1M)



**Figure V.22.** Variation de la taille des pores de la smectite+Pb(0,1M)



**Figure V.23.** Variation de la taille des pores de la 25%smectite+Pb (0,1M)



**Figure V.24.** Variation de la taille des pores de la 50%smectite+Pb (0,1M)

### V.3. Consommation énergétique

Comme dans la plupart des procédés, on aborde souvent les avantages et les inconvénients associés. Dans notre cas d'étude, le pour de la technologie électrocinétique est discuté d'une manière générale en termes d'opération et de d'efficacité. Bien que ces procédés sont flexibles (employés in-situ ou ex-situ), facile à utiliser et requiert un équipement simple, on dit toujours que la technique électrocinétique est peu gourmande en énergie. L'objectif de cette partie est de démontrer alors ce concept à partir des résultats obtenus pour les différents mélanges traités ainsi que quelques résultats divulgués dans la littérature.

La consommation énergétique est directement influencée par la variation de la densité du courant électrique, le temps du traitement et évidemment de la nature du sol étudié. La puissance consommée, à tension constante, est calculée à l'aide de l'équation suivante (**REDDY AND CHINTHAMREDDY, 2003**) :

$$E_c = \frac{1}{V_{sol}} \int VI dt$$

Avec:

$E_c$  est l'énergie consommée (kWh/m<sup>3</sup>),  $V_{sol}$  est le volume de l'échantillon traité (m<sup>3</sup>) et  $I$  est l'intensité électrique en A.

Pour notre étude, on peut se référer au travail effectué par certains groupes de recherches tel que celui de Shen et al, (2007), Leur étude porte sur la consommation énergétique d'un échantillon de kaolinite dont les dimensions  $l=5*h=7*L=20$  cm. La tension appliquée lors du traitement est de 20 V.

La figure V.25 montre les résultats de **SHEN ET AL, (2007)** Comparés à ceux obtenus dans ce travail pour un échantillon de kaolinite.

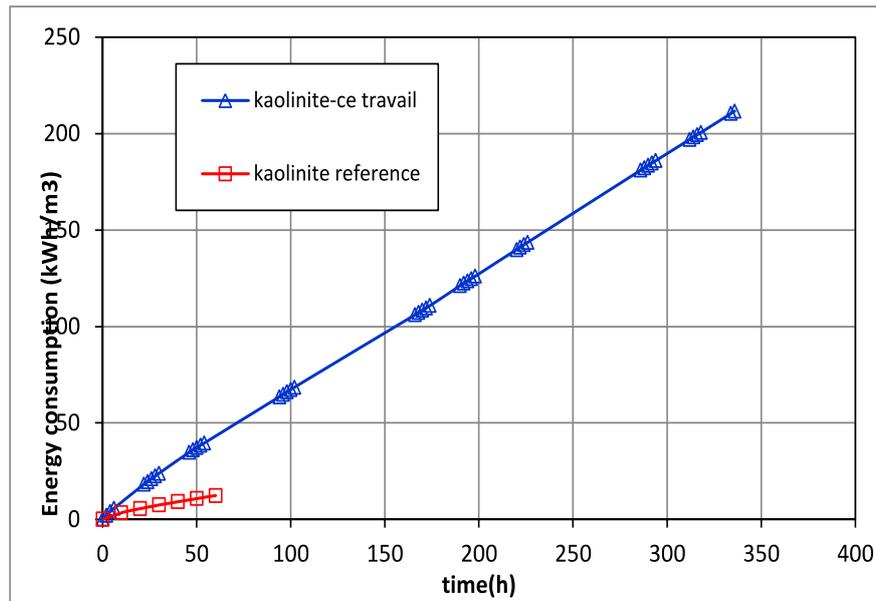


Figure V.25. Consommation énergétique de deux échantillons de kaolinite  
(ZHEMINSHEN ET AL, 2007)

Malgré que les deux échantillons n'ont pas eu les mêmes durées d'essais électrocinétiques, il paraît clair que notre procédé est de loin gourmand en énergie par rapport à celui tiré de la bibliographie. A titre de comparaison, après 50 heures de fonctionnement, notre installation consomme environ 45 kWh/m<sup>3</sup>, presque 3 fois plus que celle de *SHEN ET AL, (2007)*.

Cette comparaison permet d'avoir une idée sur les ordres de grandeurs de notre installation en termes de consommation énergétique. Cependant, il sera intéressant d'effectuer la même analyse énergétique pour les mélanges Smectite/kaolinite qu'on a.

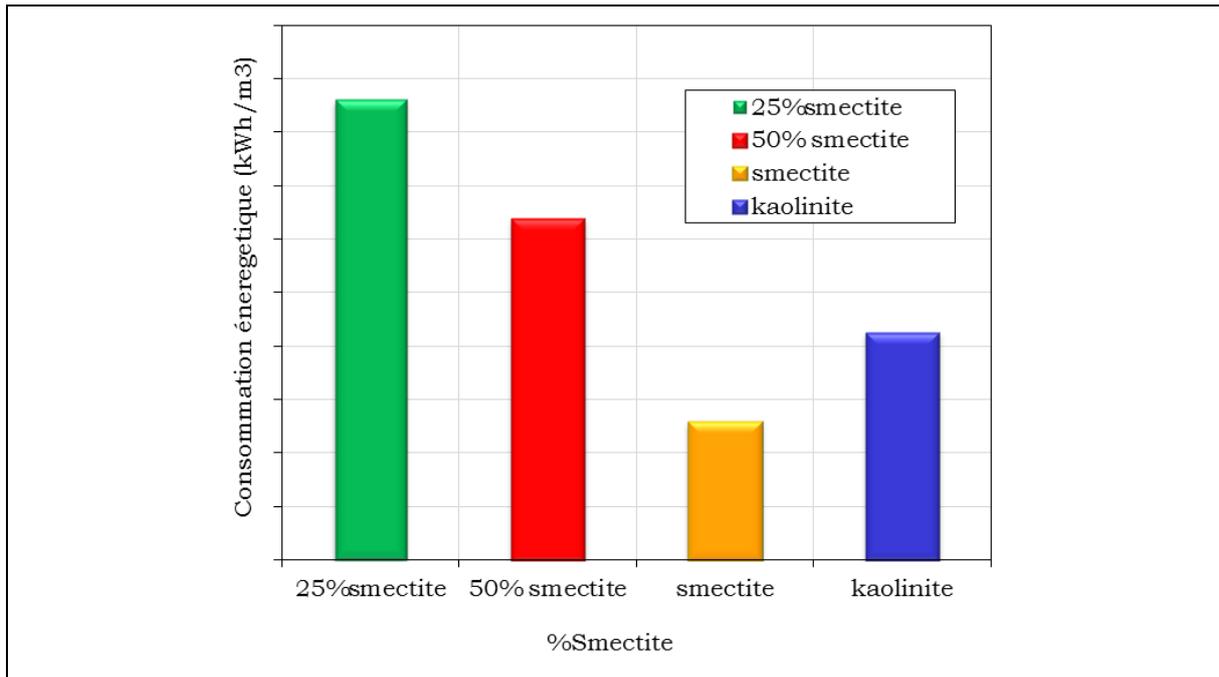


Figure V.26. Consommation énergétique des différents mélanges étudiés

D'après la figure V.26 la consommation énergétique du Smectite est inférieure à celle de la kaolinite. On estime un gain de 40% en énergie pour le même procédé, Cependant, pour un mélange binaire Smectite/kaolinite, les résultats obtenus sont inattendus et même « choquants ». Il semble que l'ajout d'une quantité de Smectite à un mélange, initialement constitué que de kaolinite, perturbe le traitement électrocinétique et conduit à un « gaspillage » énergétique. Cette consommation est inversement proportionnelle au pourcentage du Smectite présent dans le mélange.

#### V.4. Synthèse des résultats

##### *Pour les mélanges 100%Smectite+plomb(0,1M)et 100%kaolinite+plomb(0,1M)*

Pendant le traitement électrocinétique, la conductivité électrique du matériau (100%smectite) et (100%kaolinite) diminue. Cette diminution est due à la diminution de la force ionique suite à la diminution de la quantité plomb qui migre vers la cathode sous l'effet de champs électrique appliqué. Notons également que la conductivité électrique n'est pas nulle à la fin du traitement électrocinétique ce qui suggère la coexistence d'une quantité de plomb résiduelle avec les ions  $H^+$ .

Les flux électroosmotiques sont mesurés à l'anode ce qui montre que dans les deux cas, que le pH est supérieur au point de charge zéro et que le potentiel zêta est négatif.

Du point de vue profils des teneurs en eau, pour l'échantillon 100%Kaolinite+plomb (0,1M), les teneurs en eau diminuent de l'anode vers la cathode ce qui est opposé au sens du

flux électroosmotique. Ceci est dû à des variations locales de la teneur en eau qui peuvent être dues à des hétérogénéités locales des charges de surface. Une faible variation de la teneur en eau est observée pour la smectite, cette variation peut être due à la faible perméabilité de la smectite.

### ***Pour les mélanges Smectite+kaolinite+plomb(0,1M)***

Pendant le traitement électrocinétique, la conductivité électrique diminue rapidement au cours du temps pour les mélanges contenant un taux de smectite inférieur à 25%. En augmentant la teneur de smectite (%smectite > 25%), le temps nécessaire à la diffusion des cations  $H^+$  et à l'élimination des cations  $Pb^{2+}$  devient plus long. En effet, la conductivité électrique ne présente plus de variations pour les mélanges présentant des pourcentages de smectite à partir de 50%. Durant l'essai, le flux électroosmotique est plus élevé dans le cas de la kaolinite. Le flux électroosmotique diminue au fur et à mesure que le pourcentage de smectite diminue. Quand les pourcentages de smectite sont élevés, le flux électroosmotique présente des variations de sens, surtout au début de l'essai. Ceci montre qu'en présence d'un taux de smectite élevé une fluctuation de la charge de surface des échantillons est possible.

Après les essais électrocinétique, quand le taux de smectite est faible et est inférieur à 25%, l'acidification des échantillons est totale. Cette acidification est accompagnée de pics des valeurs de la conductivité électrique au milieu et vers la cathode. Quand les taux de smectite sont plus importants, les pH sont acides vers l'anode et les pics de conductivité électrique sont observés vers l'anode. Ceci montre que le front acide n'avance pas suffisamment quand le taux de smectite est élevé. Dans ce cas l'élimination du plomb n'est probablement pas complète.

En ce qui concerne la structure, les évolutions de taille de pores observés sont plus importantes au niveau de l'anode. Ceci est dû à l'acidification des échantillons, vers l'anode. Comme l'a montré plusieurs auteurs, la variation du pH se traduit par la variation des interactions qui se traduisent par la réorganisation des particules et la variation des tailles de pores ([SOULI ET AL. 2008](#), [BEN HASSINE ET AL. 2016](#)).

## **Conclusion**

Les résultats de traitement électrocinétique effectués sur différents mélanges, où la smectite constitue le matériau omniprésent, ont permis de relever les variations des différents paramètres, indispensables dans notre étude, soit au cours de l'électrocinétique soit après traitement.

On a eu recours, tel est le cas du chapitre IV, à intégrer les résultats obtenus pour la kaolinite, matériau largement étudié dans la majorité des travaux de recherche, et ce à titre

comparatif. Les paramètres étudiés, en particulier la conductivité, le pH et le flux électroosmotique, suggèrent que l'élimination totale, dans nos conditions de travail, d'un métal lourd tel que le plomb n'est pas aussi évidente pour une argile constituée principalement de la smectite, suite à la précipitation du plomb sous forme d'hydroxydes.



*Conclusion générale*

Ce travail de thèse a permis de se focaliser sur le traitement électrocinétique d'un sol argileux. L'originalité de ce travail réside principalement dans le fait de l'existence de la smectite comme matériau principal. La kaolinite constitue l'argile la plus étudiée dans ce domaine. La technique électrocinétique dans ce sol se heurte à une complexité due aux phénomènes intervenants. L'étude d'un sol constitue principalement de la smectite, dans notre cas, devient de plus en plus compliquée

Dans le premier chapitre, on a rassemblé les différentes techniques employées et susceptibles de traiter les sols pollués. Le comportement de plomb dans ces sols a été également abordé. L'objectif est de démontrer l'intérêt de la méthode électrocinétique et son efficacité pour la dépollution des sols.

La caractérisation géotechnique et physico-chimique de notre montage expérimental fut l'objectif du second chapitre de cette thèse. Ces méthodes de caractérisation sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, les analyses thermiques, la porosimétrie au mercure. La limite d'Atterberg, les essais œdométriques sont utilisés pour l'étude géotechnique. Le banc d'essai électrocinétique consiste en une cellule en plexiglas de forme cylindrique qui se compose de trois parties : une partie centrale contenant la matrice poreuse et, à chacune des extrémités, un compartiment aménagé (anode et cathode) pour recevoir l'électrode et le réactif. Les deux électrodes plongées dans les compartiments anodique et cathodique sont reliées à une alimentation électrique.

Dans le chapitre III, nous avons présenté une identification géotechnique et minéralogique sur différents types d'argiles constituées de kaolinite et/ou smectite. Les méthodes décrites dans le chapitre précédent sont mises en œuvre sur ces échantillons.

Les deux derniers chapitres IV et V ont été consacrés à l'étude électrocinétique de différents mélanges de kaolinite et de smectite. Les échantillons traités dans le quatrième chapitre sont mélangés avec de l'eau, cependant ceux étudiés dans le dernier chapitre sont pollués au plomb. Les résultats obtenus avec de l'eau montrent que l'intensité du courant et la conductivité électrique augmentent au cours des essais réalisés sur une smectite. Le pH de l'échantillon post-traitement devient de plus en plus acide alors que la conductivité électrique augmente significativement par rapport à sa valeur initiale. La diffusion des H<sup>+</sup> dans le mélange est à l'origine de ces constatations. En ce qui concerne le flux électroosmotique, ce dernier

augmente continuellement avec le temps et se dirige de l'anode vers la cathode ce qui justifie l'augmentation de la teneur en eau de l'anode à la cathode.

Les mélanges pollués au plomb effectués dans le cinquième chapitre montrent que le plomb n'est pas totalement transporté. Après l'essai électrocinétique, la conductivité électrique est élevée au niveau de l'échantillon. Ceci suggère la coexistence du plomb avec des ions  $H^+$  dans le mélange. Le pH, quant à lui, diminue par rapport au pH mesuré initialement. Le faible pH proche de l'anode favorise la désorption de plomb. À l'inverse, le pH élevé près de la cathode entraîne la désorption de contaminants anionique et la précipitation de Pb.

Pour les mélanges kaolinite+smectite en présence d'eau ou de plomb, le comportement est dépendant du pourcentage de smectite dans le mélange. Pour les argiles étudiées dans ce cas, le pourcentage d'argile égal à 25% est le point de changement du comportement.

En effet, pour les mélanges contenant des pourcentages de smectite inférieurs à 25%, le comportement des mélanges est plus proche de celui de la kaolinite. Ceci a été observé au niveau de la variation de la conductivité électrique et de la variation du flux électroosmotique ou les profils étaient proches de ceux de la kaolinite. Le faible taux de smectite favorise aussi la diffusion des cations  $H^+$  et l'élimination du plomb.

Au-delà de 25% de taux de smectite, le comportement s'approche plus de celui de la smectite. Les résultats suggèrent une diminution de la conductivité électrique pour les essais effectués en présence d'eau et une faible variation de celle-ci en présence du plomb. La présence de la smectite se traduit par une diffusion lente des cations  $H^+$  dans la structure qui ne favorise pas l'élimination des cations de plomb et de façon générale l'application du procédé électrocinétique.

Du point de vue de la structure, de façon générale de faibles variations de la porosité ont été observées après le traitement électrocinétique.

Ce travail a permis de mettre en évidence certains aspects du traitement électrocinétique d'une smectite et/ou d'un mélange kaolinite/smectite en présence de l'eau et du plomb. Plusieurs points peuvent constituer des perspectives à ce travail. Par exemple, étudier l'évolution de la charge de surface par des mesures physico-chimiques plus poussées comme les mesures de potentiel zêta. L'évolution de la structure après le traitement électrocinétique peut être plus approfondie par des mesures de MEB, de BET et de diffraction des rayons X.

L'étude peut être étendue à l'étude du comportement en présence d'autres métaux ou des mélanges de métaux. Cependant, certains métaux comme le cadmium ou le zinc peuvent

être évoqués. Dans une étape ultérieure, la modélisation des mécanismes pourrait être envisageable.



*Références bibliographiques*

### A

- Acar Y. B., Alshawabkeh A. N. (1996). Electrokinetic remediation. I: pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite. *Journal of geotechnical engineering* **122**(3), 173-185.
- Acar Y. B., Hamed J. T., Alshawabkeh A. N., Gale R. J. (1994). Removal of cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical current. *Geotechnique* **44**(2), 239-254.
- Acar Y. B., Alshawabkeh A. N. (1993). Principles of Electrokinetic remediation. *Environmental science & technology* **27**(13), 2638-2647.
- Acar Y. B., Li H., Gale R. J. (1992). Phenol removal from kaolinite by electrokinetics. *Journal of geotechnical engineering* **118**(11), 1837-1852.
- Adriano D. C. (1986) Other trace elements. *Trace Elements in the Terrestrial Environment* 470-501. Springer, New York, NY.
- Al-Hamdan A. Z., Reddy K. R. (2008). Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. *Chemosphere* **71**(5), 860-871.
- Alloway B. J. (Ed.). (1997). Heavy Metals in Soils. *Springer science & business media*.

### B

- Baraud F. (1997). Approche de la vitesse électrocinétique du transport des ions dans les pores d'un modèle de sol en électrodécontamination. Doctoral dissertation, University of Pau, France.
- Beauregard C. (1996). Impact du changement d'échelle, des carbonates et du chrome sur la décontamination des sols par électrocinétique. Doctoral dissertation, University of Sherbrooke, Canada.
- Ben Hassine A. (2015). Effet d'un traitement électrocinétique sur le comportement d'un mélange de kaolinite et de carbonate en présence de plomb. Doctoral dissertation, Central school of Lyon, France.
- Biarez J., Hicher P.Y. (1994). Elementary mechanics of soil behaviour: Saturated remoulded soils, August Aimé. Balkema, Pays-Bas.
- Blanco S. (1996). Mécanismes de séparation des protéines par électrophorèse, Modélisation et analyse de sensibilités. Doctoral dissertation, University of Paul Sabatier, France.
- Bonnemay M., Royon J. (1974). Electroosmosis. *Engineer Techniques* **912**, 1-12.

Brindley G. W. (1966). Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals* **14**, 27-34.

Brindley G. W., Brown G. (1980). X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. *Mineralogical Society*, 305-356.

### C

Caillère S., Henin S., Rautureau M. (1982). Clay mineralogy. *Masson* edition **2**, 9.

Chang J. H., Liao Y. C. (2006). The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials* **129(1-3)**, 186-193.

Chen F. H. (2012). Foundations on expansive soils. *Elsevier* **12**, 454-464.

Costarramone N. (1996). Mise en œuvre au laboratoire et au stade pilote de la décontamination électrocinétique d'un sol dans le cas d'une pollution fluorée. Doctoral dissertation. University of Pau, France.

### D

Dakshanamurthy V., Raman V. (1973). A simple method of identifying an expansive soil. *Soils and Foundations* **13(1)**, 97-104.

Delage P., Lefebvre G. (1984). Study of the structure of a sensitive Champlain clay and of its evolution during consolidation. *Canadian Geotechnical Journal* **21(1)**, 21-35.

Doucet S., Morel J. L., Wiart J. (1999). Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues. *Etudes et Gestion des Sols* **6(2)**, 105-114.

Dzenitis J. M. (1997). Soil chemistry effects and flow prediction in electroremediation of soil. *Environmental science & technology* **31(4)**, 1191-1197.

### E

Eykholt G. R., Daniel D. E. (1994). Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil. *Journal of geotechnical engineering* **120(5)**, 797-815.

### F

Fourcade M. C. (1996). Approche expérimentale de modélisation du transport d'ions en décontamination électrocinétique à pH contrôlé. Doctoral dissertation. University of Pau, France.

### G

Gavalda D., Scheiner J. D., Revel J. C., Merlina G., Kaemmerer M., Pinelli E., Guiresse M. (2005). Agronomic and environmental impacts of a single application of heat-dried sludge on an Alfisol. *Science of the Total Environment* **343(1-3)**, 97-109.

Guernet M., Hamon M. (1990). Abrégé de chimie analytique. Chemistry of solutions, *Masson* second edition.

Gray D. H., Mitchell J. K. (1967). Fundamental aspects of electro-osmosis in soils. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division* **93(6)**, 209-236.

Griffiths F. J., Joshi R. C. (1989). Change in pore size distribution due to consolidation of clays. *Geotechnique* **39(1)**, 159-167.

### H

Hamed J., Acar Y. B., Gale R. J. (1991). Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics. *Journal of Geotechnical Engineering* **117(2)**, 241-271.

Hamed J., Bhadra A. (1997). Influence of current density and pH on electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials* **55(1-3)**, 279-294.

Hammad T. (2010). Comportement des sédiments marins de grande profondeur: approche multi-échelle. Doctoral dissertation. Central school of Paris, France.

Hattab M., Bouziri A. S., Fleureau J. M. (2010). Évolution de la microtexture d'une matrice kaolinitique sur chemin triaxial axisymétrique. *Canadian Geotechnical Journal* **47(1)**, 34-48.

Helmholtz H. V. (1879). Studies of electric boundary layers. *Wiedemanns Anna* **7**, 337-382.

Hicks R. E., Tondorf S. (1994). Electrorestoration of metal contaminated soils. *Environmental science & technology* **28(12)**, 2203-2210.

Hong J., Pintauro P. N. (1996). Desorption-complexation-dissolution characteristics of adsorbed cadmium from kaolin by chelators. *Water, Air, and Soil Pollution* **86(1-4)**, 35-50.

Hunter R. J. (2013). Zeta potential in colloid science: principles and applications. *Academic Press*, New-York.

### J

Jayasekera S., Mewett J., Hall S. (2004). Effects of electrokinetic treatments on the properties of a salt affected soil. *Australian Geomechanics* **39(4)**, 33-46.

Jozja N., Baillif P., Touray J. C., Pons C. H., Muller F., Burgevin C. (2003). Impacts multi-échelle d'un échange (Mg, Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Geoscience Reports* **335(9)**, 729-736.

Juste C. (1988). Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Science of Soil* **26(2)**, 103-112.

### K

Karunaratne G. P., Chew S. H., Sinha A. N., Lee S. L. (2001). Consolidation behaviour of bentonitekaolinite mix. *International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering* **1**, 151-154

### L

Lageman R. (1993). Electroreclamation. Applications in the Netherlands. *Environmental Science & Technology* **27(13)**, 2648-2650.

Larrañaga J. (1996). Décontamination électrocinétique en métaux lourds appliquée aux boues de station d'épuration urbaine. Doctoral dissertation, University of Pau, France.

Le Hecho I. (1995). Décontamination de sols de sites industriels pollués en métaux et arsenic par extraction chimique ou électrocinétique. Doctoral dissertation, University of Pau, France.

Leon C. A. L. (1998). New perspectives in mercury porosimetry. *Advances in Colloid and Interface Science* **76**, 341-372.

Li L. Y., Li R. S. (2000). The role of clay minerals and the effect of H<sup>+</sup> ions on removal of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>) from contaminated soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 37(2), 296-307.

Lockhart N. C. (1992). Combined field dewatering: bridging the science-industry gap. *Drying Technology* **10(4)**, 839-874.

### M

Maio C. D., Fenellif G. B. (1994). Residual strength of kaolin and bentonite: the influence of their constituent pore fluid. *Geotechnique* **44(2)**, 217-22

Manceau A., Lanson B., Drits V. A. (2002). Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66(15)**, 2639-2663.

Marceau P., Broquet P., Baticle P. (1999). Electrokinetic remediation of cadmium-spiked clayey medium: pilot test. *Géochimie* **328**, 37-43.

Marks R. E., Acar Y. B., Gale R. J. (1992). Electrokinetic soil processing: an emerging technology. *Purdue Industrial Waste Conference* **47**, 269-275.

Martinez C. E., Motto H. L. (2000). Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution* **107(1)**, 153-158.

Mathieu C. (1996). Structures et programme de la normalisation "Qualite des sols". *Etude et Gestion des Sols* **3**, 125-134.

Mckenzie R. C. (1975). The classification of soil silicates and oxydes. *Soil components* **2**, 1-25.

Mitchell J.K. (1993). Fundamental of soil behaviour. *John Wiley second edition*, 340-370.

Mosavat N., Rasaei M. R., Torabi F. (2013). Experimental determination of absolute and relative permeability in composite cores: effect of ordering. *Special Topics & Reviews in Porous Media: An International Journal* **4(1)**, 33-43.

### O

Ouhadi V. R., Goodarzi A. R. (2006). Assessment of the stability of a dispersive soil treated by alum. *Engineering Geology* **85(1-2)**, 91-101.

Ouhadi V. R., Yong R. N., Shariatmadari N., Saeidijam S., Goodarzi A. R., Safari Z. M. (2010). Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method. *Journal of Hazardous Materials* **173(1-3)**, 87-94.

### P

Pamukcu S., Wittle J. K. (1992). Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **11(3)**, 241-250.

Pichard A., Bisson M., Hulot C., Lefèvre J.P., Magaut H., Oberson-Geneste D., Morin A., Pépin G. (2002). *Fiche de donnees toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Plomb et ses derives*. INERIS.

Probstein R. F., Hicks R. E. (1993). Removal of contaminants from soils by electric fields. *Science* **260(5107)**, 498-503.

Puppala S. K., Alshawabkeh A. N., Acar Y. B., Gale R. J., Bricka M. (1997). Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. *Journal of Hazardous Materials* **55(1-3)**, 203-220.

### Q

Qian Y., Sturchio N. C., Chiarello R. P., Lyman P. F., Lee T. L., Bedzyk M. J. (1994). Lattice location of trace elements within minerals and at their surfaces with X-ray standing waves. *Science* **265(5178)**, 1555-1557.

### R

Rajagopalan R., Hiemenz P. C. (1997). Principles of colloid and surface chemistry. *Marcel Dekker*, New-York.

Reddy K. R., Xu C. Y., Chinthamreddy S. (2001). Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *Journal of hazardous materials* **84(2-3)**, 279-296.

Reddy K. R., Saichek R. E., Maturi K., Ala P. (2002). Effects of soil moisture and heavy metal concentrations on electrokinetic remediation. *Indian Geotechnical Journal* **32(2)**, 258-288.

Reddy K. R., Chinthamreddy S. (2003). Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays. *Advances in Environmental Research* **7(2)**, 353-365.

Rickard D. T., Nriagu J. O. (1978). Aqueous environmental chemistry of lead. *The biogeochemistry of lead in the environment* **1**, 219-284.

### S

Seed H. B., Woodward R. J., Lundgren R. (1964). Clay mineralogical aspects of the Atterberg limits. *Journal of Soil Mechanics and Foundations Division* **90**, 107-131.

Segall B. A., Bruell C. J. (1992). Electroosmotic contaminant-removal processes. *Journal of Environmental Engineering* **118(1)**, 84-100.

Shapiro A. P., Renaud P. C., Probst R. F. (1989). Preliminary studies on the removal of chemical-species from saturated porous-media by electroosmosis. *Physicochemical Hydrodynamics* **11(5-6)**, 785-802.

Shen Z., Chen X., Jia J., Qu, L., Wang W. (2007). Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes. *Environmental Pollution* **150(2)**, 193-199.

Shu W. S., Ye Z. H., Lan C. Y., Zhang Z. Q., Wong M. H. (2001). Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. *Environment International* **26(5-6)**, 389-394.

Simms P. H., Yanful E. K. (2004). A discussion of the application of mercury intrusion porosimetry for the investigation of soils, including an evaluation of its use to estimate volume change in compacted clayey soils. *Geotechnique* **54(6)**, 421-426.

Smoluchowski M. (1903). Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs. *Bulletin international de l'Académie des sciences de Cracovie*, **8**, 182-200.

Souli H., Fleureau J. M., Trabelsi M. A., Besnard M. (2008). Physicochemical analysis of permeability changes in the presence of zinc. *Geoderma* **145**, 1-7.

Sposito, G. (1989). The Chemistry of Soils Oxford Univ. Press, New York, USA.

Sposito G., Prost R., Gaultier J. P. (1983). Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li montmorillonites. *Clays and clay minerals* **31**, 9-16.

Sterckeman T., Douay F., Proix N., Fourrier. H. (2000). Vertical distribution of Cd, Pb, and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution* **107**, 377-389.

Sturchio N. C., Chiarello R. P., Cheng L., Lyman P. F., Bedzyk M. J., Quian Y., You H., Yee D., Geissbuhler P., Sorensen L. B., Liang Y., Baer D. R. (1997). Lead adsorption at the calcite-water interface: synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61(2)**, 251-263.

### T

Tessier D., Berrier J. (1979). Utilisation de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des sols ; Observations de sols humides soumis à différents pH. *Science du sol - Bulletin de l'A.F.E.S.*, **1**, 67-82.

Thevanayagam S., Wang J. (1994). Flow behavior during electrokinetic soil decontamination, *International Congress on Environmental Geotechnics*, 379-385.

Tremillon B., (1993a). Electrochimie analytique et réactions en solution. *Masson edition* **2**, 613.

### V

Villiermaux J. (1993). Génie de la réaction chimique. *Lavoisier edition* **2**, 448.

Virkutyte, J., Sillanpää, M., & Latostenmaa, P. (2002). Electrokinetic soil remediation-critical overview. *Science of the Total Environment*, **289(1-3)**, 97-121.

### W

Wei, X. (2014). Étude micro-macro de la fissuration des argiles soumises à la dessiccation. Doctoral dissertation, Central School, France.

### Z

Zhang, P., & Ryan, J. A. (1998). Formation of pyromorphite in anglesite-hydroxyapatite suspensions under varying pH conditions. *Environmental Science & Technology*, **32(21)**, 3318-3324.