

EFFET D'UN TRAITEMENT ELECTROKINETIQUE SUR LA STRUCTURE D'UNE KAOLINITE MELANGEE AU CARBONATE

EFFEKT OF AN ELECTROKINETIC TREATMENT ON THE STRUCTURE OF A KAOLINITE CARBONATE MIXTURE.

Abdelkader BEN HASSINE¹, Hanène SOULI², Malika TRABELSI AYADI³, Philippe DUBUJET⁴.

¹ *Faculté des Sciences de Bizerte, LACReSNE, 7021 Zarzouna Tunisie*

² *Univ Lyon, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint Etienne, LTDS, CNRS (UMR5513), 58 rue Jean Parot 42023 Saint Etienne.*

³ *Faculté des Sciences de Bizerte, LACReSNE, 7021 Zarzouna Tunisie.*

⁴ *Univ Lyon, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint Etienne, LTDS, CNRS (UMR5513), 58 rue Jean Parot 42023 Saint Etienne.*

RÉSUMÉ – Le but de ce travail est l'étude de l'évolution de la structure d'une kaolinite et d'une kaolinite mélangée au carbonate après un traitement électrocinétique.

Les essais électrocinétique ont montré que pour les échantillons mélangés à l'eau une augmentation de la conductivité est observée. Dans le cas où les échantillons sont préparés en présence du plomb, la conductivité diminue. Cette diminution est due à l'élimination du plomb sous l'effet du courant électrique.

La diffraction des rayons X montre que l'orientation des particules et leur taille varie en fonction de leur composition et en présence du plomb.

En ce qui concerne la porosité étudiée par porosimétrie au mercure, une faible variation de la taille des pores et de leur volume est notée.

ABSTRACT – The aim of this work is to study the evolution of the structure of a kaolinite and a mixture of kaolinite-carbonate after an electrokinetic treatment.

The electrokinetic tests show that, in presence of water, the conductivity of the samples increases. In the case of the samples prepared in presence of lead cations, a decrease of the conductivity is observed.

As concerning the structure, the x-rays diffraction analysis show that the orientation of the particles and their orientation depend on the composition of the samples and to the presence of lead.

The mercury intrusion tests show that pore size and the porosity vary slightly after the electrokinetic treatment.

1. Introduction

L'électrocinétique est une méthode de dépollution des sols qui consiste à appliquer un courant électrique à fin de faire déplacer les polluants. Le courant électrique est appliqué au niveau de deux électrodes qui sont plantées dans le sol. Le déplacement des polluants est accompagné de mécanismes physico-chimiques comme l'électromigration, l'électroosmose et l'électrophorèse (Reddy et al. 2002).

Cette méthode a fait l'objet d'études antérieures dont l'objectif était d'étudier l'effet des paramètres électriques comme l'intensité du courant, la valeur de la différence de potentielle appliquée sur l'efficacité de la méthode.

L'effet de la nature de l'électrolyte utilisé dans les compartiments anodique et cathodique, ainsi que la nature des électrodes ont fait l'objet de quelques études (Acar et al. 1990, Hamed et Bahdara 1997).

Dans d'autres travaux, l'intérêt s'est porté sur la mise en évidence de la nature du sol, de la nature des polluants. Il est à noter que la kaolinite pure ou naturelle (mélangée à d'autres minéraux) a servi comme matériau pour ces études.

L'évolution de la structure d'échantillons d'argiles naturelles après le traitement est présentée dans les travaux de Steger (2005).

Le but de ce travail est la mise en évidence de l'évolution de la structure d'une kaolinite et d'un mélange de kaolinite + carbonate après un traitement électrocinétique. L'étude de la structure des échantillons traitée est étudiée en utilisant la porosimétrie au mercure et la diffraction des rayons X.

2. Matériaux et Méthodes expérimentales

2.1 Matériaux

Les échantillons utilisés dans cette étude est la kaolinite P300 et un échantillon de carbonate. La kaolinite P300 est formée de kaolinite, d'illite et de quartz.

4 échantillons ont été fabriqués pour cette étude :

Echantillon 1 : la kaolinite est mélangée à l'eau et rapportée à une teneur en eau égale à sa limite de liquidité. Cet échantillon est noté E1.

Echantillon 2 : la kaolinite est mélangée à une solution de nitrate de plomb (0,1M) pour ramener la kaolinite à une teneur en eau égale à sa limite de liquidité. Cet échantillon est noté E2.

Echantillon 3 : la kaolinite est mélangée à 30% de carbonate. Le mélange est ramené à une teneur en eau égal à la valeur de la limite de liquidité du mélange. Cet échantillon est noté E3.

Echantillon 4 : la kaolinite est mélangée à 30% de carbonate à une

2.2 Cellule électrocinétique

La cellule électrocinétique est présentée dans la Figure 1.

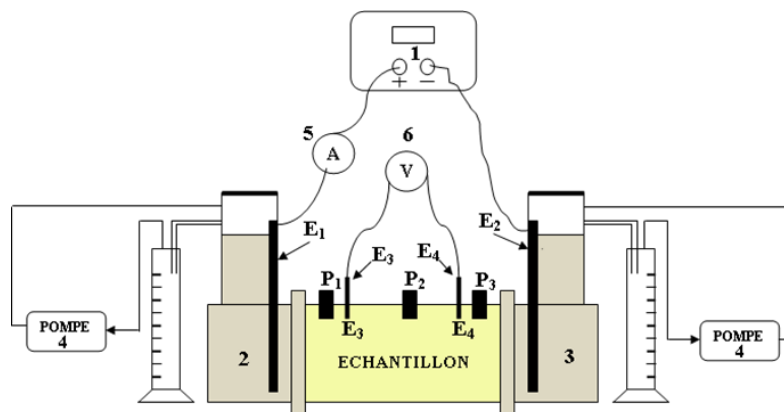


Figure 1 Représentation schématique de la cellule électrocinétique

La cellule est constituée d'une chambre centrale cylindrique dont le diamètre intérieur est égal à 3,5 cm. La longueur de l'échantillon est de 20 cm.

A chacune des extrémités, un compartiment a été ajouté pour recevoir l'électrode et les électrolytes qui sont le réservoir anodique (2) et le réservoir cathodique (3).

Un générateur (1) est utilisé pour l'alimentation de l'ensemble.

Les deux pompes (4) sont utilisées pour maintenir la stabilité du pH dans les solutions anodiques et cathodiques en assurant la circulation des solutions d'électrolyte. D'un autre

côté, les pompes servent à compenser la diminution du niveau de la solution anodique qui se déplace vers la cathode par flux électro-osmotique.

Les évolutions de l'intensité de courant et de la différence de potentiel de l'échantillon pendant l'électrocinétique sont mesurées en utilisant un ampèremètre (5) et un voltmètre (6) respectivement. L'intensité de courant et la différence de potentielle sont mesurées à deux niveaux des électrodes (E1, E2) et (E3, E4). Les électrodes (E1, E2) sont en graphite pour empêcher la corrosion, et sont plongées dans les compartiments anodiques et cathodiques. Les Deux électrodes (E3, E4) sont en acier, elles sont espacées de 10 cm. Elles servent à mesurer la différence de potentiel de l'échantillon pendant le traitement.

Les manipulations sont effectuées pour une durée de 192 heures. Durant ces essais, l'intensité de courant, la différence de potentielle sont mesurées. Ces données ont permis de calculer la variation de la conductivité durant l'essai.

Après les essais électrocinétique, les échantillons sont délicatement extraits de la cellule et sont conservés pour les mesures physico-chimiques.

2.3 Méthodes de caractérisation physico-chimiques

Porosimétrie au mercure : L'échantillon est placé dans un pénétromètre en verre. Avant d'injecter le mercure, le vide est réalisé dans le pénétromètre, le mercure est injecté à une pression de 0,0035 MPa. Par la suite, des valeurs incrémentales de pression variant de 0,0035 MPa jusqu'à la pression 210 MPa sont imposées à l'échantillon, ce qui permet d'étudier des tailles de pores variant de 350 μm jusqu'à 0,0036 μm . L'appareil utilisé est un porosimètre Micromeritics Auto pore IV.

Diffraction des rayons X: Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés dans un intervalle d'angles compris entre 2,8° et 40°. Le diffractomètre utilisé est de type NONIUS FR 590 comportant un générateur de rayons X alimenté sous une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA, muni d'un tube de rayons X dont la cathode est le cuivre ($\lambda_{\text{Cu}(k\alpha)} = 0,15418 \text{ nm}$).

3 Résultats expérimentaux

3.1 Résultats des mesures électrocinétique

Evolution de la conductivité électrique : La figure 2 montre l'évolution de la conductivité en fonction du temps pour les 4 échantillons.

Les résultats montrent que la conductivité électrique des échantillons E1 et E3 augmente légèrement en fonction du temps. Celle des échantillons E2 et E4 diminue.

Les échantillons E1 et E3 correspondent, respectivement, à la kaolinite et à la kaolinite mélangée au carbonate en présence d'eau. L'augmentation de conductivité est due à la diffusion de cations H^+ dans l'échantillon. En effet, les cations H^+ sont obtenus suite à l'électrolyse de l'eau au niveau de l'anode et de la cathode. Cette réaction se traduit par la formation de cations H^+ et d'anions OH^- . Ces entités auront tendance à migrer à travers l'échantillon sous l'effet du courant électrique. La variation de la conductivité est influencée surtout par la migration des cations H^+ . Ce dernier est plus petit que les OH^- , donc il est plus mobile et en conséquence plus facile à déplacer par le courant électrique (Reddy al. 2002).

Les échantillons E2 et E4 sont fabriqués en présence de cation de Pb^{2+} . La diminution de la conductivité est interprétée par le déplacement de ces cations sous l'effet du courant électrique.

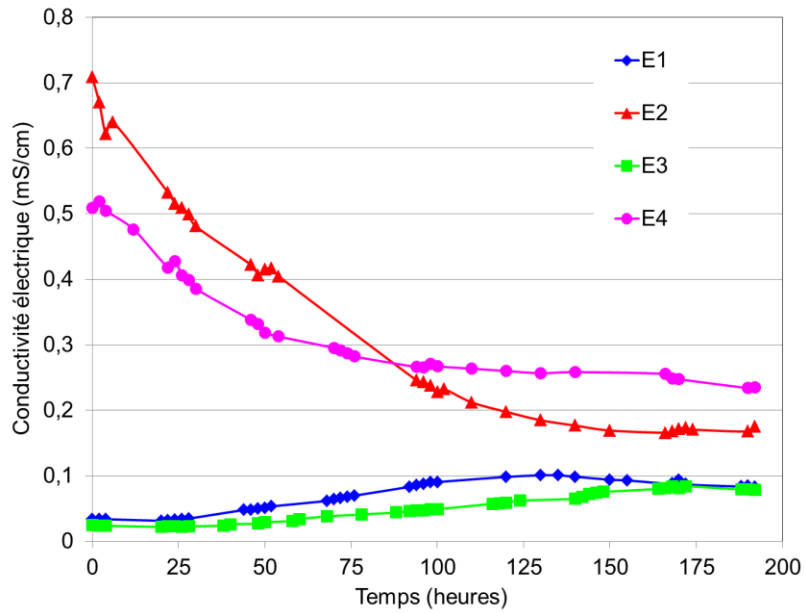


Figure 2 Evolution de la conductivité électrique des matériaux étudiés en fonction du temps

Mesure de la quantité de plomb restant

La figure 3 montre la variation de la quantité de plomb restant après l'essai électrocinétique. Les quantités de plomb sont mesurées au niveau de l'anode (0cm) au milieu de l'échantillon (8cm) et vers la cathode (16cm). Les pourcentages présentés sont calculés par rapport la quantité de plomb initialement présente dans les échantillons.

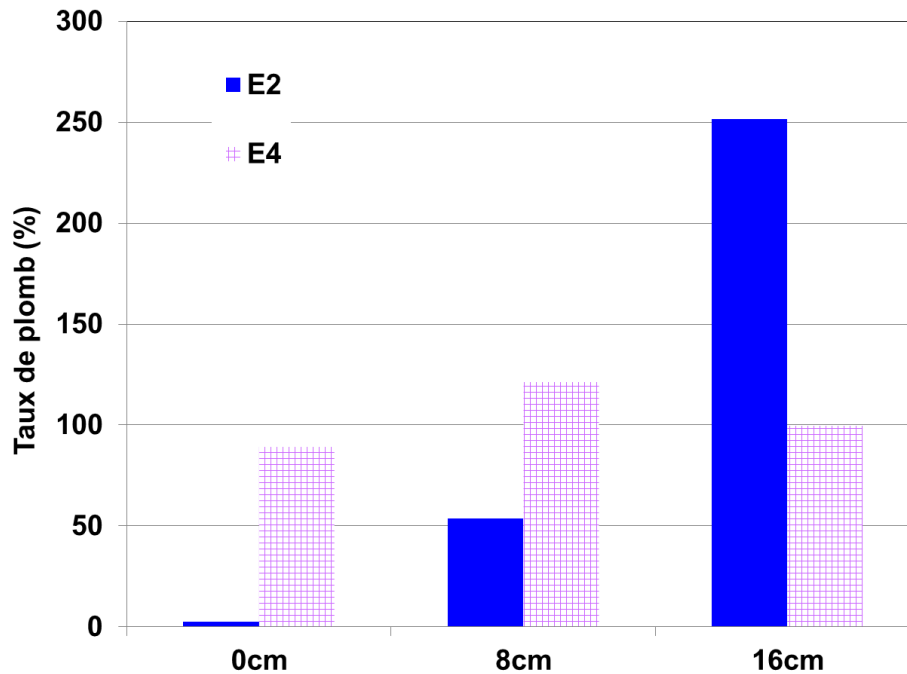


Figure 3 Quantité du plomb restant dans les échantillons E2 et E4 après les essais électrocinétique

Les résultats montrent que pour l'échantillon E2, le plomb s'est concentré en totalité vers la cathode à la fin du traitement. Une quantité assez importante est mesurée au milieu de l'échantillon.

En ce qui concerne l'échantillon E4, une faible quantité de polluant est éliminée vers l'anode. Les polluants sont concentrés tout au long de l'échantillon. Ceci suggère qu'en présence du carbonate les polluants sont difficiles à extraire.

Ce résultat est due au fait qu'en présence du carbonate le pH est basique comme le montre le tableau 1. Quand le pH est basique, le plomb se fixe sur le carbonate et peut précipiter sous forme de composé de carbonate (Ouhadi et al. 2010), ce qui rend son extraction difficile.

Tableau 1 Evolution du pH en fonction du taux de carbonate et de la concentration du plomb

Solution	Taux du carbonate	
	0 %	30 %
Eau	8,2	8,8
[Pb] = 0,1 M	5,5	7,96

3.2 Résultats des mesures physico-chimiques

La porosimétrie au mercure : Le tableau 2 regroupe les valeurs des volumes cumulés et de la taille moyenne des pores des échantillons E1, E2, E3 et E4 avant le traitement électrocinétique.

Tableau 2 Valeurs des volumes cumulés et de la taille moyenne des pores des échantillons étudiés

	Volume cumulé (mg / l)	Volume moyen des pores (µm)
E1 (kaolinite + eau)	0,19	0,09
E2 (kaolinite + Pb (0,1M))	0,2	0,12
E3 (kaolinite + 30% carbonate + eau)	0,18	0,18
E4 (kaolinite + 30% carbonate + Pb (0,1M))	0,19	0,18

Les figures 4a et 4b montrent l'évolution des volumes cumulée et des volumes incrémentaux en fonction de la taille des pores pour les échantillons E1, E2, E3 et E4.

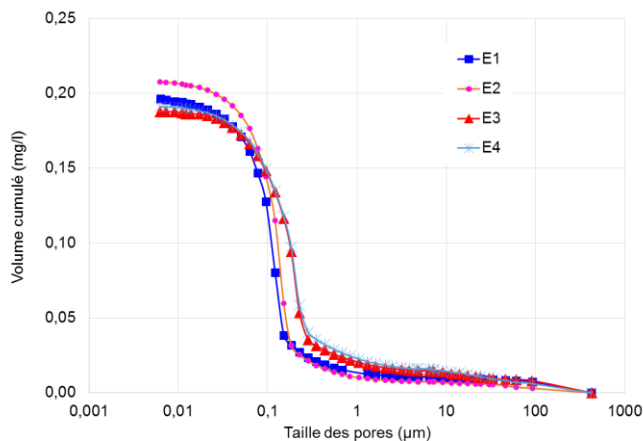


Figure 4a Evolution des volumes cumulés en fonction de la taille des pores pour les échantillons E1, E2, E3 et E4

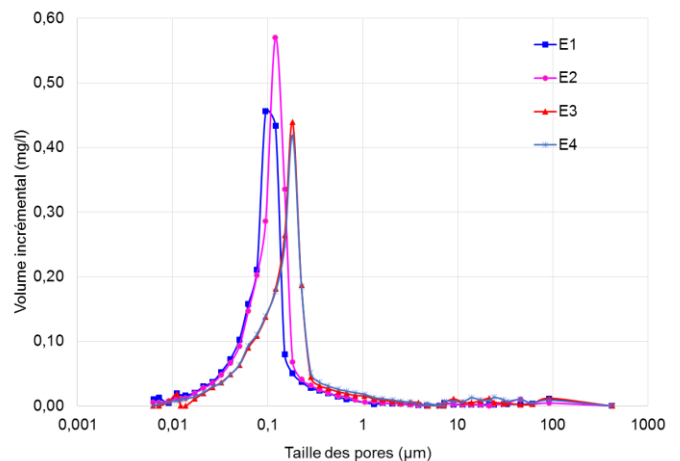


Figure 4b Evolution des volumes incrémentaux en fonction de la taille des pores pour les échantillons E1, E2, E3 et E4

Les résultats montrent que les volumes cumulés varient très peu après le traitement électrocinétique.

En ce qui concerne la taille des pores une faible évolution de la taille des pores est également observée après les essais électrocinétique.

La diffraction des rayons X : Les diffractogrammes de rayons X sont exploités en termes de variation d'intensité de la réflexion (001) et de la largeur à mi-hauteur de la réflexion (001) notée FWHM. Ces paramètres sont présentés pour les échantillons avant le traitement électrocinétique et après le traitement électrocinétique vers l'anode et la cathode.

Les résultats sont présentés dans la figure 5.

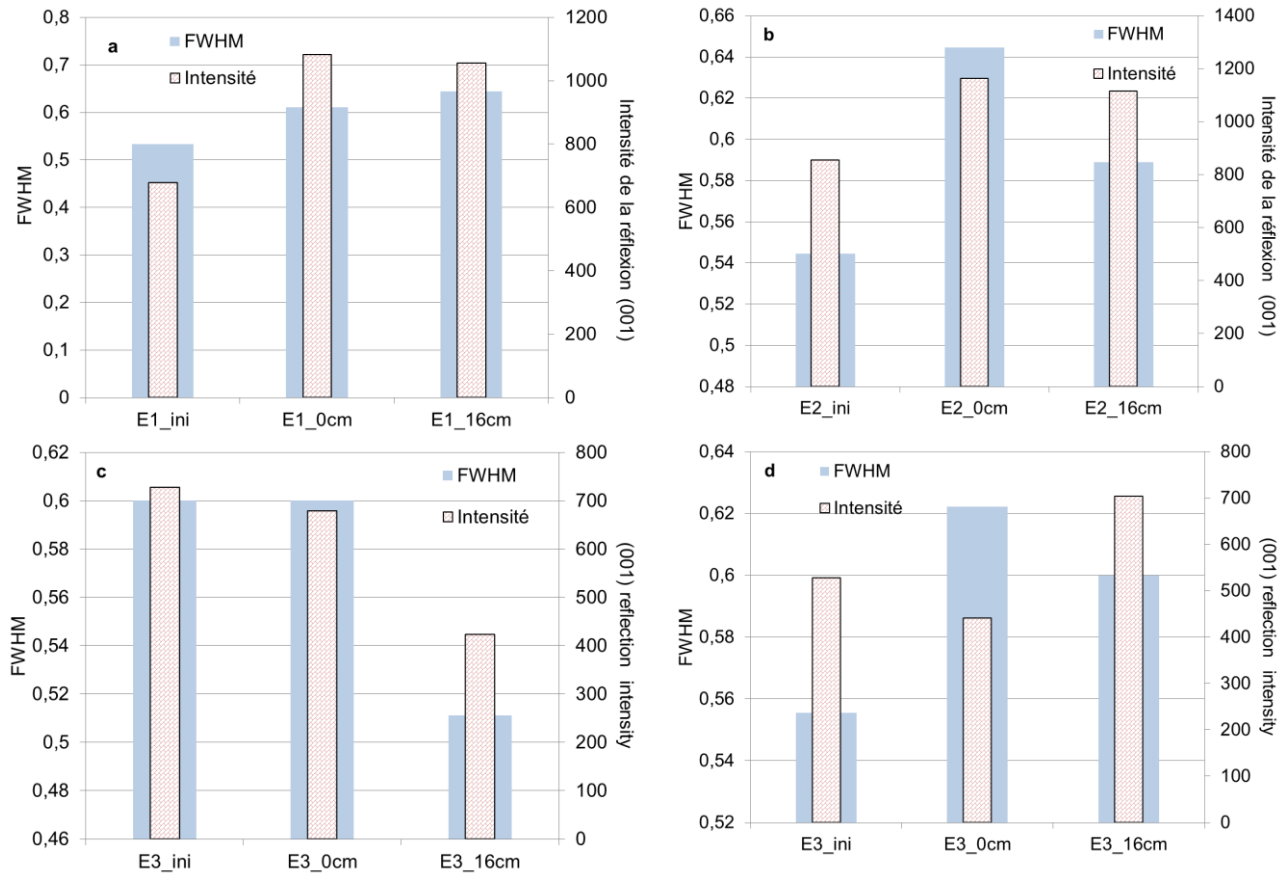


Figure 5 Evolution de l'intensité de la réflexion (001) et de sa largeur à mi-hauteur pour les échantillons avant et après le traitement électrocinétique

a : E1, b :E2, c : E3 et d : E4

Les résultats montrent que pour l'échantillon E1, l'intensité de la réflexion (001) et largeur à mi-hauteur augmentent par rapport à l'échantillon à l'état initial. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) montre que taille des particules augmente. En ce qui concerne l'augmentation de l'intensité de la réflexion (001), ceci montre que les particules deviennent plus ordonnées (Guillot 2002).

Ce résultat est valable pour l'échantillon E2 qui est formé de kaolinite et de plomb à une concentration (0,1M).

En présence du carbonate, l'échantillon E3 montre une diminution de la l'intensité de la réflexion (001) et de la largeur à mi-hauteur au niveau de la cathode. Ce résultat suggère que la structure devient désordonnée avec une diminution de la taille des particules vers la cathode.

Dans le cas de l'échantillon E4, l'orientation des particules est hétérogène. Puisque vers l'anode, l'intensité de la réflexion (001) est inférieure à celle correspondant à l'état initiale. Par contre, vers la cathode le comportement inverse est observé.

3.3 Interprétation des résultats

La synthèse des résultats montre que :

En présence de l'eau, les essais ont montré que pendant l'essai électrocinétique, la conductivité du matériau augmente, suite à la diffusion des cations H^+ dans l'échantillon.

La combinaison des mesures physico-chimiques montre que pour la kaolinite + eau, échantillon E1, l'application du traitement électrocinétique se traduit par l'augmentation de la largeur à mi-hauteur et l'augmentation de l'intensité de la réflexion (001).

L'augmentation de la largeur à mi-hauteur après le traitement électrocinétique suggère que la taille des particules devient plus importante.

Le volume poreux varie légèrement après le traitement électrocinétique, ainsi que la taille moyenne des pores.

Quand les cations H^+ sont diffusés dans la structure, l'épaisseur de la double couche diminue. Ceci se traduit par la diminution des forces répulsives au fur et à mesure que le pH diminue, la structure est floculée. Le résultat est la formation de particules qui sont plus rapprochées les unes des autres (Souli et al. 2008).

Pour l'échantillon E2, la conductivité électrique du matériau diminue en fonction du temps, ceci est attribué à la diminution de la concentration du plomb et son remplacement par les cations H^+ .

Du point de vue de la structure, après le traitement électrocinétique, la largeur à mi-hauteur augmente, ainsi que l'intensité de la réflexion (001). Ceci signifie que la structure devient ordonnée et les particules de charge plus grandes.

L'élimination du plomb, et son remplacement par les cations H^+ , se traduit par la diminution de l'épaisseur de la double couche et par l'évolution des interactions entre les particules qui sont répulsives. La structure formée est floculée et des agrégats se forment.

En présence de 30% de carbonate, l'échantillon E3 montre une augmentation de la conductivité de la kaolinite mais la valeur de la conductivité reste globalement faible.

Comme dans le cas de l'échantillon E1, L'augmentation de la conductivité est liée à la diffusion des cations H^+ dans l'échantillon. C'est la présence du carbonate qui rend cette diffusion difficile et qui est donc à l'origine des faibles valeurs de la conductivité.

La présence du carbonate se traduit par la diminution du niveau de l'organisation des particules et par l'augmentation de la taille des particules. Ce résultat trouve son interprétation dans les résultats présentés par Palomino et al. (2008) qui montrent qu'en présence de carbonate la structure est floculée. La structure est donc caractérisée par des particules sous forme d'agrégats reliés par des ponts carbonate.

Pour l'échantillon E4, la conductivité diminue après l'application du traitement électrocinétique.

Du point de vue structure, de faibles variations de la largeur à mi-hauteur sont observées. Cependant les intensités des réflexions (001) varient en fonction de la distance à l'anode. Certaines parties de l'échantillon sont plus orientées que d'autres (intensité plus élevées que d'autres). Ceci pourrait être expliqué par l'hétérogénéité des quantités de plomb et d'ions H^+ présents dans les échantillons étudiés vue la forte quantité de carbonate dans l'échantillon.

4 Conclusion

Les résultats ont montré que le traitement électrocinétique se traduit par la variation des paramètres électriques des échantillons. Cette variation dépend de la composition des échantillons.

L'extraction du plomb est plus efficace en absence de carbonate. En effet, en présence du carbonate, le plomb est faiblement éliminé.

Du point de vue porosité, mesurée par la porosimétrie au mercure, une faible évolution de la taille des pores est observée.

La diffraction des rayons X, a montré que l'orientation des particules et leur taille varie en fonction de la composition minéralogique des échantillons et de la présence de polluant.

Ce travail a montré que le traitement électrocinétique se traduit par des modifications de la structure des échantillons. Ceci pourrait avoir des répercussions sur les caractéristiques mécaniques et hydrauliques du sol.

5. Références bibliographiques

Acar Y.B., Gale R.J., Putnam G. (1990) Electrochemical processing of soils: theory of pH gradient development by diffusion and linear convection. *Journal of environmental Science and health. Environmental Science and Engineering*, 26, vol. 6, pp 687-714.

Guillot X., Bergaya F., Fleureau J.-M., Al-Mukhtar M. (2001) Influence of stresses and suction on volume change behavior and microscopic properties of a Casmectite in: *Proceedings of the International Symposium on Suction, Swelling, Permeability and Structure of Clays*. Shizuoka, 69-77.

Hamed Jihad T. et Bhadra A. (1997) Influence of current density and pH on electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 55, pp. 279-294.

Ouhadi V.R., Yong R.N., Shariatmadari N., Saeidijam S., Goodarzi A.R., Safari-Zanjani 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*. Vol. 137, pp. 87–94.

Palomino A. M., Burns Susan E., Carlos Santamarina J., (2008). Mixture of fine grained minerals kaolinite and carbonate grains. *Clay and Clay Minerals*. Vol. 56, pp. 599–611.

Reddy K. R., Saichek R. E., Maturi K., Prasanth A., (2002) Effects of Soil Moisture and Heavy Metal Concentrations on Electrokinetic Remediation. *Indian Geotechnical Journal*, vol. 32, pp. 258-288.

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

Steger H., Zorn R., Gregolec G., Czurda K., Borst M. (2005). Soil Structure Changing caused by electrokinetic processes, 5ème Symposium on Electrokinetic Remediation, Fundamental and Industrial Aspects, 22 -25 May, Ferrera (Italy).