



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf

Faculté de Chimie

Département de Chimie Physique

THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences

Présentée et Soutenue par :
AIT AHMED Ourida

Intitulé
**DEPOLLUTION DES SOLS PAR LA METHODE
ELECTROCINETIQUE**

Spécialité : *Chimie*
Option : *Chimie de l'Environnement*

Le jury est composé de :

Grade, Nom & Prénom

Pr. Bettahar Noureddine
Pr. Kameche Mostefa
Pr. Derriche Zoubir
Dr. Bahmani Abdallah
Pr. Harrache Djamila
Pr. Dali Youcef Nacéra
Dr. Dali Youcef Zohra

Statut

Président
Encadreur
Invité
Examinateur
Examinatrice
Examinatrice
Examinatrice

Domiciliation

USTO - MB - Oran
Université Sidi-Bel-Abbès
Université Tlemcen
ENPO - Oran

Année Universitaire 2015 /2016

Résumé

L'électrocinétique est un procédé de séparation innovant qui élimine les métaux lourds contenus dans le sol sous l'application d'un champ électrique. Le travail concerne le traitement de trois sols synthétiques contaminés par le plomb (kaolinite pure, kaolinite +40 % CaCO_3 et kaolinite + NaCl) par la méthode électrocinétique en utilisant une cellule à trois compartiments. L'électrolyse de l'eau pendant le traitement électrocinétique produit à la cathode des ions hydroxyles OH^- conduisant ainsi à la précipitation du plomb dans le sol sous forme de $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Les deux agents chélatants utilisés dans le réservoir anodique (acide citrique pour le test 1 ou l'EDTA pour le test 2) produisent des protons H^+ qui augmentent le rapport d'échange cationique $\text{Pb}^{2+}/\text{H}^+$.

L'acide citrique est utilisé dans les deux tests comme solution cathodique pour neutraliser les anions hydroxyles générés à l'électrode afin d'éviter la précipitation ou la sorption du plomb. Les résultats expliquent l'impact de ces deux chélates sur le transport du plomb. Le pH du sol affecte beaucoup l'élimination du plomb sous l'influence du champ électrique. En effet, après une durée de 168 heures, le traitement électrocinétique permis une extraction du plomb de :

- 26,22 % pour le test 1 et 57,0 % pour le test 2, pour la kaolinite polluée ;
- 16,8 % pour le test 1 et 18,5% pour le test 2, pour le mélange (kaolinite + 40 % CaCO_3) pollués ;
- 44,6 % pour la kaolinite + 0,1 M NaCl pollués.

En outre, des données expérimentales sont utilisées pour développer des modèles mathématiques permettant de bien décrire les coefficients de diffusion du plomb à travers le sol pendant le traitement électrocinétique.

Abstract

Electroextraction is an innovating separation process which removes in situ heavy metal contained in soil, under the application of an electric field. The paper reports the remediation of kaolinite contaminated with lead by electro-kinetic treatment using a three compartment cell. As a consequence of intensive water dissociation, the high concentration of hydroxyl ions led to precipitation of lead from the soil and formed non-conducting species such as $\text{Pb}(\text{OH})_2$. The two chelating agents Citric acid and EDTA are used as anode reservoir to produce protons which exchanged lead cation. Meanwhile, they were also used as cathode reservoir to neutralize hydroxyl anions generated at the electrode, to avoid the formation of the solid species.

The use of two chelating agents provided information on the transport of lead in ionic or complex forms and allowed to identify the main transport of lead during the electro-kinetic treatment. Results show that the soil pH is the most important parameter during the electrokinetic treatment, because it controls the form and the mobility of lead in the soil. The statistical analysis of experimental data reveals that the reduction in soil pH during the electrokinetic treatment increases the lead removal efficiency.

The use of EDTA as anodic fluid was more effective than citric acid. The lead removal efficiency after 168 hr reached values of

- 26.22 % for the test 1 and 57.0% for the test 2 for kaolinite ;
- 16.8% for the test 1 and 18.5 % for the test 2, for the mixture (kaolinite + 40% CaCO_3) ;
- 44.6 % for kaolinite + 0.1M NaCl.

In addition, experimental data are used to develop mathematical models that describe lead diffusion coefficients across the soil specimen during the electrokinetic treatment.

Cette thèse est dédiée à

La mémoire de mon défunt père

Ma mère

Ma famille (sœurs, frères, neveux)

Mes amies

La mémoire du défunt Pr Ali Hasoon Al-Tair

AIT AHMED O

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Saint Etienne 'ENISE' que je remercie vivement de m'avoir bien accueillie durant 18 mois.

Je remercie mon encadreur le Professeur **DERRICHE Zoubir**, pour m'avoir bien initié à la thématique entreprise dans cette thèse et ses encouragements pour l'aboutissement de ce travail.

Je tiens, par ailleurs, à remercier le Professeur **KAMECHE Mostefa**, qui a accepté de m'encadrer après le départ en retraite du Pr DERRICHE et qui a largement contribué par la quantité de ses conseils, ses critiques constructives et ses remarques pertinentes et fructueuses durant la réalisation de ce travail.

J'exprime particulièrement ma reconnaissance au Docteur **BAHMANI Abelallah**, pour ses encouragements, son aide, ses critiques constructives, ses remarques pertinentes et efficaces qui ont largement contribué à la réalisation de ce travail.

J'exprime ma gratitude aussi aux membres de jury de thèse pour avoir bien voulu se détacher, de leurs activités très prenantes afin d'examiner ce travail de thèse et qui sont :

Pr. Bettahar Nouredine (USTO-MB- Oran)

Pr. Derriche Zoubir (USTO-MB- Oran)

Dr. Bahmani Abdallah (USTO-MB- Oran)

Pr. Harrache Djamilia (Université Sidi-Bel-Abbès)

Pr. Dali Youcef Nacéra (Université Tlemcen)

Dr. Dali Youcef Zohra (ENPO-Oran)

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à ma mère, ma famille pour leurs encouragements et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse.

Abréviations et Symboles

AH	Acides humiques
MOS	Matières Organiques du Sol
AF	Acides fulviques
SH	Substances humiques
ETM	Elément trace métallique
CEC	Capacité d'échange cationique
C_i	Concentration de l'espèce, (moles m ⁻³)
C_(x, t)	Concentration du plomb extraite du sol (mole m ⁻³)
C₀	Concentration initiale de plomb dans le sol (mole m ⁻³)
D_i	Coefficient de diffusion des espèces i dans des conditions très diluées de l'espèce i (m ² s ⁻¹)
D₀	Coefficient de diffusion à dilution infinie (cm ² s ⁻¹)
D_{Pb}	Coefficient de diffusion du plomb (m ² s ⁻¹)
D_i[*]	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce i (m ² s ⁻¹)
J_i	Flux total de l'espèce i (moles m ⁻² s ⁻¹)
μ_i	Mobilité ionique de l'espèce i (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)
μ_i[*]	Mobilité ionique effective (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)
v	Vitesse d'advection (m s ⁻¹)
Z_i	Charge du cation ou de l'anion.
λ_i	Conductivité ionique de l'espèce i (mS m ² mol ⁻¹)
F	Constante de Faraday
τ	Facteur de tortuosité du sol
n	Porosité du sol
T_m	Temps de migration (heures)
L	Distance entre deux électrodes en platine
v_i	Vitesse de l'espèce i (cm/h)
T	Temps de traitement
x	Distance à partir de l'anode (cm)
P	Energie consommée (kWh m ⁻³)
V	Tension appliquée (V)

V_i	Potentiel électrique au point x (V)
I	Courant (A)
V_s	Volume de sol (m^3)
Q_e	Flux électro-osmotique ($cm^3 s^{-1}$)
k_e	Coefficient électro-osmotique de perméabilité ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)
E	Gradient de potentiel ($V cm^{-1}$)
A	Surface de l'échantillon cm^2
η	Viscosité da solution interstitielle ($Ns cm^{-2}$)
ϵ	Constante diélectrique de la solution interstitielle ($C V^{-1}cm^{-1}$)
ζ	Potentiel zêta du sol (V)
Vol	Volume électro-osmotique (ml)
k_h	Conductivité hydraulique du milieu ($cm s^{-1}$)

Table des matières

	INTRODUCTION	1
	Chapitre I : Généralités sur les sols	
I.1.	Définition	5
I.2.	Constituants du sol	5
I.2.1	Phase gazeuse	5
I.2.2	Phase liquide	6
I.2.3	Phase solide	6
I.2.3.1	Minéraux sableux	7
I.2.3.2	Minéraux argileux	7
I.2.3.3	Oxydes et oxyhydroxydes	8
I.2.3.4	Carbonates	8
I.2.3.5	Matière organique	9
I.2.3.6	Eléments traces métalliques (ETM)	10
	Chapitre II : Les Argiles	
II.1.	Caractéristiques des argiles :	13
II.1.1.	Compositions minéralogiques	13
a)	Un feuillet tétraédrique de silice (SiO ₄)	13
b)	Un feuillet octaédrique d'alumine ou de magnésie (Al ₂ (OH) ₆ ou Mg ₂ (OH) ₆)	13
II.1.2.	Comportements de surface	14
II.1.3.	Phénomènes d'adsorption et capacités d'échange d'ions	16
II.1.3.1.	Adsorption des métaux lourds	16
II.1.3.2.	La capacité d'échange d'ions	16
II.2.	Propriétés électrocinétiques des argiles	17
II.2.1.	Phénomène de double couche :	17
II.2.2.	Théories de la double couche	17
II.2.3	Potentiel électrocinétique ou potentiel zêta	19
II.3.	La kaolinite	19
	Chapitre III : Pollution des sols	
III.1.	Pollution des sols	22
III.1.1.	Modes de transport des polluants vers les sols :	22
III.1.2.	Définitions d'un sol pollué	22
III.1.3.	Les polluants inorganiques (le Plomb)	23
III.1.3.1.	Propriétés physico-chimiques du plomb	23
III.1.3.2.	Origines dans l'environnement et utilisations du plomb :	24
III.1.3.2.1.	Plomb naturellement présent dans l'environnement (fond géochimique)	24
III.1.3.2.2.	Sources anthropiques	24

III.1.3.2.2.1.	Histoire de l'utilisation du plomb	24
III.1.3.2.2.2.	Différentes utilisations du plomb	25
III.1.4.	Le plomb dans le sol	26
III.1.4.1.	Généralités et concepts de base	26
III.1.4.2.	Associations avec les différents constituants du sol	26
III.1.4.2.1.	Interactions avec les oxydes de fer et de manganèse	27
III.1.4.2.2	Interactions avec les argiles	28
III.1.4.2.3	Interactions avec les carbonates et les phosphates	28
III.1.4.2.4	Interactions avec les matières organiques du sol (MOS)	29
III.1.4.3	Spéciation en phase aqueuse	30
III.1.4.3.1	Complexes inorganiques	31
III.1.4.3.2	Complexes organiques	31
III.1.4.4	Mobilité du plomb	31
III.1.4.4.1	Influence des paramètres physico-chimiques sur la spéciation du plomb	32
a)	Influence du pH	32
b)	Influence du potentiel redox	32
c)	Influence de la composition minéralogique du sol	33
d)	Influence des ligands présents dans la phase aqueuse	33
e)	Influence de la fraction colloïdale	33
III.1.4.4.2	Influence des microorganismes sur la spéciation du plomb	34
III.1.4.4.3	Influence des plantes sur la spéciation du plomb :	34
III.1.4.5	Les outils d'investigation	34
III.1.4.5.1	Méthodes physiques ou directes	35
III.1.4.5.2	Méthodes chimiques ou indirectes	35
III.1.5.	Techniques de traitement des sols	36
III.1.5.1.	Le choix de la technique de dépollution	37
III.1.5.2.	Techniques de décontamination des sols	38
III.1.5.2.1	Les traitements et méthodes physico-chimiques	38
III.1.5.2.1.1	Stabilisation physico-chimique	38
III.1.5.2.1.2	Oxydation chimique	38
III.1.5.2.1.3	Réduction chimique in situ	38
III.1.5.2.1.4	Lavage de terres	39
III.1.5.2.1.5	Confinement	39
III.1.5.2.1.6	Venting	39
III.1.5.2.2	Les traitements thermiques	39
III.1.5.2.2.1	Désorption thermique	39
III.1.5.2.3	Les traitements biologiques	40
III.1.5.2.3.1	Bioventing	40
III.1.5.2.3.2	Phytoremédiation	40
Chapitre IV : Technique de l'électrocinétique		
IV.1	Introduction	42
IV.2.	Mécanismes de transport des polluants	44
IV.2.1	Convection	45
IV.2.1.1	Gradient hydraulique	45

IV.2.1.2	Electro-osmose	47
IV.2.1.2.1	Théorie de Helmholtz-Smoluchovvski	47
IV. 2.1.2.2	Théorie dérivées de la Théorie de Donnan	48
IV.2.2.	Diffusion	51
IV.2.3	Electromigration	52
IV.2.4	Electrophorèse	56
IV.2.5	Contribution relative des différents mécanismes de transport	56
IV.2. 1	Réactions à l'anode	58
IV2.2	Réactions à la cathode	59
IV.3	Influence du traitement électrochimique	61
IV.4	Performances	61
IV.4.1	Avantages	62
IV.4.2	Inconvénients	62
Chapitre V : Partie expérimentale		
V.1	Description de la procédure expérimentale	63
V.1.1	Produits utilisés	63
a)	Les produits chimiques	63
b)	Les sols	63
V.1.2.	Préparation des solutions et des sols	63
a)	Solution de Nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$	64
b)	Solution de l'Acide citrique	64
c)	Solution de l'EDTA	64
d)	Préparation des échantillons des sols	64
e)	Limite de liquidité	64
V.1.3	Description de l'expérience de l'électrocinétique	67
a)	Description du montage	67
b)	Les paramètres mesurés au cours de l'électrocinétique	68
b.1)	La mesure et le control du pH dans les deux réservoirs anodique et cathodique :	68
b.2)	Mesure de la variation du potentiel et de l'intensité électrique lors de l'électrocinétique	69
b.3)	Flux électroosmotique	70
c)	Paramètres du sol mesurés à la fin du traitement électrocinétique	71
c.1)	pH du sol	71
c.2)	La conductivité électrique du sol	71
c.3)	Détermination de la concentration du plomb dans le sol	72
c.4)	Quantité d'eau dans l'échantillon	72
V.2	Dépollution des sols par électrocinétique	72
V.2.1	Kaolinite	72
V.2.1.1	Présentation des résultats et interprétation	73

V.2.1.1.1	pH anodique et cathodique	73
V.2.1.1.2	pH du Sol	74
V.2.1.1.3	Evolution Intensité et potentiel	77
V.2.1.1.3.1	Evolution du courant	77
V.2.1.1.3.2	Evolution du potentiel	78
V.2.1.1.4.	Volume électro-osmotique	80
V.2.1.1.5	Conductivité du sol	82
V.2.1.1.6	Rapport de quantité d'eau finale/initiale	87
V.2.1.1.7	Rapport concentration du plomb finale/initiale	88
V.2.1.1.8	Efficacité de l'extraction du plomb	93
V.2.1.2	Conclusion	94
V.2.2	Kaolinite +40% CaCO ₃ + solution de plomb 0.1 M	95
V.2.2.1	Présentation des résultats et interprétation	96
V.2.2.1.1	pH anodique et cathodique	96
V.2.2.1.2	pH du sol	97
V.2.2.1.3	Evolution de l'intensité et du potentiel	100
V.2.2.1.4	Volume électro-osmotique	102
V.2.2.1.5	Conductivité	104
V.2.2.1.6	Quantité d'eau	106
V.2.2.1.7	Rapport concentration du plomb finale/initiale	107
V.2.2.1.7	Efficacité de l'extraction du plomb	110
V.2.2.2	Conclusion	111
V.2.3	Kaolinite + 0.1 M NaCl + solution de plomb 0.1 M	111
V.2.3.1	Présentation des résultats et interprétation	112
V.2.3.1.1	pH anodique et cathodique	112
V.2.3.1.2	pH du Sol	112
V.2.3.1.3	Evolution de l'intensité et du potentiel	114
V.2.3.1.4	Volume électro-osmotique	115
V.2.3.1.5	Conductivité électrique	117
V.2.3.1.6	Rapport quantité d'eau finale/initiale	118
V.2.3.1.7	Rapport concentration du plomb finale/initiale	119
V.2.3.1.8	Efficacité de l'extraction du plomb	120
V.3.2	Conclusion	121
Chapitre VI: Modélisation et évaluation économique		
VI.1	Modélisation de la migration des cations et anions	122
VI.1.1	Mécanisme de transport	122
VI.1.1.1	Kaolinite + solution de plomb 0.1 M	127
VI.1.1.2	Kaolinite + 40% CaCO ₃ + solution de plomb 0.1 M	128
VI.1.1.3	Kaolinite + NaCl + solution de plomb 0.1 M	130
VI.2	Calcul des coefficients de diffusion	130
VI.2.1	Coefficient de diffusion du sol kaolinite + solution de plomb 0.1 M	131
VI.2.2	Coefficient de diffusion du sol kaolinite + CaCO ₃ + solution de plomb 0.1 M	133
VI.2.3	Coefficient de diffusion du sol kaolinite + NaCl + solution de plomb	135

	0.1 M	
VI.3	Evaluation Economique	135
	CONCLUSION	140

Liste des figures

Figure I.1	Localisation des ETM dans les sols (JUSTE, 1995).	11
Figure II.1	Unités structurales des argiles : I- feuillet tétraédrique, II- feuillet octaédrique (a- structure unitaire, b- structure de la couche).	14
Figure II.2	Modèle de la double couche de STERN—GOUY : Distribution de charge en fonction de la distance (SHANG et al.1994).	18
Figure II.3	Distribution du potentiel en fonction de la distance (SHANG et al.1994).	19
Figure II.4	Structure minéralogiques du kaolin.	21
Figure III.1	Evolution des polluants minéraux entre le sol et les plantes.	23
Figure III.2	Diagramme pH/Eh du système plomb-eau à 25°C (d'après BRGM, 2004)	30
Figure III.3	Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH (d'après BRGM).	31
Figure IV.1	Principe d'électrocinétique.	43
Figure IV.2	Double couche et comparaison d'un écoulement électro-osmotique un	47

écoulement hydraulique (CASAGRANDE, 1952).

Figure IV.3	Evolution du flux électro-osmotique en fonction de la concentration ionique dans l'électrolyte externe, influence du taux d'humidité et la capacité d'échange de l'argile (a) prédictions, (b) résultats expérimentaux pour le kaolin (GRAY et MITCHELL, 1967).	50
Figure IV.4	Migration d'un H ⁺ (BOCKRIS, 1974).	54
Figure IV.5	Vitesse relative générée par migration électrique efficace par rapport à l'électro-osmose (CLARKE et coll., 1995).	58
Figure IV.6	Réaction d'électrolyse de l'eau et gradient de pH.	61
Figure V.1.1	Coupelle de casagrande.	65
Figure V.1.2	Les limites d'Atterberg.	65
Figure V.1.3	Les limites de liquidité de la Kaolinite.	66
Figure V.1.4	Les limites de liquidité de la Kaolinite + CaCO ₃ .	66
Figure V.1.5	Description du montage.	68
Figure V.1.6	Répartition de l'échantillon.	71
Figure V.2.1	Evolution des pH anodique et cathodique durant l'électrocinétique pour	73

les tests 1 et 2.

Figure V.2.2	Evolution du pH du sol durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2.	74
Figure V.2.3	Evolution de l'intensité et du potentiel durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2.	79
Figure V.2.4	Evolution du volume électro-osmotique durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2.	80
Figure V.5	Evolution de la conductivité durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2.	85
Figure V.2.6	Evolution du rapport de la quantité d'eau/ final/initial pour les tests 1 et 2.	87
Figure V.2.7	Evolution du rapport de concentration du plomb/ final/initial pour les tests 1 et 2.	89
Figure V.2.8	Evolution de l'efficacité d'extraction du plomb pour les tests 1 et 2.	94
Figure V.2.9	Evolution du pH des deux réservoirs anodique et cathodique.	96
Figure V.2.10	Diagramme de prédominance des espèces CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} .	97
Figure V.2.11	Evolution du pH du sol durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2.	98
Figure V.2.12	Evolution de l'intensité et du potentiel durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2.	101

tests 1 et 2.

Figure V.2.13	Evolution du volume électro-osmotique pour les tests 1 et 2.	102
Figure V.2.14	Evolution de la conductivité pour les tests 1 et 2.	105
Figure V.2.15	Evolution de la quantité d'eau pour les tests 1 et 2.	107
Figure V.2.16	Evolution de la concentration plomb (finale/initiale) pour les tests 1 et 2.	108
Figure V.2.17	Evolution de l'extraction du plomb pour les tests 1 et 2.	110
Figure V.2.18	Evolution des pH anodique et cathodique.	112
Figure V.2.19	Evolution du pH du sol.	112
Figure V.2.20	Evolution de l'intensité et du voltage.	114
Figure V.2.21	Evolution du volume électro-osmotique.	116
Figure V.2.22	Evolution de la conductivité électrique en fonction du temps.	117
Figure V.2.23	Rapport de la quantité d'eau en fonction du temps.	119
Figure V.2.24	Rapport de la concentration du plomb final/initial.	119

Figure V.2.25	Efficacité de l'extraction du plomb en fonction du temps.	121
Figure VI.1	Transport du plomb pendant le traitement électrocinétique selon (Acar et al. 1997).	126
Figure VI.2 :	Transport du plomb pendant le traitement électrocinétique à travers la kaolinite + solution de plomb 0.1 M.	128
Figure VI.3	Transport du plomb pendant le traitement électrocinétique à travers la kaolinite + 40% CaCO ₃ .	129
Figure VI.4	Transport du plomb pendant le traitement électrocinétique à travers la kaolinite + 0.1 M NaCl + solution de plomb 0.1 M.	130
Figure VI.5	Coefficient de diffusion du plomb pendant le traitement électrocinétique du sol : kaolinite + solution de plomb 0.1 M.	132
Figure VI.6	Coefficient de diffusion du plomb pendant le traitement électrocinétique du sol : kaolinite + 40% CaCO ₃ + solution de plomb 0.1 M.	134
Figure VI.7	Coefficient de diffusion du plomb pendant le traitement électrocinétique du sol : kaolinite + +0.1 M NaCl + solution de plomb 0.1 M.	135
Figure VI.8	Energie consommée pour la kaolinite + solution de plomb 0.1 M.	136
Figure VI.9	Energie consommée pour la kaolinite + 40% CaCO ₃ + solution de plomb	137

0.1 M.

Figure VI.10 Energie consommée pour la kaolinite + 0.1 M NaCl + solution de plomb 137
0.1 M.

Liste des tableaux

Tableau I.1	Gamme de concentration élémentaire (% massique) pour des SH extraites des sols (d'après STEELINK, 1985).	10
Table III. 1	Techniques de décontamination et de confinement des sols.	42
Tableau IV.1	Les coefficients des différents mécanismes.	57
Tableau V.2.1	Valeurs globales du coefficient électro-osmotique de perméabilité (k_e) et du flux électro-osmotique (Q_e) pour la kaolinite.	82
Tableau V.2.2	Evolution du coefficient électro-osmotique de perméabilité (k_e) et du flux électro-osmotique (Q_e) en fonction du temps pour la kaolinite.	82
Table V.2.3	Valeurs globales du coefficient électro-osmotique de perméabilité (k_e) et du flux électro-osmotique (Q_e) pour le mélange kaolinite 40% CaCO_3 .	102
Table V.2.4	Evolution du coefficient électro-osmotique de perméabilité (k_e) et du flux électro-osmotique (Q_e) en fonction du temps pour le mélange kaolinite 40% CaCO_3 .	103
Table V.2.5	Valeurs des coefficients électro-osmotiques de perméabilité (k_e) et du flux Electro-osmotique (Q_e) en fonction du temps pour la kaolinite + 0.1 M NaCl.	117
Tableau VI.1	Coefficients de diffusion effectifs, mobilités effectives, et vitesses de migration des anions et cations.	124
Tableau VI.2	Coefficients de diffusion effectif, mobilités effectives, et vitesses de migration des anions et cations.	125
Tableau VI.3	Evaluation économique du système	139

Introduction Générale



Les sols, avec l'eau et l'air forment un des supports primordiaux à la vie sur la terre. Ils constituent, en quelque sorte, une des bases de la chaîne trophique dont nous sommes tous dépendants. Leur contamination par des métaux lourds est, en général, une menace insidieuse à notre société contemporaine.

L'industrialisation de la wilaya d'Oran à la fois sauvage et hâtive est l'un des principaux facteurs ayant amplement contribué à la pollution. Le dernier recensement réalisé par la direction de l'environnement en 2014 révèle que plus de 200 usines, dont près de la moitié est implantée dans la zone industrielle d'Es Senia.

Il est clair que la politique de l'environnement et les normes devant accompagner la protection du cadre de vie ne sont pas du tout respectées. A savoir que les déchets industriels hautement toxiques sont déversés droit dans des endroits non spécifiques. Ce même recensement indique que le déversement des eaux industrielles dans le réseau d'assainissement est effectué en l'absence des autorisations d'exploitation. Plus grave encore, les produits hautement toxiques, comme les huiles industrielles, produits chimiques et les acides de batterie, sont déversés sans aucun traitement. Il semblerait que les promoteurs de l'industrialisation accélérée de la deuxième ville du pays n'ont pas pris en compte le facteur environnement. C'est du moins ce qui se profile tout compte fait étant donné que plusieurs dizaines d'unités industrielles sont dénuées des moyens pratiques leur permettant la prise en charge des déchets toxiques qu'elles produisent.

Les déchets sont soit jetés dans la nature soit acheminés vers les décharges publiques destinées aux rejets ménagers et non pas aux rejets industriels. En plus, la wilaya d'Oran connaît ces derniers temps la prolifération inquiétante des stations de lavage et des usines de

détergents installées en plein milieu du tissu urbain. Plusieurs de ces stations exercent en violation totale des textes régissant la nécessité de la protection de l'environnement où des produits nocifs sont déversés dans le réseau d'assainissement et les eaux de la Sebka.

Les préoccupations liées à l'état des sols et leur impact potentiel sur la santé se sont renforcés ces dernières dizaines d'années en relation avec les nombreux arrêts d'exploitations et l'accroissement de la demande foncière. La découverte de pollutions oubliées, a nécessité de développer des réponses adaptées à ces enjeux qui sont au croisement des préoccupations de santé publique, de protection de l'environnement et d'utilisation durable de l'espace.

Plusieurs technologies de dépollution sont disponibles pour le traitement des sols contaminés tels que la désorption thermique, l'excavation, la solidification et l'électrocinétique. En effet, le traitement électrocinétique est une des méthodes les plus prometteuses et efficace pour éliminer les métaux et les polluants organiques ; il s'agit d'un processus in-situ qui se base principalement sur l'application d'un champ électrique et qui permet d'extraire les métaux et les contaminants inorganiques des sols ou des boues industrielles. Cette méthode utilise la réponse des particules chargées à la tension appliquée sur le sol pour déplacer les polluants. Le principal avantage de cette technique réside dans sa possibilité d'application directe sur le terrain. Les études relatives au traitement électrocinétique montrent que les principaux mécanismes à l'origine de la migration des contaminants sont l'électro-osmose et l'électro-migration.

L'électro-osmose est le mouvement du fluide de pore qui contient des espèces ioniques et non-ioniques, qui se dirige de l'anode vers la cathode. Elle est plus efficace pour éliminer les contaminants sous forme cationique que sous la forme anionique. Le flux électro-osmotique se déplace à travers le sol et désorbe les contaminants dans le liquide des pores. Cependant, l'électro-migration est le mouvement de l'espèce ionique présente dans la solution des pores, y compris les ions H^+ et OH^- produits par l'électrolyse de l'eau, vers l'électrode opposée.

Pour les contaminants inorganiques tels que les métaux lourds, l'électro-migration domine lors du transport d'espèces ioniques à des concentrations élevées, tandis que l'électro-osmose est plus efficace à de faibles concentrations.

De nombreuses réactions électrochimiques et interactions de contaminants interviennent lors du traitement du sol, tels que l'électrolyse, la sorption/désorption des contaminants, l'acidification du sol par le transport de l'ion hydrogène et la précipitation des métaux lourds, se produisent simultanément.

En Algérie, le traitement électrocinétique n'a suscité que peu d'intérêt d'où le nombre réduit de travaux qui lui sont consacrés tels que :

- 1) Electrocinétique des nitrates et phosphates dans l'argile (Hazourli, 2010) : Les nitrates et phosphates sont des éléments chimiques nécessaires à la croissance des végétaux, mais leur excès dans le sol peut contaminer les sources d'alimentation en eau et par conséquent peut affecter la santé humaine. C'est la raison pour laquelle, on fait appel à l'électrocinétique l'excès de nitrate et phosphate dans les sols.
- 2) Décontamination électrocinétique d'une boue d'eau potable contenant de l'aluminium (Cherifi, 2013) : La boue d'eau potable contient une forte teneur en aluminium produite après un traitement de clarification d'une eau de surface utilisant le sulfate d'alumine comme coagulant (Al^{3+}). Etant très toxique, l'aluminium dans une boue destinée pour l'agriculture, limite la fertilité d'un sol acide et par conséquent le développement des plantes.

L'objectif de cette étude est de vérifier la possibilité d'application de la méthode électrocinétique afin de traiter trois (03) types de sols pollués par le plomb (dépollution) à savoir la kaolinite, (kaolinite +40% $CaCO_3$) et (kaolinite +0.1M NaCl).

L'étude est axée sur l'utilisation de deux produits différents (solutions) au niveau du réservoir anodique afin de faire une collecte d'information sur le mécanisme de transport du plomb, sous sa forme ionique ou complexe. Ces deux différentes solutions utilisées au niveau du réservoir anodique nous permettront d'identifier le mécanisme principal du transport du plomb pendant le traitement électrocinétique.

L'influence de différents paramètres sur le traitement électrocinétique tels que le pH, la conductivité et la concentration seront étudiée pour les trois sols utilisés.

Cette thèse est répartie principalement en trois volets. Le premier volet 'La théorie ' contient quatre chapitres, où des généralités sur les sols, les argiles, la pollution et le mécanisme de transport des différents polluants dans le sol sont représentés respectivement

au niveau des chapitres I, II et III. Le chapitre quatre s'intéresse à la technique électrocinétique et comprend une brève revue de la littérature sur la décontamination électrocinétique des sols pollués par les métaux lourds.

Le deuxième volet 'Expérimental' décrit la méthodologie adoptée, à savoir les trois types de sols utilisés, la description détaillée du montage pour parvenir à l'objectif recherché par cette étude ainsi que les résultats obtenus.

Le troisième volet 'Modélisation et évaluation économique' objet du Chapitre six, illustre les résultats obtenus par la modélisation et l'évaluation économique du traitement réalisés pour les trois types des sols étudiés ainsi que l'énergie consommée pendant ce traitement. Enfin, une conclusion générale synthétise les résultats obtenus à l'issue de cette étude.

Chapitre I : Généralités sur les sols

I.1. Définition

Le sol est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes. En raison de sa position d'interface dans l'environnement, il joue un rôle déterminant dans le devenir des polluants, notamment en ce qui concerne la qualité des eaux. En fait, le ruissellement, l'érosion, l'infiltration etc., peuvent entraîner les polluants dans les eaux superficielles et souterraines et altérer leur qualité.

I.2. Constituants du sol

Le sol est un milieu poreux où se déroulent de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques ; c'est un système multi composant ouvert formé par trois phases : solide, liquide et gazeuse. Comme tout système ouvert, il subit plusieurs échanges de matière et d'énergie avec l'atmosphère, la biosphère et l'hydrosphère. Les sols sont également considérés comme des milieux chimiquement réactifs où toutes les phases sont en équilibre.

I.2.1 Phase gazeuse

La phase gazeuse du sol est constituée par les mêmes éléments que l'air atmosphérique, mais à cause de l'activité biologique, les teneurs de chaque composant peuvent changer considérablement. Sa composition dépend elle-même de sa profondeur.

A la surface, l'oxygène et le dioxyde de carbone jouent un rôle important. Alors que le dioxyde de carbone influe significativement sur l'acidité du sol ainsi que sur la chimie des carbonates. L'oxygène assure les conditions aérobies qui agissent sur la mobilité des polluants dans le sol.

Dans les profondeurs plus importantes, où le taux d'oxygène est très faible (conditions anaérobies), les micro-organismes produisent les gaz comme NO, N₂O, NH₃,

CH₄ et H₂S (Sposito, 1989). Ces gaz existent dans les sols, soit à l'état libre, soit dissous dans la solution des sols.

I.2.2 Phase liquide

La phase liquide du sol est principalement constituée par l'eau, dans laquelle sont présents les ions minéraux et des molécules organiques, et qui varie dans sa composition et sa mobilité. Sa composition dépend essentiellement du milieu géologique avec lequel elle est en contact, mais également de la composition de l'eau de pluie et de l'eau de surface. La minéralisation des roches est plus effective en présence de dioxyde de carbone ou d'acides minéraux. Cela permet, par exemple, la transformation des carbonates qui sont peu solubles en bicarbonates très solubles. Dans ce cas, l'eau s'enrichit de plusieurs cations comme Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ et anions HCO₃⁻, NO₃²⁻. Si elle est en contact avec la pyrite (FeS₂), elle pourra s'oxyder chimiquement ou biochimiquement en formant des concentrations en solution importantes en fer et en sulfate. Au cours du temps, tous les composants présents dans l'eau du sol peuvent subir des modifications qui sont le résultat des différentes réactions comme des échanges ioniques, des oxydations et des réductions chimiques ou biochimiques.

Du point de vue de la réactivité chimique et biologique, le pH de l'eau du sol est une des principales propriétés. Il détermine l'acidité ou la basicité du sol. Chamayou & Legros (1989) ont souligné que la valeur de pH est fondamentalement fournie par l'équilibre des carbonates et varie le plus souvent entre 5,5 et 7,5.

I.2.3 Phase solide

La phase solide représente entre un demi et deux tiers du volume du sol. En général, 90 % du solide est formé par des composants inorganiques, à l'exception des sols riches en tourbes qui contiennent plus de 50 % de matière organique.

Les deux principaux éléments composant les sols sont : l'oxygène et la silice. Du point de vue minéralogique les constituants solides du sol peuvent être classés en deux groupes les minéraux primaires et les minéraux secondaires. Les minéraux primaires sont les silicates qui apparaissent dans les sols par désintégration physique des roches, en site comme constituants prédominants les minéraux sableux.

Les minéraux secondaires sont le résultat de l'altération des silicates primaires, tels que les minéraux argileux, les oxydes et hydroxydes et les carbonates (Sposito, 1989).

La fraction organique comprend les organismes vivants divers (racines, micro-populations, faune du sol) et des résidus organiques à différents stades de leur dégradation

(fragment du tissu, de résidus organiques de poids moléculaires élevés) (Duchaufour, 1965).

I.2.3.1 Minéraux sableux

Les minéraux de silice sont les composés inorganiques les plus abondants dans les milieux naturels. Ils se basent sur l'anion silicate qui a une structure tétraédrique. Les principaux représentants de ces minéraux sont le quartz et le feldspath qui font partie de la fraction la plus grossière où la taille des particules varie de 50 et 2000 μm .

D'après Sposito (1989), dans les sols, les sables constituent le plus souvent un support inerte, contenant une réserve minérale non utilisable par les plantes de façon immédiate.

I.2.3.2 Minéraux argileux

Les minéraux argileux résultent de l'altération et de la dégradation des roches. L'altération peut être physique, sous l'effet de variations de température, ou encore chimique au contact de l'eau. L'altération chimique conduit à une dégradation en particules de moins de 2 μm de diamètre (Chamley, 1989). En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents :

- En climat froid, l'altération est faible : les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite) ; ils proviennent de la roche d'origine.
- En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée ; la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné.
- En climat tempéré, humide, l'altération est modérée ; il apparaît des interstratifiés, des illites et chlorites dégradés, de la vermiculite.

Les argiles sont classées en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (0,7 ou 1 ou 1,4 nm), qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al, Ni, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Na, K, ...).

Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des dimensions macroscopiques variables de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation) ou s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures). Les argiles seront détaillées dans un chapitre spécifique.

I.2.3.3 Oxydes et oxyhydroxydes

Les oxydes et les hydroxydes de fer (goethite : FeOOH), de manganèse (manganite : MnOOH) et d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), sont les plus couramment rencontrés dans les sols. Selon Soulier (1995), ce sont des minéraux de petite taille, finement dispersés, qui ont tendance à recouvrir d'autres particules de plus grande taille, comme le quartz. De la même manière, comme les argiles, les oxydes et oxyhydroxydes possèdent de grandes surfaces spécifiques variant de 10 à 100 m^2/g (Tardy, 1973).

L'unité de base des oxydes ou des oxyhydroxydes est un octaèdre $\text{Fe}(\text{O})_6$ ou $\text{Fe}(\text{O})_3(\text{OH})_3$ (Robert, 1996). Ces octaèdres s'assemblent de différentes manières selon les structures. En milieu aqueux, la surface des oxydes peut former des complexes avec l'eau. Ainsi, de la même manière que les argiles, la charge de la surface hydrolysée des oxydes et des oxyhydroxydes dépend du pH. Les sites OH^- réagissent selon le domaine du pH, comme des acides ou des bases faibles. Ils peuvent également jouer le rôle de ligands vis-à-vis d'un ion métallique. Le mécanisme de fixation est analogue à une réaction de complexation, avec échange de protons (Subramaniam et al., 2003). La fixation ne s'applique pas seulement à des ions libres, mais également à des formes complexées organiques ou inorganiques. Si la quantité de métal adsorbée augmente avec le pH, on considère l'association Surface - Métal - Ligand. Au contraire, si la quantité de métal adsorbée diminue avec le pH, le type d'adsorption est Surface - Ligand - Métal (Stumm & Morgan, 1996). La Figure 1 illustre la fixation de plusieurs ions métalliques sur un oxyhydroxyde de fer.

I.2.3.4 Carbonates

Les minéraux carbonatés présents dans les sols sont la calcite (CaCO_3), la magnésite (MgCO_3), la dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), le carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et la sidérite (FeCO_3). La calcite et la dolomite apparaissent comme des minéraux primaires ainsi que des minéraux secondaires. La calcite primaire est le produit de la désagrégation des silicates contenant du calcium, comme les pyroxènes ou amphiboles. La calcite minérale secondaire, est le résultat de la précipitation de la solution du sol souvent enrichie en magnésium, on parle de magnésium calcite ($\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y\text{CO}_3$).

La formation du carbone dissous est possible par dissolution de CO_2 dans l'eau ou par dissolution de la calcite par les ions de H^+ (Stumm & Morgan, 1996).

La présence de carbonates et de dioxyde de carbone dans le sol joue un rôle primordial, leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH. De plus, une teneur élevée

en carbonate rend le sol alcalin favorisant ainsi l'ensemble des modes de fixation des métaux. Lors de la fixation des métaux, le mécanisme mis en jeu n'est pas une adsorption de surface, mais l'incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates (Plassard, 1999). Ce phénomène de co-précipitation est mis en évidence en comparant l'affinité de l'ion Zn^{2+} pour le carbonate de calcium et le carbonate de magnésium. La fixation de l'ion Zn^{2+} est favorisée par un meilleur ajustement spatial dans la maille du carbonate de magnésium. Parmi les exemples des espèces co-précipités, on cite l'hydrozincite $[Zn_5(OH)_6(CO_3)_2]$, la malachite $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ ou l'azurite $[Cu_3(OH)_2(CO_3)_2]$ (Sposito, 1989).

I.2.3.5 Matière organique

La fraction organique du sol comprend tous les composés organiques simples ou complexes, isolés ou bien associés entre eux dans des ensembles vivants ou non vivants. D'après (Stevenson, 1994), ils peuvent être classifiés en quatre catégories : les organismes vivants constituant la biomasse ; les organismes morts en voie de dégradation ; les composés organiques des chaînes réactionnelles de la minéralisation et les substances humiques. L'intérêt a été accordé uniquement à la fraction non vivante de la matière organique du sol : les substances humiques.

Le tableau I.1 montre que les substances humiques (SH) sont des polymères naturels très complexes constitués essentiellement de carbone et d'oxygène, elles sont générées par la décomposition de la matière végétale. Ce processus de décomposition dépend de l'activité biologique générale du milieu, liée surtout au pH, et des conditions relatives d'aérobie ou d'anaérobie.

En milieu biologiquement actif, la minéralisation de la matière organique fraîche est rapide. L'ordre d'apparition des SH est la suivante : humine, acides humiques (AH) et acides fulviques (AF).

- Cette classification est faite par rapport aux méthodes d'extraction utilisées : les AH et AF sont des polymères jeunes extraits en milieu NaOH 0,1 M. Les AH sont définis par la fraction précipitée à pH = 1 (Sposito, 1989).
- Les AF sont plus solubles parce qu'ils contiennent plus de groupes $-COOH$ et $-OH$ et restent en solution à pH = 1 (Stevenson, 1994).
- Les SH sont très hétérogènes, c'est pourquoi il est difficile de définir une formule chimique générique. La composition élémentaire, en pourcentage massique, généralement trouvée, est présentée dans le tableau ci-dessous

Tableau I.1 : Gamme de concentration élémentaire (% massique) pour des SH extraites des sols (Steelink, 1985)

Elément	Acide humique	Acide fulvique
C	53,8 - 58,7	40,7 - 50,6
O	32,8 - 38,2	39,7 - 49,8
H	3,2 - 6,2	3,8 - 7
N	0,8 - 4,3	0,9 - 3,3
S	0,1 - 1,5	0,1 - 3,6

La matière organique des sols se caractérise par une grande masse molaire (Steelink, 1985); elle est comprise entre 500 et 5000 g.mol⁻¹ pour les AH et entre 10 000 et 1 000 000 g.mol⁻¹ pour les AF. Elle est aussi caractérisée par une grande surface spécifique, son pouvoir gonflant permettant la pénétration de l'eau et la diffusion de molécules de petite taille pouvant ainsi interagir avec les substances humiques.

De nombreux groupes fonctionnels dans les AH et AF sont à l'origine des propriétés acides et des interactions multiples, lors du titrage acido – basique. Les AH et AF se comportent comme un mélange d'acides faibles avec différents pK (Stevensen, 1994). Les ions métalliques peuvent être complexés par divers ligands en fonction de leurs affinités réciproques. Cela peut être aperçu comme un processus d'échange ionique avec le proton. Dans les sols, 25 % à 95 % de la capacité d'échange cationique est fournie par la matière organique (Sparks, 1995).

I.2.3.6 Eléments Traces Métalliques (ETM)

Les éléments traces métalliques (ETM) présents dans les sols peuvent être classés dans deux groupes : les fonds géochimiques et les apports anthropiques.

Naturellement, le sol contient des ETM issus de la roche mère ou des apports sédimentaires. Les sols formés sur des sables quartzeux contiennent des quantités d'ETM extrêmement faibles, alors que ceux formés sur des sédiments calcaires ou marneux, ou des schistes, ont des concentrations d'ETM plus importantes (Sposito, 1989).

La quantité d'ETM issue des apports anthropiques est également très importante. D'après (Robert & Juste, 1999), la principale source d'ETM dans les zones urbaines provient de l'activité industrielle et la circulation de différents moyens de transport. Les

principales sources industrielles d'émissions atmosphériques de micropolluants métalliques sont les usines d'incinération, les hauts fourneaux, la combustion du charbon et du pétrole.

L'utilisation de matières fertilisantes et de pesticides contribuent de manière importante à la contamination des sols agricoles ainsi que l'épandage des déchets et des boues.

Certains éléments métalliques, comme le cuivre, le zinc, le fer et le sélénium, sont indispensables pour les organismes (Matthiessen et al., 2002). Ces oligo-éléments ont une fonction biologique bien reconnue pour des quantités minimales mais avec l'augmentation de leur concentration, ils deviennent toxiques. D'autres éléments ne sont pas nécessaires pour les organismes et ils peuvent produire des effets toxiques, même à très faible concentration, comme le plomb, le mercure et le cadmium.

Selon la figure I.1, les éléments traces métalliques sont présents dans les sols sous différents états : phase solide et phase liquide. La quantité existante dans la solution du sol, représente normalement un infime pourcentage de sa totalité (Juste, 1980). Les métaux se concentrent donc dans la phase solide du sol où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales.

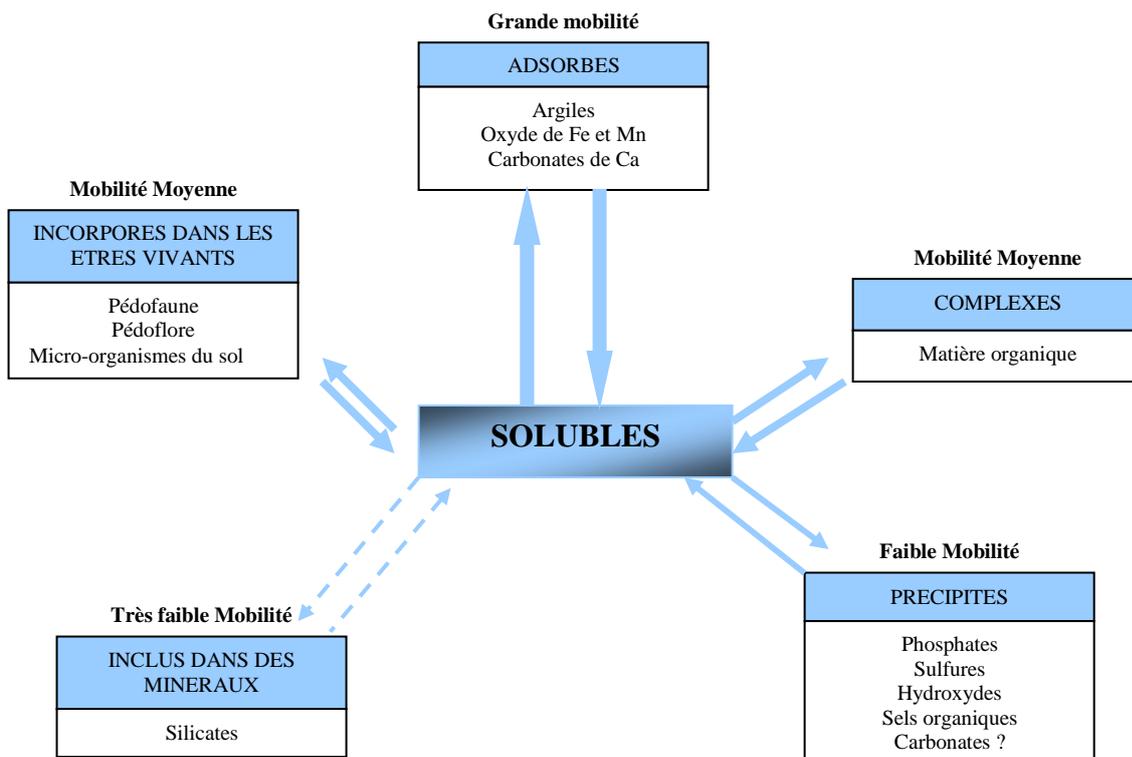


Figure I.1: Localisation des ETM dans les sols (Juste, 1995)

Selon Sposito (1989), la concentration en ETM dans le sol, varie avec la profondeur. En raison de leur très forte liaison avec les différentes phases solides, les ETM issus d'apports extérieurs vont s'accumuler en surface du sol; leur concentration va donc décroître avec la profondeur. Au contraire, dans le cas de sols formés à partir de roches mères, particulièrement riches en éléments métalliques, la teneur en ETM s'accroît avec la profondeur.

Chapitre II : Les Argiles

II.1. Caractéristiques des argiles

II.1.1. Compositions minéralogiques

Le terme argile a deux significations différentes: on l'utilise pour décrire une granulométrie et pour caractériser un type de roche. Dans le premier cas, ce terme définit des particules d'une taille inférieure à 2 μm . Dans le deuxième cas, il désigne les minéraux composés de silicates d'aluminium, de magnésium et de fer hydratés. La composition minéralogique des argiles est celle de silicate d'alumine hydraté ou lamellaire (phyllosilicates). La figure II.1 montre que les minéraux argileux sont formés d'un empilement de feuillets qui sont constitués de l'association de deux unités structurales de base (Mitchell, 1993).

a) Un feuillet tétraédrique de silice (SiO_4)

Il consiste en une combinaison d'unités tétraédriques de silice composées de quatre atomes d'oxygène aux sommets entourant un atome unique de silicium

b) Un feuillet octaédrique d'alumine ou de magnésie ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_2(\text{OH})_6$)

Un atome central d'aluminium ou de magnésium est coordonné aux hydroxyles et oxygènes des sommets; ces octaèdres se combinent pour former des couches planes appelées couches octaédriques.

Les atomes d'oxygène assurent la liaison entre les couches octaédriques et tétraédriques. Le feuillet élémentaire d'une argile est constitué par l'assemblage de deux (argiles à 7 \AA) ou trois de ces couches (argiles à 9.5 et 14 \AA). Le premier cas correspond à trois plans d'oxygène successifs, le deuxième à quatre et le dernier à six. La structure générale des minéraux argileux se compose de l'empilement de plans hexagonaux et compacts. Les couches tétraédriques correspondent à l'empilement d'un

plan compact et d'un plan hexagonal, alors qu'une couche octaédrique associe de deux plans compacts.

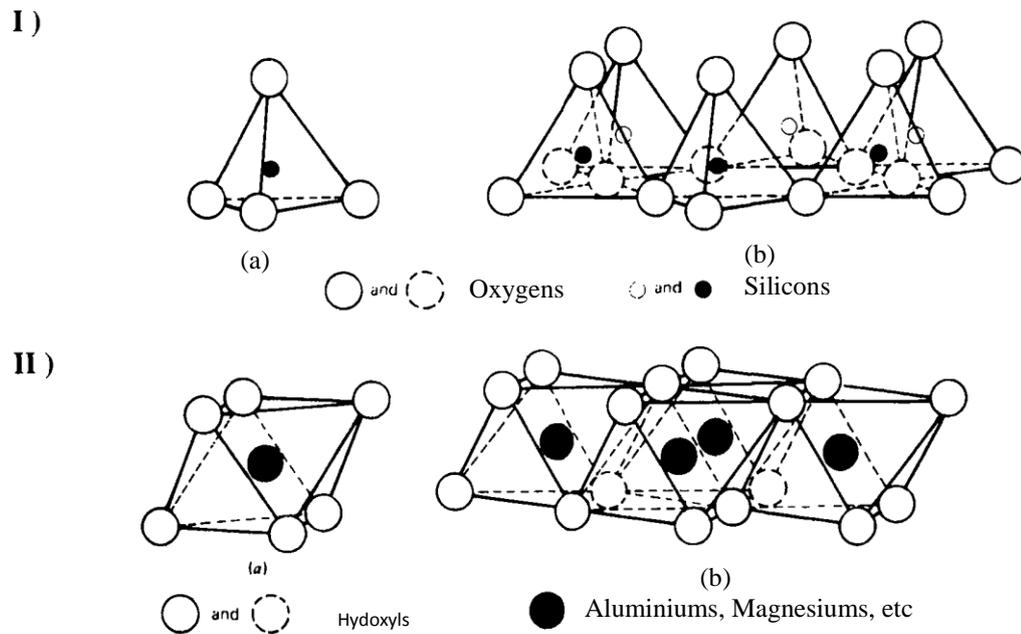


Figure II.1 : Unités structurales des argiles : I- feuillet tétraédrique, II- feuillet octaédrique : a- structure unitaire, b- structure de la couche

L'agencement de ces feuillets en couches, les liens entre ces couches, et la présence de différents cations sont la source des différents minéraux argileux. En terme de charge électrique, on considère qu'un tétraèdre qui possède un ion silicium ou un octaèdre avec un ion aluminium en son centre est électriquement neutres. Les principaux types d'argiles sont les kaolins, les smectites, les illites, les chlorites et les hormites.

II.1.2. Comportements de surface

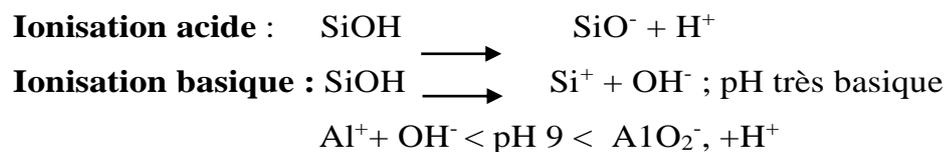
L'apparition de charges sur les argiles est due à trois processus principaux: les imperfections du réseau, l'ionisation de groupes chimiques présents à la surface et l'adsorption préférentielle de certains ions contenus dans la solution. Les imperfections du réseau se lient aux substitutions isomorphiques; elles se traduisent généralement par une charge négative globale du réseau.

Dans le cas des argiles, l'ionisation concerne les groupes hydroxyles, la charge obtenue dépend du degré d'ionisation et du pH. Les adsorptions se produisent sur des sites où les valences des atomes du réseau ne sont pas toujours compensées. Ce phénomène dépend de la

nature des ions dans la phase aqueuse susceptibles de s'adsorber, d'autre part, la rupture de chaînes structurales provoque des discontinuités du réseau cristallin. Les valences laissées libres par ces ruptures sont à l'origine des charges de bordure des particules.

Les substitutions isomorphiques sont un facteur important de la structure et du comportement des argiles qui lors de leur formation, certains ions métalliques entrant dans la constitution des couches peuvent être remplacés par d'autres ions ayant des dimensions équivalentes. Dans ce cas, il y a substitution analogue dans la mesure où la forme générale du feuillet est conservée. Les ions de substitution peuvent avoir une charge différente des ions échangeables. De ce fait le feuillet d'argile n'est plus électriquement neutre. Une charge négative globale de l'argile résulte de ces substitutions. L'échange a lieu en faveur d'ions de charges inférieures mais de mêmes volumes. La neutralité globale de l'argile est garantie par la présence de cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2}), trop gros pour être incorporés dans le feuillet mais présents à l'extérieur de ce dernier.

Le comportement d'une argile en fonction du pH est similaire à celui d'un ampholyte. Les charges variables de la surface proviennent d'ionisations du groupe silane (SiH_4). Les deux ionisations sont possibles en fonction du pH du milieu. Le caractère amphotère de l'aluminium explique quand à lui le comportement des arêtes de la particule (Mitchell, 1993).



Pour des pH acides, les arêtes sont à charge positive, par contre dans un environnement à pH plus basique, elles sont à charge négative. Soit pour des pH supérieurs à 9, la surface et les arêtes de la particule sont globalement négatives. Dans des milieux plus acides, la surface aura toujours une charge globale négative mais les arêtes seront à charge positive. Le signe de la charge globale de la particule dépend de son point isoélectrique, pour lequel la charge globale de la particule est nulle.

L'agréation entre les différentes particules est liée aux charges relatives des surfaces et des arêtes. Les charges apparentes des argiles sont à l'origine d'un phénomène physique. En effet, lorsqu'une argile est en présence d'une phase aqueuse, il y a

dissociation des ions échangeables et la micelle tend à se comporter comme un gros anion. Les ions dissociés ainsi formés se répartissent selon une double couche de manière à respecter l'électroneutralité du système. La répartition inégale des ions à l'interface particule-eau engendrée par cette double couche, crée entre les deux phases une différence de potentiel. Ce phénomène est à l'origine des propriétés électrochimiques des argiles.

II.1.3. Phénomènes d'adsorption et capacités d'échange d'ions

Il existe différents modèles pour décrire l'adsorption sur des surfaces minérales, tels que les modèles du double et triple couche. Les modèles de complexation de surface ainsi que les différents mécanismes intervenant dans les réactions de surface sont l'équilibre d'adsorption, les cinétiques de relaxation, les réactions d'oxydoréductions et les échanges d'ions (Sposito, 1984).

II.1.3.1. Adsorption des métaux lourds

Plusieurs tendances s'observent pour l'adsorption des métaux lourds sur les argiles. Elle varie soit en fonction du pH, soit en fonction de la charge de surface de la particule (Harter, 1983; Mac Bride & Blasiak, 1979; Naidu et al., 1994; Schindler & Turner, 1987). Aux pH élevés, la surface de l'argile est chargée négativement ce qui favorise l'adsorption d'espèces cationiques, tandis que pour des pH acides, l'adsorption diminue en raison des deux facteurs: la diminution de la charge négative de la surface de la particule et la compétition entre le cation et le proton.

La présence d'un électrolyte support influe également sur l'adsorption en introduisant des cations potentiellement échangeables (Naidu et al., 1994). Les surfaces ampholytiques SOH forment des complexes de sphère interne avec les métaux divalents. La complexation de surface a lieu pour des pH supérieurs à ceux de l'échange d'ions.

II.1.3.2. La capacité d'échange d'ions

Pour les argiles, la capacité d'échange représente la charge (sous forme d'ions attirés à la surface) nécessaire pour atteindre l'électro-neutralité. Elle s'exprime en milliéquivalents ions susceptibles d'être adsorbés par 100 grammes d'argile sèche. La capacité d'échange de l'argile est liée aux mécanismes de formation des charges et à l'adsorption des ions. Elle peut être soit cationique (CEC), soit anionique (AEC) selon la polarité de la particule. La CEC diminue en milieu acide, elle dépend du cation échangé et de son taux d'adsorption, selon la séquence suivante : Li^+ (peu adsorbé) < Na^+ < K^+ < Mg^{++} < Ca^{++} < Al^{+++} (très adsorbé). Il

ressort qu'en règle générale, les petits cations ont tendance à remplacer les gros cations. L'adsorption anionique est également possible pour des anions tels que le chlorure (Cl^-), le sulfate (SO_4^{2-}) ou le phosphate (PO_4^{3-}). La capacité d'échange qui en résulte est faible, elle se situe sur les arêtes des feuillets au niveau de la couche octaédrique d'alumine.

II.2. Propriétés électrocinétiques des argiles

II.2.1. Phénomène de double couche

Les interactions du système argile/eau- électrolyte peuvent être décrites par la chimie des colloïdes. L'argile (phase dispersée), grâce à sa petite taille présente un comportement colloïdal lors de son mélange avec l'eau (phase dispersante). La présence de l'argile dans la solution modifie son homogénéité. Dans une argile sèche, les cations adsorbés sont fortement retenus par les charges négatives des particules et les cations en excès ainsi que les anions présents sous forme de sels précipités. Lors de la mise en solution, les sels vont se dissocier. Les cations adsorbés induisent une concentration de surface élevée. Cette situation met en jeu deux phénomènes opposés : l'attraction électrostatique attire les ions à la surface et la diffusion favorise une distribution homogène de la concentration. La compétition entre ces deux forces opposées résulte en une distribution d'équilibre. La double couche diffuse comprend la charge de surface de la particule et la distribution de charges dans la phase adjacente. La concentration à la surface de la particule est élevée et elle décroît avec l'éloignement.

II.2.2. Théories de la double couche

La première description théorique de la distribution des ions adjacents à la surface de la particule est développée par Gouy (1910).

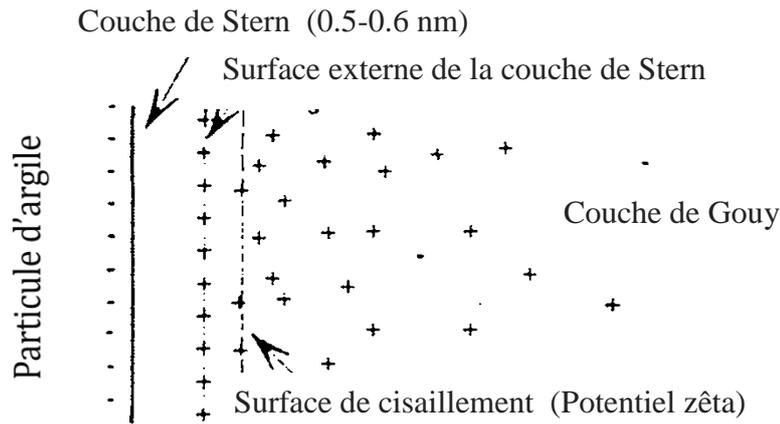


Figure II.2 : Modèle de la double couche de Gouy- Stern (1909-1924)

La théorie de la double couche communément acceptée dans les systèmes argile/eau-électrolyte correspond au modèle de Gouy - Stern. Ce modèle assume une charge négative de la surface de l'argile où la distribution des ions adjacents est représentée sur la figure II.2. La double couche se compose d'une couche interne ou couche de Stern, contenant des dipôles d'eau orientés à la surface, d'une couche de cations hydratés et d'une couche externe diffuse ou couche de Gouy, où les cations subissent un équilibre entre la force électrostatique et la diffusion.

Les deux couches correspondent à des comportements différents des molécules d'eau. Dans la couche de Stern, elles sont supposées « rigides » alors qu'elles sont « libres » dans la couche de Gouy. L'épaisseur de la couche de Stern est équivalente à un atome alors que celle de la double couche ou longueur de Debye ($1/\chi$), correspond à la distance de la surface pour laquelle l'excès de charge opposée à la surface est maximale (Atkins, 1990). Ce paramètre est une fonction de la concentration de l'électrolyte (C), de la permittivité (ϵ), des constantes de Faraday (F) et de gaz parfaits (R), de la température (T) et de la charge (z).

$$1/\chi = \left[\frac{\epsilon \cdot R \cdot T}{2 \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot C} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. II. 1}$$

II.2.3 Potentiel électrocinétique ou potentiel zêta

L'évolution du potentiel à la surface de la particule d'argile selon le modèle de Stern-Gouy est représentée sur la figure II.3 ; il décroît linéairement avec la distance dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au niveau du plan de cisaillement est celle du potentiel électrocinétique ou potentiel zêta « ξ ». Le plan de cisaillement correspondant à la limite théorique entre la couche mobile et la couche immobile, mesure la charge électrique superficielle, et correspond au travail nécessaire pour amener une unité de charge de la solution à la couche immobile de solution adjacente à la surface solide (Hunter, 1981). C'est un paramètre important intervenant dans la floculation des particules et leur comportement électrocinétique.

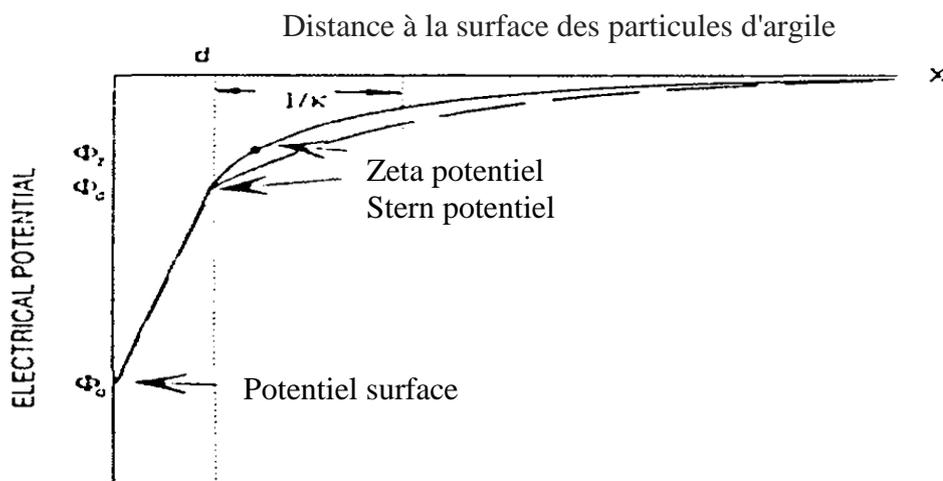


Figure II.3 : Distribution du potentiel en fonction de la distance (Shang et al.1994)

II.3. Kaolinite

Le nom de kaolinite se réfère strictement à la phase chimique $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Le kaolin est un dépôt naturel d'argile, ses utilisations industrielles sont nombreuses : le papier, les colles, les peintures et les principaux composés des céramiques. Cette argile est composée de 46.54% de SiO_2 , 39.6% de Al_2O_3 et 13.96% de H_2O .

La morphologie des cristaux est assez régulière, ils se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, parfois allongées en latte ou réduites à de simples losanges.

Les « plaquettes » de kaolinite ont une dimension latérale de 0.1 à 4 μm et une épaisseur de 0.05 à 2 μm . La kaolinite est un minéral dont on définit essentiellement la surface externe, les espaces interfoliaires étant inaccessibles (10 à 100 m^2/g) et la distance interfoliaire étant de 7.15 Å .

Le minerai de kaolinite comprend une centaine de feuillets difficilement dissociables. Les forces de cohésion présentes dans les kaolinites sont principalement de type électrostatiques, complétées par des forces d'interaction de type Van Der Waals et des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles d'une couche et les atomes d'oxygène de la couche adjacente. La liaison est assez forte pour empêcher tout phénomène de gonflement entre les couches.

La stabilité structurale de la kaolinite réduit les possibilités d'isomorphismes. Le réseau présente peu de substitutions; on peut envisager du fer (III) à la place de l'aluminium en couche octaédrique ou de l'aluminium à la place du silicium en couche tétraédrique. La substitution d'un atome de silicium sur 400 serait suffisante pour expliquer la capacité d'échange de plusieurs kaolinites. Une autre possibilité d'apparition de charges est la dissociation de groupes hydroxyles (surfaces basales et latérales), où l'atome d'hydrogène serait remplacé par des cations échangeables. La dernière source possible d'une charge pour la kaolinite est liée à la présence de liaisons rompues sur l'arête de la particule laissant une charge apparente compensée par un cation adsorbé. Comme la kaolinite ne présente pas des espaces interfoliaires, les cations compensateurs doivent être adsorbés sur les surfaces extérieures et les arêtes des particules.

Le pH d'une suspension de kaolinite est compris entre 4.5 et 6.5. De faibles capacités d'échanges sont mesurées pour des pH acides et des hautes capacités d'adsorption à des pH plus élevés. Les ruptures d'arêtes expliquent partiellement la capacité d'échange pour des pH basiques. Quant aux substitutions isomorphiques, elles doivent également participer à la capacité d'échange pour des pH acides, où les arêtes sont chargées positivement.

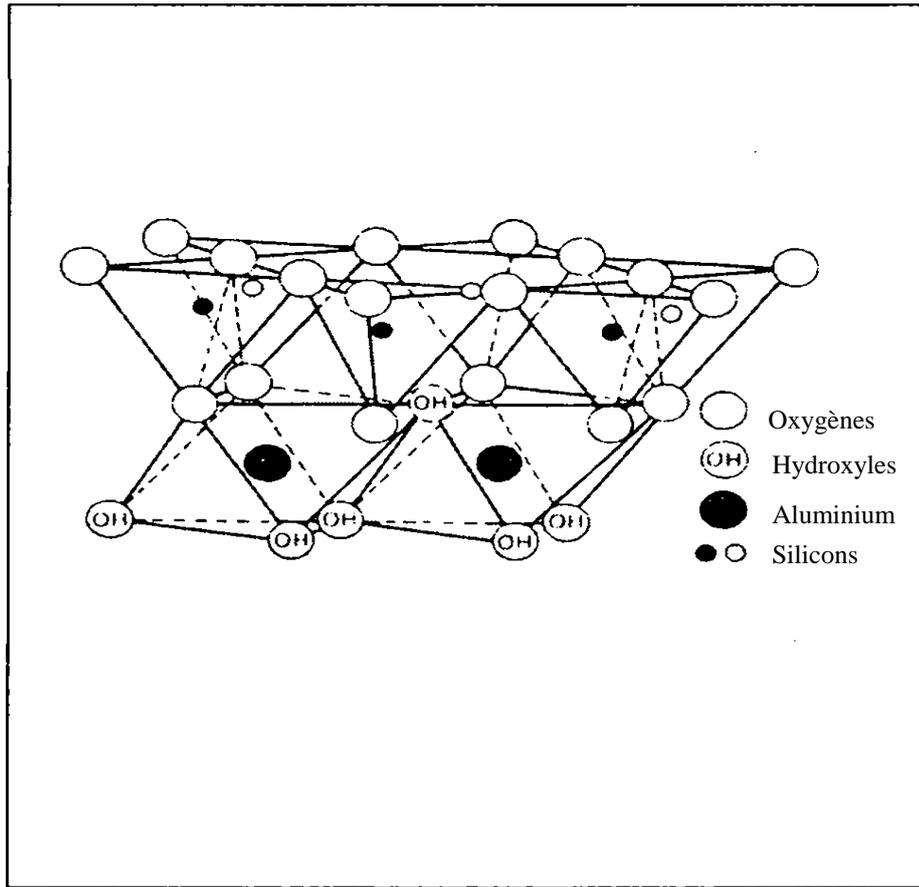


Figure II.4 : Structure minéralogique du kaolin

Chapitre III : Pollution des sols

III.1. Pollution des sols

III.1.1. Modes de transport des polluants vers les sols

Le transport des éléments de traces métalliques vers les sols se fait selon deux processus (Harrisson & Wilson, 1985 ; Lara-Cazenave et al., 1994 ; Alloway, 1995 ; Pagotto, 1999) :

- Le premier concerne les retombées sèches ou humides. En effet, depuis le début de la première révolution industrielle et le développement des transports, les apports atmosphériques se sont notablement amplifiés. D'une part, le vent et l'atmosphère transportent des apports diffus aériens d'origine lointaine ou encore massifs localisés d'origine proche. Ces apports déposés de façon régulière peuvent être absorbés directement par les plantes, mais la majorité pénètre dans les sols à partir de la surface. D'autre part, les eaux de pluie lessivent l'atmosphère et solubilisent des éléments de traces métalliques avant de tomber sur les sols.
- Le deuxième processus est lié au lessivage des surfaces imperméabilisées par le ruissellement des eaux pluviales, communément considéré comme le plus important. Une part de la pollution accumulée est mise en solution dans les eaux de ruissellement ou entraînée par arrachement.

III.1.2. Définition d'un sol pollué

Le sol est l'exemple typique d'un milieu multiphasique contenant une variété importante d'espèces chimiques. Pour qu'une espèce soit considérée comme polluante ou toxique, il faut qu'elle soit étrangère à l'écosystème considéré ou qu'elle affecte l'équilibre du processus environnemental global.

La concentration et le taux de pénétration des polluants dans le sol sont contrôlés par le pouvoir d'adsorption du sol considéré, la nature du sol, les propriétés physico-chimiques du polluant et le taux d'humidité du sol.

III.1.3. Polluants inorganiques (le Plomb)

Les sources principales d'espèces inorganiques dans les sols s'incorporent directement sous forme de fertilisants, des décharges, des effluents industriels et domestiques, et de la dispersion d'aérosols. Comme les métaux évoluent naturellement entre les différents milieux naturels, tous les aspects de contamination sont à prendre en compte. Les principaux mouvements des métaux entre le sol et les plantes sont représentés sur la figure III.1.

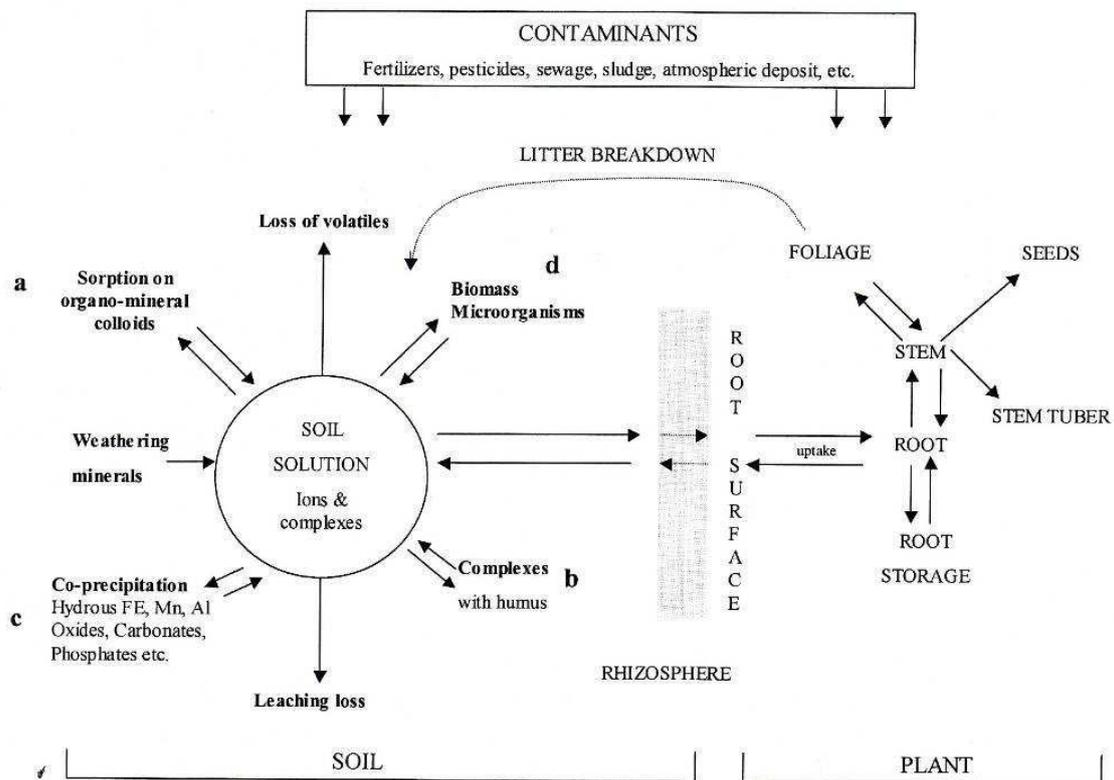


Figure III.1 : Evolution des polluants minéraux entre le sol et les plantes (Alloway, 1995).

III.1.3.1. Propriétés physico-chimiques du plomb

Le plomb, du latin plumbum est un métal mou, gris, habituellement présent en petite quantité dans la croûte terrestre. Il n'a ni goût ni odeur caractéristique. Il appartient au groupe IV b de la classification périodique des éléments, de configuration électronique $[Xe] 4f^{14} 5d^{10}$

$6s^2 6p^2$, possède 2 électrons non appariés sur la dernière couche. Cette configuration électronique autorise les degrés d'oxydation (+2) et (+4), en plus de la forme métal (0).

Le cation Pb^{2+} est un acide au sens de Lewis, c'est-à-dire qu'il est susceptible d'accepter un doublet d'électrons venant d'une base, pour former une liaison covalente, mais c'est également une espèce chargée susceptible d'interactions électrostatiques avec des ions de signes contraires, pour former une liaison ionique (Sposito, 1989).

Le type de liaison est important car il permet de juger la stabilité du complexe : une liaison covalente lie plus fortement les atomes entre eux qu'une liaison ionique. Pour connaître le type de liaison responsable de la cohésion d'un complexe, le concept de dureté ou de mollesse des acides de Lewis est développé par Pearson (1963). Un acide de Lewis est d'autant plus mou qu'il est capable de déformer un nuage électronique. Cette déformation facilite la mise en commun du doublet électronique lors de la création d'une liaison : plus un ion est mou, plus il est apte à former une liaison de type covalent. Le rapprochement des noyaux sera plus important si les 2 éléments ont des nuages électroniques déformables. Par conséquent, les acides mous auront plus d'affinité pour les bases molles (association mou-mou). Si le nuage électronique de l'acide n'est pas déformable, la mise en commun des électrons est difficile car l'acide est dit dur. Les acides durs et les bases dures forment une liaison à caractère ionique marquée (association dur-dur).

III.1.3.2. Origines dans l'environnement et utilisations du plomb

III.1.3.2.1. Plomb naturellement présent dans l'environnement (fond géochimique)

Le plomb est naturellement présent en moyenne à 0,002% dans la croûte terrestre (36^e élément de la croûte terrestre), généralement sous forme peu soluble. Des dérivés inorganiques sont présents dans les eaux, les sédiments, les sols, l'atmosphère et éventuellement en microtraces chez les organismes vivants. Les sols non contaminés contiennent de 10 à 30 $mg.kg^{-1}$ (Nriagu, 1978 ; Baize, 2002).

III.1.3.2.2. Sources anthropiques

III.1.3.2.2.1. Histoire de l'utilisation du plomb

Depuis les années 1970, le développement de nouvelles technologies ainsi que la prise en compte des problèmes environnementaux et de santé publique conduisent à la diminution ou à l'arrêt de certaines utilisations du plomb (canalisations, soudure, peinture, pesticides, anti-détonnant dans l'essence...). Actuellement, la consommation de plomb continue de

diminuer, sauf pour les piles et batteries, par contre, la production secondaire (à partir de la valorisation des déchets) progresse par rapport à la production primaire (à partir de minerais).

III.1.3.2.2. Différentes utilisations du plomb

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 :

- **Activités métallurgiques** comprennent :
 - La métallurgie de première fusion lors de laquelle le minerai de plomb subit différents traitements afin d'extraire le plomb et les autres métaux.
 - La métallurgie de deuxième fusion ou recyclage, qui consiste à obtenir du métal par la récupération de déchets contenant du plomb.
- **Production d'essence au plomb** : le tétraéthyle de plomb ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) étant le principal constituant des agents antidétonants ajoutés à l'essence, pour augmenter le taux d'octane. Il représentait la majeure partie du plomb disséminé avant son interdiction le 1er janvier 1996 à cause des émissions de fumées.
- **Protection contre les radiations** : du fait de sa densité importante, le plomb est utilisé pour la protection contre le rayonnement ;
- **Accumulateurs** : les batteries restent actuellement la principale utilisation du plomb, elles sont constituées de 2 électrodes, une positive ($\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$) et une négative (Pb/PbSO_4) immergées dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4). Une batterie contient environ 8,6 kg de plomb ;
- **Peintures, pigments, apprêts** : la cérusite ou blanc de plomb a été utilisée dans les peintures pendant près de 2000 ans. Le plomb a également été utilisé comme composante de nombreux pigments en peinture. Le minium Pb_3O_4 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 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO-O})_2$) s'incorporent à la peinture ou aux vernis comme dessiccateurs, l'utilisation dans les peintures est arrêtée depuis 2002 ;
- **Verre et cristal** : le plomb est utilisé pour abaisser la température de fusion du verre assurant une meilleure transparence.

III.1.4. Plomb dans le sol

III.1.4.1 Généralités et notions de base

Issu d'un processus d'altération, le sol est un milieu poreux, créé par des processus physiques, chimiques et biochimiques qui transforment des matériaux géologiques sous l'action combinée des êtres vivants et des solutions de percolation. Il est formé de minéraux primaires hérités de la roche mère auxquels s'ajoutent des minéraux secondaires, issus de la transformation chimique des précédents. Les constituants organiques interfèrent fortement avec les constituants minéraux.

Le plomb est un élément minéral naturellement présent dans la croûte terrestre, en général à des faibles teneurs, son origine dans les sols étant liée à sa présence dans la roche mère. Ceci peut cependant conduire parfois à des teneurs sensiblement plus élevées dans certains gisements. Mais, ce sont surtout les dépôts continus de métaux et métalloïdes par les activités humaines qui ont conduit à leur accumulation dans les différents compartiments de l'environnement, essentiellement au voisinage des centres urbains et industriels, ainsi que dans les zones plus reculées.

Le comportement du plomb dans un sol dépend de différents facteurs comme sa dynamique propre mais également de ses caractéristiques pédologiques et physico-chimiques (Baize, 1997). Il peut être soit sous forme liée aux particules de terre soit dans la phase aqueuse. Dans les sols contaminés, la forme chimique initiale et la teneur en polluant apportée ont également une influence. En effet, de nombreux travaux montrent que la spéciation a une influence sur le devenir des éléments de traces métalliques (ETM) dans l'environnement (Hinsinger, 1997; Dumas et al., 2001). Il est donc fondamental de déterminer la genèse, la répartition, la localisation, la configuration des associations du plomb avec les différents constituants du sol.

III.1.4.2 Associations avec les différents constituants du sol

Les interactions entre le métal et le sol dépendent des caractéristiques physico-chimiques du sol (pH, nature et proportions des argiles, matières organiques et oxydes, etc.), de son fonctionnement actuel, de la dynamique propre de l'élément et de la spéciation initiale du polluant (intérêt de caractériser les sources).

Les interactions entre les différents constituants des sols (argiles, matières organiques et oxydes) modifient aussi la capacité individuelle de chaque constituant à adsorber ou complexer les métaux.

III.1.4.2.1 Interactions avec les oxydes de fer et de manganèse

Les oxydes et les hydroxydes présents en abondance sous forme amorphe ou cristalline dans la majorité des sols jouent un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques de par leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH (Morin et al., 1999; O'Reilly et al., 2002).

Les oxy et hydroxydes de fer (goethite, lépidocrocite, magnétite, ferrihydrite, formes amorphes) et de manganèse des sols montrent une affinité particulière pour les éléments traces. Ils jouent un rôle d'échangeurs de cations. Des phénomènes d'échange et d'adsorption spécifique peuvent conduire à des accumulations de quantités relativement fortes d'éléments traces.

Dès 1995, Sparks (1995) établit une échelle de sélectivité des cations métalliques divalents pour différentes formes de fer. Le plomb se trouve parmi les éléments qui ont la plus forte affinité pour les formes cristallisées de fer aussi bien que pour les formes amorphes.

On évoque deux types de mécanismes pour expliquer l'association du plomb avec le fer. Il peut se substituer au fer dans le réseau cristallin de l'oxyde lors de sa cristallisation (co-précipitation avec les oxydes de fer ou bien se fixer à la surface des cristallites de ces mêmes oxydes (adsorption et précipitation en surface). Une fois adsorbés, certains ions sont également capables de diffuser vers l'intérieur du cristal afin de rejoindre des cavités au sein du réseau cristallin (absorption).

Dans les phénomènes d'adsorption, il convient de distinguer l'adsorption spécifique de l'adsorption non spécifique. Cette dernière relève du simple échange ionique : il s'agit d'une réaction rapide, stoechiométrique, le plus souvent réversible et qui met en jeu des forces électrostatiques. Elle est destinée à compenser le déficit de charge induit par la substitution isomorphique.

La nature des ions adsorbés dépend surtout de leur taille, de leur charge et de leurs concentrations respectives dans la solution du sol. Le complexe ion adsorbé-adsorbant est de type "sphère externe" : une molécule d'eau est présente entre l'adsorbant et l'ion adsorbé. En raison de la nature des forces impliquées, ce type d'interaction désigne également le terme de "physisorption", où tous les sites de fixation à la surface du colloïde sont équivalents en terme énergétique : ce mécanisme de fixation est donc un processus peu sélectif.

Quand à l'adsorption spécifique, il s'établit une liaison chimique (liaison covalente ou hydrogène) entre le l'adsorbant et le ligand qui peut être aussi bien un anion, un cation ou une molécule neutre. Ce type d'interaction est aussi appelé "chimisorption" et conduit à la formation de complexe "sphère interne" : le ligand et l'adsorbant sont en contact direct, sans

molécule d'eau interposée. L'efficacité des oxydes de fer dans le piégeage des éléments traces est telle que certains auteurs envisagent de les utiliser pour réduire la biodisponibilité des métaux lourds dans les sols pollués.

III.1.4.2.2 Interactions avec les argiles

Les argiles sont des silicates d'aluminium organisés en feuillets formés d'un empilement successifs de couches tétraédriques (Si_2O_5)²⁻ et octaédriques (Al_2OH_4)²⁺. Des substitutions isomorphiques 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 compensées par des cations majeurs tels que K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} mais aussi des éléments traces tels que le 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 μm). Elles possèdent donc une forte réactivité chimique et physique, ainsi qu'une importante surface de contact. Elles 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) ; Bittel & Miller (1974) établissent un ordre de réactivité pour l'adsorption du plomb sur 3 types de minéraux argileux : kaolinite > illite > montmorillonite. Parmi les minéraux argileux, on compte aussi la vermiculite qui présente une forte affinité pour les réactions d'échange avec le plomb (Rickard & Nriagu, 1978).

III.1.4.2.3 Interactions avec les carbonates et les phosphates

Ce type d'associations se produit le plus souvent lorsque les métaux quittent la solution du sol pour précipiter au sein des phases minérales (Dyab, 2005). Les carbonates jouent un rôle important dans les sols. Leurs équilibres de dissolution contrôlent particulièrement le pH. Une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin, leur surface est le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques (Plassard, 1999). Cependant, au-delà de l'adsorption de surface, il peut aussi se produire une incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates (bourg, 1986 ; Lebourg et al., 1996).

Des études montrent ainsi 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 (Tesoriero et al., 1996).

D'autres associations sont possibles avec les phosphates. Nriagu (1984) démontre que la chloropyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) est un minéral très peu soluble et capable de fixer le plomb dans les sols. Les travaux de (Cotter-Howelles et al, 1994) ont permis de l'identifier comme phase dominante dans un sol minier par des méthodes spectroscopiques (Buatier et al., 2001). D'autres chercheurs (Sarret et al., 2001 ; Dyiab, 2005) sont allés un peu plus loin dans les travaux sur la solubilité des phosphates, en montrant que la formation de ces minéraux permet de diminuer non seulement la mobilité du métal, mais également sa phytodisponibilité.

III.1.4.2.4 Interactions avec les Matières Organiques du Sol (MOS)

De nombreux travaux permettent de mettre en évidence l'affinité des ETM pour les MOS (Lamy, 2002). Cette affinité se traduit par des réactions d'absorption, qui sont contrôlées par des complexes de sphère interne ou externes ou bien par des mécanismes d'échanges ioniques (Evans, 1989 ; Kinniburgh et al., 1996). Les métaux se complexent à des matières organiques de poids moléculaires variables (Stevenson, 1982), par exemple aux substances humiques, qui sont les constituants majeurs de la fraction organique de la plupart des sols. Ces substances possèdent une capacité à fixer des métaux, qui a été mise en évidence dans de nombreux travaux (Hatira et al., 1990 ; Tipping et al., 1995). Les interactions entre cations métalliques et substances humiques font intervenir des groupements fonctionnels : -COOH (carboxyles), $-NH_2$ (amines), $>C=O$ (carbonyles), $>N-H$ (imines) et $-S-H$ (thiols) (Alloway, 1995). La lignine est un composé parmi les plus persistants dans le sol, elle possède également une capacité de fixation des métaux. Enfin, d'autres matières organiques peuvent fixer des métaux, telles que des acides organiques de faible poids moléculaires (acide acétique, oxalique..), des sucres (formation de complexes entre les métaux et les groupements hydroxyles des monosaccharides) ou des protéines.

Des corrélations entre le taux de MOS et leur effet sur l'adsorption du plomb sont établies dans le cadre de plusieurs travaux (Zimdahl & Hassett, 1977). Ils montrent que les concentrations en plomb trouvées dans les sols sont étroitement corrélées à la teneur en MOS, l'adsorption du plomb augmentant avec la teneur en MO. Les travaux de Morin et al., (1999) sur des sols pollués du nord de la France montrent une forte association entre le plomb et la matière organique dans la fraction $< 2\mu m$.

III.1.4.3 Spéciation en phase aqueuse

Les métaux sont libres (Pb^{2+}) ou complexés à des ligands inorganiques (hydroxydes ou chlorure) ou à des molécules organiques dans la phase liquide du sol (Sposito et al., 1983). Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par le pH et le potentiel redox (Figure III. 2), ainsi que par le type et la concentration en agents complexant présents dans la solution (Qian et al., 1994).

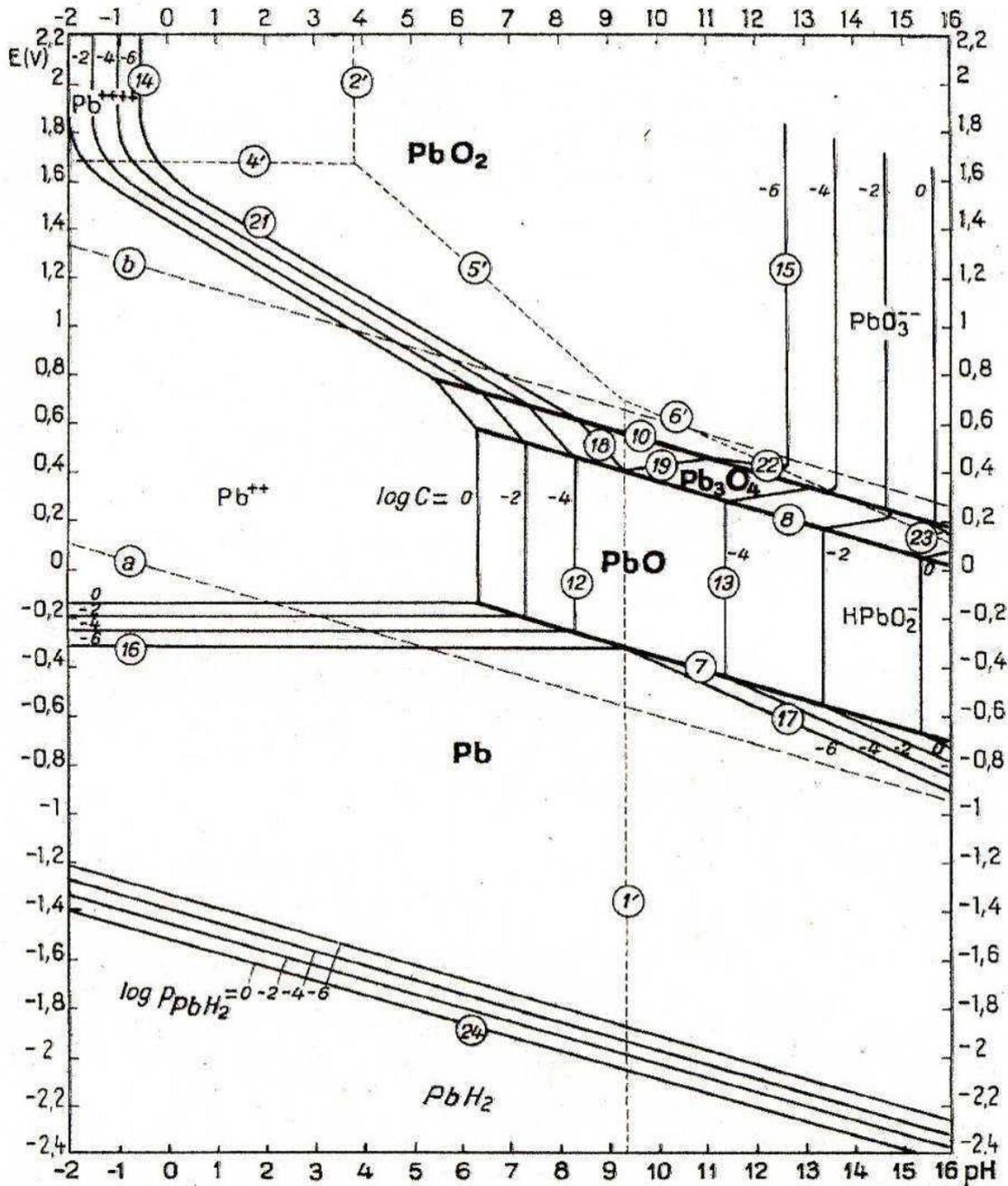


Figure III.2 : Diagramme pH/Eh du système plomb-eau à 25°C (d'après Brgm, 2004)

III.1.4.3.1 Complexes inorganiques

Le plomb peut former des espèces aqueuses hydroxylées : PbOH^+ ; $\text{Pb(OH)}_2\text{aq}$ et Pb(OH)_3^- (Baes & Mesmer, 1976). Il peut aussi former des complexes aqueux avec des ligands de type carbonates, chlorures, sulfates, nitrates et fluorures, même si PbNO_3^+ , PbCl^+ , PbCl_2 et PbCl_3^- sont très peu stables en solution. Des calculs de spéciation dans des eaux de rivières (Nriagu et al., 1978) montrent que des complexes carbonatés apparaissent prédominants pour des valeurs de $\text{pH} > 6,5$ et que pour des valeurs de $\text{pH} < 6$ l'espèce Pb^{2+} devient dominante (Figure III. 3).

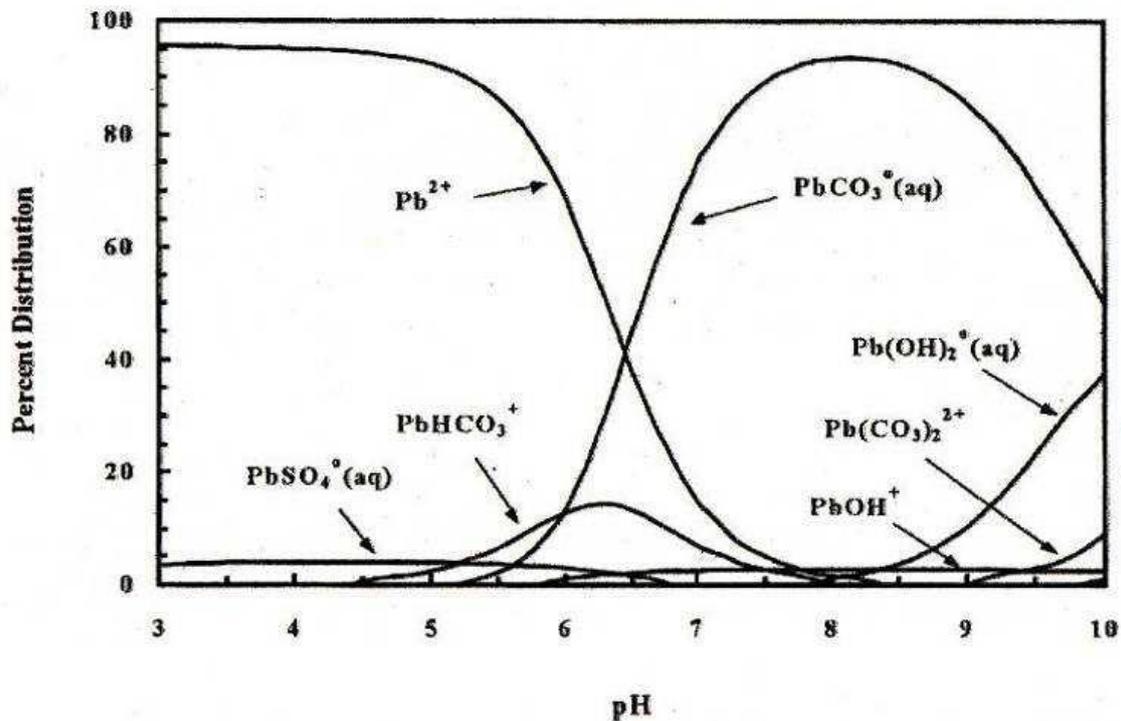


Figure III.3: Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH (d'après Brgm, 2004)

III.1.4.3.2 Complexes organiques

Dans certains sols, la formation d'espèces méthylées d'origine microbienne a déjà été évoquée (Rickard & Nriagu, 1978). Ces espèces sont beaucoup moins présentes que les complexes inorganiques, mais elles sont beaucoup plus toxiques. Il existe aussi des alkyls de plomb présents auparavant dans les essences et qui s'accumulent dans des organismes marins (Mikac et al., 1999).

La détermination de la spéciation des métaux dans la solution implique l'extraction de la solution du sol grâce à des dispositifs expérimentaux comme des lysimètres, des bougies poreuses ou bien grâce à des centrifugations du sol. Cependant, ils introduisent des artéfacts dans la composition chimique de la solution extraite (Liator, 1988), altérant aussi la spéciation du métal identifié. Une fois extraite, la solution peut être analysée par des techniques spectrométriques (ICP-AES ou ICP-MS selon la gamme de concentration considérée).

III.1.4.4 Mobilité du plomb

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 déterminante. Le plomb étant considéré généralement comme un élément peu mobile dans les milieux naturels, il a donc tendance à s'accumuler dans les horizons superficiels des sols.

III.1.4.4.1 Influence des paramètres physico-chimiques sur la spéciation du plomb

a) 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). L'augmentation du pH rend le plomb moins biodisponible. Martinez & Motto (2000) montrent dans différents types de sol, que la concentration des métaux dans la phase aqueuse augmente quand le pH diminue. Les travaux de (Shu et al., 2001) mettent en évidence un appauvrissement en Pb, Zn, Cu et Cd dans des horizons superficiels acides de sols miniers et qui est causé par une augmentation de la mobilité des métaux, due à une acidification des résidus miniers.

b) Influence du potentiel redox

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) exprime le flux d'électrons des agents réducteurs vers les agents oxydants. Il est contrôlé par l'activité des électrons en solution (Sposito, 1983). Bien que le plomb garde globalement le même état d'oxydation dans les milieux naturels, sa mobilité va néanmoins être affectée par les variations de potentiel redox du milieu. Ces variations sont susceptibles de modifier la chimie de la phase aqueuse, entraînant des

phénomènes de précipitation de minéraux contenant du plomb. A l'inverse, les variations de potentiel redox peuvent entraîner la dissolution de phases porteuses de plomb.

(Evans, 1989) montre qu'une diminution de la teneur en eau ou en matière organique, favorise l'augmentation du potentiel redox. Ces réactions d'oxydoréduction influencent fortement le devenir des ETM en solution. (Chuan et al., 1996) observent une augmentation de la solubilité du plomb et du zinc lorsque le potentiel redox diminue.

c) Influence de la composition minéralogique du sol

Dans la mesure où la mobilité du plomb est majoritairement contrôlée par des phénomènes d'adsorption ou de précipitation/dissolution, elle va dépendre de la composition minéralogique du sol, notamment de la teneur en phases adsorbante (matière organique, argile, oxydes...). La teneur en carbonates affecte également la mobilité du plomb. En effet, dans les sols riches en carbonates, le plomb va être piégé par simple adsorption à la surface de la calcite ou par précipitation minérale due aux pH élevés de ce type de sol. (Veeresh et al., 2003) étudient l'adsorption de plomb sur les 3 types de sol : acides, neutres et alcalins. Les résultats obtenus montrent que les caractéristiques minéralogiques et chimiques des sols neutres et alcalins sont plutôt favorables à un piégeage du plomb par précipitation ou co-précipitation minérale (carbonates, oxydes..). Toutefois, à l'inverse dans les sols acides, le plomb semble être lié à la fraction échangeable et engendre donc une plus grande mobilité potentielle.

d) Influence des ligands présents dans la phase aqueuse

La teneur et le type de ligands contenus dans la phase aqueuse sont susceptibles de complexer le plomb, augmentant sa mobilité. Ainsi, la présence de matière organique dissoute va avoir tendance à favoriser la migration du plomb vers les horizons profonds du sol, par la formation de complexes organo-minéraux, entraînant une limitation de l'adsorption du plomb sur les autres constituants du sol (Sauvé et al., 1998 ; Sterckeman et al., 2000).

e) Influence de la fraction colloïdale

En milieu naturel, le plomb s'associe à la fraction colloïdale, organique (composés humiques) ou inorganique (oxyhydroxydes métalliques). Elle a tendance à favoriser la mobilité du plomb et modifier sa biodisponibilité.

III.1.4.4.2 Influence des microorganismes sur la spéciation du plomb

Les microorganismes peuvent limiter la mobilité des métaux, par des phénomènes d'adsorption à l'interface solide/liquide, les bactéries jouant un rôle de transport des métaux dans la phase liquide. Elles peuvent aussi augmenter le lessivage et la dissolution des métaux en sécrétant des molécules organiques, entraînant ainsi une acidification du sol (Ernst, 1996). Le champignon *Aspergillus niger* est capable de solubiliser la pyromorphite et de la transformer en oxalate de plomb hydraté (Sayer et al., 1999).

III.1.4.4.3 Influence des plantes sur la spéciation du plomb

Les plantes peuvent absorber du plomb à partir des racines, mais également à partir des organes aériens, ou bien par l'intermédiaire des deux. Les quantités de métal absorbées par les racines dépendent de la concentration et de la spéciation du métal dans la solution du sol, mais également de ses capacités de migration du sol vers la surface des racines. Ensuite, la quantité de plomb présente dans les divers organes d'une plante dépend du transport de l'extérieur des racines vers l'intérieur, puis de sa translocation des racines vers les feuilles (Patra et al., 2004).

III.1.4.5 Les outils d'investigation

Une étude des concentrations totales en métaux dans les différents compartiments permet d'informer sur leur stock total, mais ne renseigne pas sur la biodisponibilité ou la toxicité variable selon la spéciation des métaux dont la connaissance est essentielle pour déterminer leur distribution, mobilité et disponibilité biologique. Le terme de spéciation au sens strict est la distribution des espèces chimiques (structure moléculaire, complexe électronique ou nucléaire) d'un élément au sein d'un système solide ou liquide (Dumat, 2003).

L'analyse de la spéciation consiste à identifier la ou les formes chimiques de l'élément au sein d'un système donné (Kot & Namiesnik, 2000). Cependant, le terme de spéciation est souvent employé de façon plus large pour la :

- localisation de l'élément dans les phases solides ;
- aptitude à mobiliser un élément solide par un réactif chimique.

Les méthodes utilisées pour étudier la spéciation d'un élément chimique constituent 2 catégories : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

III.1.4.5.1 Méthodes physiques ou directes

Certaines se basent sur les différentes propriétés physiques macroscopiques des constituants du sol (taille, densité,...). Il existe également des méthodes d'analyses physiques directes et non destructrices. Elles concernent l'interaction d'un rayonnement incident (électromagnétique, proton, électron, ...) et de la matière. Certaines apportent des informations globales de structure ou de chimie comme la diffraction des rayons X (DRX). Il existe aussi des techniques microscopiques comme les microscopes électroniques à balayage ou à transmission (MEB et MET) couplées à des microsondes électroniques pour l'analyse. Enfin d'autres techniques apportent des informations plus fines comme le degré d'oxydation, l'environnement moléculaire ou le type de liaison chimique (EXAFS, RPE). Ces techniques utilisées par différents auteurs montrent l'influence de la spéciation sur le devenir des ETM dans l'environnement (Juillot et al., 1998; Sarret et al., 2001; Diyab, 2005).

Mais, si ces méthodes permettent de localiser et de déterminer la spéciation exacte des métaux (Ildefonse et al., 1999), elles nécessitent cependant une concentration minimale en métal dans l'échantillon solide (plusieurs dizaines de mg.kg^{-1}), ainsi que l'utilisation d'un matériel lourd et coûteux. C'est pourquoi d'autres méthodes permettant d'acquérir des informations complémentaires et dont la mise en oeuvre est plus aisée, ont également été développées

III.1.4.5.2 Méthodes chimiques ou indirectes

Les éléments sont extraits de leur contexte structural par des attaques chimiques et une analyse indirecte. On peut pratiquer une extraction chimique unique en fonction du temps ce qui permet de différencier un compartiment labile (disponible) d'un compartiment peu mobile. Mais on peut également utiliser plusieurs réactifs chimiques de façon séquentielle ou parallèle, avec des extractants de force ionique croissante et de pH décroissant, ce qui permet de distinguer plusieurs compartiments en fonction de l'énergie mise en jeu ou de la nature des phases porteuses. Il existe de nombreuses procédures d'extraction séquentielle, toutes basées sur celle de (Tessier et al., 1979) et qui ont été largement modifiées par différents auteurs (Quevauvillier et al., 1995). Ces techniques font l'objet de critiques dans la littérature, concernant notamment le manque de sélectivité du réactif ou les phénomènes de refixation, réprécipitation ou redistribution des métaux sur les phases solides (Das et al., 1995 ; Raksataya et al., 1996; Schramel et al., 2000). Pourtant, utilisées avec discernement, ces extractions permettent de caractériser un échantillon de sol dans son ensemble.

De plus, les travaux de Bacon et al., (2006) montrent que ces phénomènes ne discréditent pas les résultats des extractions séquentielles de façon globale.

III.1.5. Techniques de traitement des sols

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle, agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans les sols). Ces pollutions agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, d'une part en touchant des nappes phréatiques et en contaminant par bioaccumulation les cultures poussant sur ces sols d'autre part.

Plusieurs paramètres interviennent dans la purification d'un site pollué. Certains d'entre eux sont spécifiques au site (nature et toxicité des polluants, environnement hydraulique et caractéristiques géologiques du sol), d'autres dépendent de contraintes extérieures (teneurs résiduelles à atteindre). Chaque site est un cas particulier et les techniques de dépollution sont combinées pour obtenir le meilleur résultat. La plupart des opérations unitaires sont spécifiques à un type de traitement des eaux, des boues ou des déchets.

Deux grands domaines d'applications de la dépollution des sols sont à considérer. Le traitement actif comprend l'extraction et l'élimination des polluants. Alors que le domaine de traitement passif correspond au maintien (barrières) ou au déplacement de la pollution dans une zone contrôlée pour protéger l'environnement et éventuellement en vue d'un traitement ultérieur. Un sous-sol de faible perméabilité peut être renforcé par l'injection de boues, de micro-organismes et d'éléments nutritifs. Des systèmes de barrières retardant ou arrêtant la migration de polluants dans des niveaux argileux peuvent être élaborés, ainsi que l'établissement d'une contrainte changeant la direction de migration de nappes de polluants en vue de prévenir une contamination des aquifères.

Plusieurs points limitent les applications de ces techniques. D'une part, les coûts de la décontamination totale sont élevés, d'autre part elles présentent des manques techniques, particulièrement pour le traitement des sols fins. Certaines d'entre elles ne font que repousser le problème à un confinement temporaire ou permanent. De plus, la plupart laissent une concentration résiduelle de polluant. En fait, les techniques actuelles même associées ne permettent pas de résoudre tous les cas, surtout si le sol à traiter est un mélange de polluants métalliques et organiques ou s'il est faiblement perméable.

III.1.5.1. Le choix de la technique de dépollution

Le choix de la technique de dépollution se fait en fonction de plusieurs critères. On peut citer notamment :

- la superficie du site et le volume de terres polluées ;
- le coût des traitements ;
- la nature et le degré de pollution du site ;
- la stabilité des substances à dépolluer ;
- les objectifs de dépollution.

Dans une logique de développement durable et lorsqu'il reste compatible avec les usages et les délais envisagés, la réhabilitation d'un site doit privilégier le traitement in situ ou la régénération naturelle à l'excavation systématique des terres. Quatre techniques sont envisageables selon le type de pollution :

- **Traitement in situ** : Ce mode de traitement permet d'extraire et de traiter les polluants sur place; ils sont soit dégradés, soit fixés dans le sol grâce à des liants hydrauliques.
- **Traitement sur site après excavation des terres** : Il permet d'extraire et de traiter les terres à dépolluer, qui peuvent être laissées ensuite sur le site ou évacuée après traitement.
- **Traitement hors site** : Il permet d'excaver et d'évacuer les déchets, terres et eaux polluées vers un centre de traitement ou de stockage adapté.
- **Confinement** : Il permet de laisser les terres à dépolluer sur le site en empêchant la propagation des polluants grâce à une barrière étanche : couverture imperméable, paroi moulée, évitant ainsi l'érosion des sols, la percolation de l'eau vers la nappe et le ruissellement sur les terres polluées.
- **Excavation ex-situ** : cette mesure de dépollution intervient suite à la mise en évidence lors des investigations de terrains de contaminations dans les sols. Elle constitue un traitement ex-situ destiné à la libération rapide et à s'affranchir des problèmes d'encombrement des sous sols.

La dépollution des sols par excavation ex-situ est notamment mise en œuvre dans le cadre de transactions immobilières. Elle vise à l'élimination des terres contaminées et aussi au remblaiement avec du matériau sain.

III.1.5.2. Techniques de décontamination des sols

Les techniques de dépollution peuvent être classées en trois catégories principales :

III.1.5.2.1 Méthodes physico-chimiques

III.1.5.2.1.1 Stabilisation physico-chimique

Les techniques de stabilisation physico-chimique consistent à immobiliser les polluants dans le milieu naturel, de manière stable et pérenne, et/ou à les rendre moins toxiques par la mise en œuvre de mécanismes physico-chimiques (précipitation, adsorption, neutralisation, complexation, oxydoréduction, substitution).

La technique de stabilisation physico-chimique s'applique en priorité aux polluants métalliques, tels que le plomb, zinc, cadmium, arsenic, mercure, chrome. Elle peut être mise en œuvre in situ, sur site ou hors site.

III.1.5.2.1.2 Oxydation chimique

L'oxydation chimique permet de dégrader les polluants dans le sol entièrement ou partiellement par l'addition d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le permanganate et le persulfate de potassium ou sodium. Les réactions chimiques entre les polluants et les oxydants s'effectuent en phase dissoute. L'oxydation chimique est le plus souvent utilisée pour le traitement in-situ de polluants organiques. Il existe deux types de systèmes de mise en place de l'agent oxydant : l'injection et le malaxage, une technique plus récente et novatrice, cependant très peu utilisée.

III.1.5.2.1.3 Réduction chimique in-situ

Une technique de plus en plus utilisée, la réduction chimique in-situ qui consiste à injecter un réducteur dans les sols (zones saturées et non saturées) sans excavation dans le but soit de :

- détruire totalement ou partiellement des polluants organiques (aboutissant à la minéralisation totale des polluants ou à la formation de sous-produits de dégradation généralement plus biodégradables),
- réduire les polluants inorganiques afin de les stabiliser ou les rendre moins toxiques.

III.1.5.2.1.4 Lavage de terres

La technique de lavage de terres polluées consiste à mobiliser les polluants par :

- Solubilisation à l'eau, aux solvants ou avec des acides-bases ;

- Formation d'une émulsion avec des tensio-actifs (ou surfactants) ;
- Transformation chimique avec des oxydants ou des réducteurs (oxydation / réduction chimique).

Cette technique peut être utilisée pour des pollutions minérales ou organiques grâce à un large éventail d'agents sélectionnés selon la nature du sol et de la pollution. Le lavage de terres peut être mis en œuvre in-situ, sur site ou hors site.

III.1.5.2.1.5 Confinement

Le confinement consiste à laisser les terres polluées sur le site et à empêcher la propagation des polluants grâce à une barrière étanche. Cette technique permet d'éviter l'érosion des sols, la percolation de l'eau vers la nappe et le ruissellement sur les terres polluées. Le confinement est mis en œuvre in-situ et sur site.

III.1.5.2.1.6 Ventilation forcée des sols (Venting)

La technique venting consiste à aspirer dans le sol, l'air chargé des gaz polluants. Cette « ventilation forcée des sols » peut être complétée par l'injection d'air dans le sol en périphérie de la zone polluée. Elle s'applique exclusivement aux polluants organiques volatils ou semi-volatils, tels que les essences, les solvants chlorés, les composés aromatiques légers (BTEX), les phénols ou le naphthalène.

III.1.5.2.2 Traitements thermiques

III.1.5.2.2.1 Désorption thermique

La technique de désorption thermique permet d'extraire du sol, par chauffage, des métaux volatils tels que le mercure ou les composés organiques volatils ou semi-volatils. La mise en œuvre sur site ou hors site, fait appel à des unités de traitement dédiées (respectivement mobiles ou fixes). L'application in-situ, plus innovante, fait son apparition sur le marché.

En augmentant la température, le contaminant passe de la phase solide ou liquide adsorbé sur la matrice en phase gazeuse (vaporisation) qui est ensuite traitée. Il existe deux types de procédés :

- Procédés à température comprise entre 250°C et 450°C, sont utilisés pour les polluants les plus volatils. Ils ont l'avantage d'être peu « agressifs » pour les terres ;

- Procédés à température comprise entre 450°C et 650°C, sont utilisés pour les composés les plus lourds. Ces niveaux de température permettent non seulement la désorption mais également la destruction pyrolytique partielle des composés polluants contenus dans les terres.

III.1.5.2.3 Traitements biologiques

Le traitement biologique des sols pollués repose sur le principe de la dégradation des polluants, notamment des hydrocarbures, par des bactéries, ou par des champignons.

Cette technologie peut être appliquée sur site ou hors site. La dégradation biologique des polluants contenus dans les terres est optimisée par la mise en tertres (biotertres) et par le contrôle des paramètres limitants (oxygène, humidité, teneurs en nutriments...) au sein des tertres.

Souvent, ce mode de traitement nécessite une étape préalable de prétraitement qui consiste à enlever les gros éléments (cailloux, blocs, fragments de béton), non adaptés au traitement biologique. Elle permet d'obtenir un matériau relativement homogène.

III.1.5.2.3.1 Ventilation biologique (Bioventing)

A la différence du venting, le traitement par bioventing s'applique aux polluants volatils mais aussi aux composés plus lourds, adsorbés ou non sur le milieu poreux.

Le bioventing stimule la biodégradation in-situ de polluants dans les sols, en fournissant à la microflore en place l'oxygène par l'injection d'air dans la zone contaminée. La ventilation peut être assurée par injection d'air ou par extraction de la phase gazeuse de la zone insaturée du sol.

III.1.5.2.3.2 Phyto-remédiation

La phyto-remédiation est une technologie émergente qui utilise des plantes pour extraire, dégrader ou immobiliser les polluants dans un sol pollué. On parle de phyto-remédiation aidée lorsqu'il y a addition d'amendement au sol pour faciliter l'action des plantes.

Cette technologie regroupe un ensemble de techniques parmi lesquelles on peut citer les deux plus importantes, appliquées aux contaminations métalliques :

- Phyto-stabilisation utilise des plantes tolérantes aux métaux, et capables d'immobiliser les polluants dans le sol pour réduire les risques de transfert vers les autres compartiments de l'environnement (envol de poussières contaminées, percolation vers

les eaux souterraines, ruissellement vers les eaux superficielles, contamination de la chaîne trophique). La phytostabilisation n'est donc pas une technique de dépollution car les polluants restent dans le sol mais elle permet de diminuer les impacts de la contamination ;

- Phyto-extraction est une technique de dépollution qui utilise des plantes qui tolèrent les polluants et qui les concentrent dans leurs parties aériennes; ils sont alors transférés vers la biomasse produite qui doit être intégrée dans une filière de gestion adaptée. Cette technique est efficace sur les premiers centimètres de sol (horizon racinaire) et pour des pollutions généralement monométalliques. Le traitement par phyto-extraction dure généralement plusieurs années. Ces délais de traitement sont souvent une contrainte importante pour les opérations de reconversion de sites pollués.

Ces techniques sont plutôt réservées à des cas de sites spécifiques pour lesquels les solutions de traitement classiques ne sont pas acceptables (essentiellement en raison de leur coût lié aux surfaces et volumes importants de terres concernées).

Table III. 1 : Techniques de décontamination et de confinement des sols

Techniques de décontamination	Techniques de confinement
<p>1. Procèdes de séparation du contaminant</p> <ul style="list-style-type: none"> • Lavage ou lessivage • Extraction • Ventilation • Traitement électrocinétique <p>2. Procèdes de destruction du polluant</p> <ul style="list-style-type: none"> • Oxydation, Réduction • Incinération 	<p>1. Procèdes empêchant l'expansion du site</p> <ul style="list-style-type: none"> • Coffrage • Pompage de la nappe <p>2. Procèdes bloquant le polluant dans le sol</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stabilisation • Vitriification

Chapitre IV : Technique d'électrocinétique

IV.1 Introduction

L'électrocinétique est l'application d'un courant électrique dans un sol ou dans l'eau souterraine (la nappe phréatique) pour concentrer les espèces chimiques ioniques (comme les métaux lourds) près des puits de récupération (figure IV. 1). La technique est en essai sur pilote et l'on remarque la grande difficulté de mise en œuvre sur des sols hétérogènes. Le développement de cette technique continue malgré des champs d'applications potentiels relativement réduits.

La décontamination des sols par l'électrocinétique consiste à appliquer, à l'aide de deux électrodes, une différence de potentiel électrique à un sol dans le but d'extraire les métaux lourds. Comme les composantes solides des sols ont généralement une résistivité électrique très élevée, le courant est essentiellement transporté par les ions en solution dans l'eau des pores. La première partie du circuit de décontamination consiste en un système électrique dans lequel le courant se déplace sous une forme électronique (i.e. fil de cuivre). La deuxième partie est constituée par le sol, dans lequel le courant est transporté par les ions contenus dans l'eau des pores. Le passage d'une forme de transport du courant à une autre se fait par les électrodes.

A l'électrode positive, l'anode, se produit une réaction électrochimique importante pour la décontamination des sols par électrocinétique à savoir, l'électrolyse de l'eau qui est oxydée en produisant des ions H^+ et de l'oxygène gazeux. Les ions H^+ sont transportés vers la cathode et entraînés dans le sol principalement par migration électrique. Il en résulte un front acide qui progresse dans le sol de l'anode vers la cathode. Lorsqu'ils sont solubilisés, les métaux lourds généralement chargés positivement sont entraînés, tout comme les ions H^+ , vers l'électrode négative, la cathode.

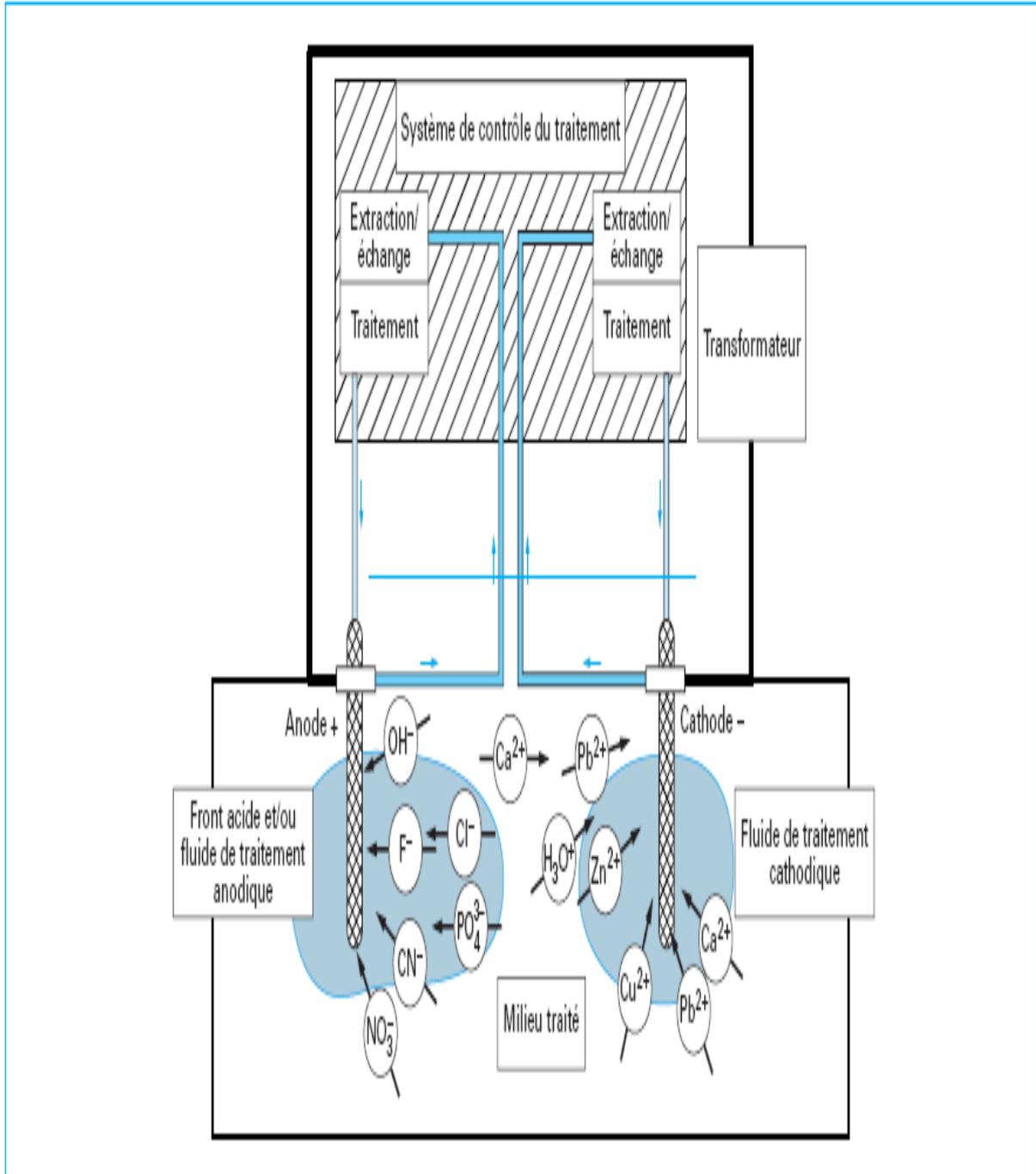


Figure IV.1 : Principe d'électrocinétique

Plus de 90% de métaux lourds sont généralement immobilisés dans le sol sous une forme dans laquelle ils ne peuvent être extraits que par le champ électrique. Le front acide qui progresse de l'anode vers la cathode engendre la solubilisation des métaux lourds, ce qui permet, par la suite, de les extraire par migration électrique.

À la cathode, une autre réaction électrochimique importante prend place. C'est encore l'électrolyse de l'eau, qui est réduite ce qui produit des ions OH^- et de l'hydrogène gazeux. Malgré que le débit électro-osmotique migre généralement de l'anode vers la cathode, les hydroxyles pénètrent le sol par migration électrique vers l'anode. Quand les métaux lourds, solubilisés par le front acide, entrent en contact avec les ions hydroxyle (OH^-), ils précipitent sous forme de sels d'hydroxyde d'où leur immobilisation à nouveau dans le sol. De plus, les ions H^+ et OH^- réagissent ensemble pour former de l'eau, neutralisant ainsi l'avancée des fronts acide et basique. Avec les résultats expérimentaux et de modélisation, un certain consensus se fait à l'idée que la constitution des solutions en contact avec les électrodes doit être contrôlée pour permettre l'extraction complète des métaux lourds (Alshawabkeh & Acar, 1992 ; Clarke & Coll, 1995 ; Jacobs & Coll, 1994).

IV.2. Mécanismes de transport des polluants

L'électrocinétique est un procédé in-situ permettant de séparer et d'extraire les métaux lourds, les radioéléments et les composés organiques de la zone saturée/insaturée, de boues ou de sédiments. Son but est d'entraîner la migration des contaminants suivant un champ électrique, via électro-osmose, électromigration ou électrophorèse.

Le transport de masse par électrocinétique constitue la solution à la seconde problématique pour la décontamination des sols fins de leurs métaux lourds. On voit un avantage dans l'exploitation du potentiel électrique car il permet de mettre de côté le coefficient de conductivité hydraulique. A priori, on traite alors aussi facilement un sol à caractère argileux qu'un sol à caractère sableux. Il faut noter que le transport ionique participe aussi à la solubilisation des métaux lourds en permettant aux ions H^+ produits à l'anode de pénétrer dans le sol, de l'acidifier et de solubiliser les métaux lourds.

L'équation de base pour exprimer les différents mécanismes de transfert de masse dans un sol soumis à une différence de potentiel électrique provient de la description de ce processus dans une solution électrolytique et la densité du flux de chacune des espèces dissoutes dans une solution électrolytique (Bard & Faulkner, 1983 ; Newman, 1991) :

$$J_i = \underbrace{-\mu_i \cdot C_i \cdot \Delta\phi}_{\text{Flux Migration}} - \underbrace{D \cdot \Delta C_i}_{\text{Flux Diffusion}} + \underbrace{C_i \cdot V}_{\text{Flux convection}} \quad \text{Eq. IV. 1}$$

Dans cette équation, la densité du flux J_i , de l'espèce i , est exprimée en moles/cm². s. Les trois termes de l'équation représentent les mécanismes de transfert de masse, sont : la migration d'espèce chargée, sous l'action d'un champ électrique, la diffusion moléculaire due à un gradient de concentration et la convection due au mouvement de la solution.

Tous les modèles mathématiques sur la décontamination des sols par électrocinétique cités dans la littérature publiés sont basés sur des modifications de l'équation IV.1 (Alshawankeh & Acar, 1992 ; Jacobs & Coll, 1994 ; Lindgren & Coll, 1993 ; Yu & Neretnieks, 1996). Cette équation est modifiée pour tenir compte des spécificités du sol.

Une prémisses qui est rarement mentionné dans ces modèles, n'implique que les constituants solides du sol ayant une résistance infinie au passage du courant et transporté par les ions contenus dans l'eau des pores du sol.

Les sections suivantes reprennent chacun des trois modes de transport dans la décontamination des sols par électrocinétique comme décrit par l'équation IV.1

IV.2.1 Convection

La convection fait référence au transport des contaminants par déplacement de la solution interstitielle du sol. Ce mouvement dans les sols traités par électrocinétique peut être engendré de deux façons : par un gradient hydraulique ou par électro-osmose.

IV.2.1.1 Gradient hydraulique

Le débit hydraulique se fait par l'application d'une différence de charge hydraulique à un sol, ce qui entraîne le déplacement de l'eau interstitielle vers le point de plus faible charge hydraulique. Ce phénomène est connu sous le nom de conductivité hydraulique des sols. Darcy propose une équation pour décrire la relation entre la différence de charge hydraulique appliquée et le débit à l'équilibre :

$$Q_h = k_h \cdot i \cdot A \quad \text{Eq. IV. 2}$$

Où:

Q_h : Débit (cm^3/s),

k_h : Conductivité hydraulique du milieu (cm/s),

i : Gradient hydraulique (Ah/l),

A : Aire de sol (cm^2).

Généralement, dans les expériences au laboratoire, la contribution de la conductivité hydraulique du sol est nulle puisque le gradient de charge hydraulique est volontairement maintenu à zéro. Aussi, les sols fins, ceux qui retiennent le plus les métaux lourds, ont généralement une conductivité hydraulique relativement faible. En éliminant le débit hydraulique, une variable est soustraite, ce qui permet de concentrer les efforts pour discerner la contribution au transport des contaminants de la migration électrique par rapport à celle de l'électro-osmose.

Ce point particulier a fait l'objet de plusieurs études au début des travaux sur la décontamination des sols par électrocinétique (Shapiro & Neretnieks, 1996 ; Probst, 1993 ; Yeung & Mitchell, 1993). Le débit observé dans un sol lorsqu'un champ électrique est appliqué, est défini par Shaw (1980) comme étant de l'électro-osmose.

Jusqu'à maintenant, le meilleur modèle pour décrire l'écoulement électro-osmotique est basé sur la théorie de la double couche (Couture, 1994). Pour un même sol, le débit électro-osmotique peut augmenter, diminuer et même changer de direction suite à une variation du potentiel zéta causée par l'acidification du sol ou l'adsorption d'ions (Mitchell, 1976).

La théorie d'Helmholtz-Smoluchowski (1917) suppose que le déplacement des ions présents dans la partie mobile de la double couche est responsable du mouvement de l'eau des pores, l'eau libre étant entraînée par viscosité. Soumis à un gradient électrique extérieur, les ions de la double couche se déplacent vers le pôle électrique de signe opposé, ils entraînent par action visqueuse l'eau libre des pores dans le même sens. La figure IV.2 (Casagrande, 1952) reproduit de façon simplifiée le mécanisme électro-osmotique. De plus, elle permet une distinction entre un écoulement électro-osmotique et hydraulique. Ce schéma permet de visualiser l'importance de l'écoulement électro-osmotique par rapport à un écoulement hydraulique. En effet, dans une argile, les débits électro-osmotiques sont généralement beaucoup plus importants que les débits hydrauliques.

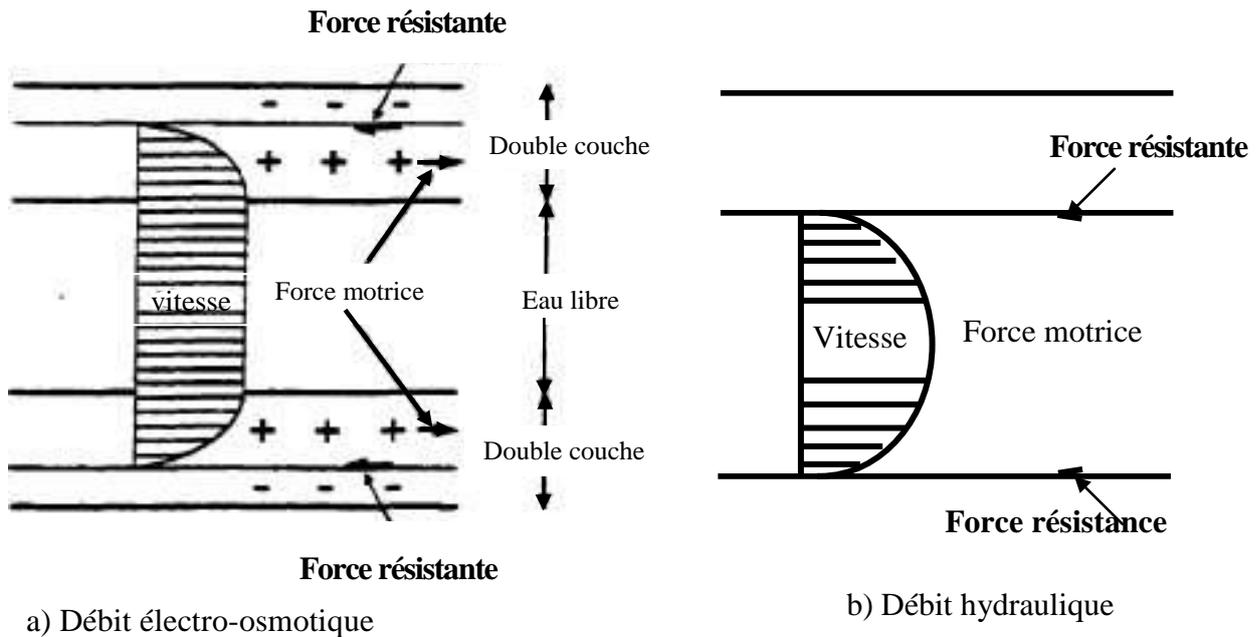


Figure IV.2 : Transport dans la double couche : Comparaison entre un écoulement électro-osmotique et un écoulement hydraulique (Casagrande, 1952).

IV.2.1.2 Electro-osmose

Les argiles, en particulier le kaolin et la montmorillonite, ont un coefficient de perméabilité hydraulique très faible, ce qui permet de négliger le terme de convection hydraulique par rapport au terme de convection électro-osmotique.

Dès qu'une espèce ionique d'un signe donné prédomine à la surface de la particule, l'application du champ électrique induit son mouvement. Son déplacement génère une force de viscosité sur le liquide assurant son mouvement dans la couche diffuse (Hunter, 1989).

IV.2.1.2.1 Théorie de Helmholtz-Smoluchowski

Helmoltz (1879) a été le premier à traiter analytiquement le phénomène électrocinétique. Il développe une équation pour le potentiel électrocinétique à l'interface d'une surface chargée. Son équation fut modifiée par Pellat (1897), qui introduisit la constante diélectrique et par Smoluchowski (1916) qui relia ce potentiel au phénomène électrophorétique. Cette théorie est connue sous le nom de la théorie de Helmholtz-Smoluchowski (Bosch, 2012).

Le flux d'eau est contrôlé par l'égalité entre la force électrique à l'origine du mouvement et la force de viscosité (le frottement) entre le liquide et la surface (Mitchell, 1993). La vitesse

électro-osmotique (v^{eo}) est exprimée en fonction de la constante diélectrique (ϵ), de la viscosité (η), du potentiel électrocinétique (ζ) et du gradient de potentiel (E),

$$V^{eo} = \frac{\epsilon \cdot \zeta}{\eta \cdot E} \quad \text{Eq. IV. 3}$$

L'expression du débit électro-osmotique (Q^{eo}) est obtenue en introduisant la section et la porosité

$$Q^{eo} = V^{eo} \cdot S \cdot n = k_e \cdot S \cdot E = k_i \cdot S \cdot j \quad [m^3 s^{-1}] \quad \text{Eq. IV. 4}$$

Où:

$$k_e = \frac{\epsilon \cdot \zeta \cdot n}{\eta} \quad [m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}] \quad \text{Eq. IV. 5}$$

$$k_i = \frac{\epsilon \cdot \zeta \cdot n}{\eta \cdot \sigma^m} \quad [m^3 \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}] \quad \text{Eq. IV. 6}$$

Cette partie est détaillée dans le chapitre V (Partie expérimentale).

IV. 2.1.2.2 Théories dérivées de la théorie de Donnan

- **Théorie de Schmid**

La théorie de Schmid est applicable aux pores de faibles diamètres. Elle assume une distribution uniforme des contre-ions dans les pores. Au lieu du potentiel zêta au plan de cisaillement, cette théorie utilise la densité de charge surfacique par unité de volume de pores selon Donnan (A_0). La vitesse électro-osmotique obtenue selon cette théorie dépend du carré du rayon de pores, (Mitchell, 1993).

$$A_0 = \frac{CEC \cdot h}{\rho_l} \quad \text{Eq. IV. 7}$$

$$V^{eo} = \frac{r^2 \cdot A_0 \cdot F \cdot E}{8 \cdot \eta} \quad \text{Eq. IV. 8}$$

- **Prédiction du volume électro-osmose selon Gray et Mitchell**

L'efficacité et le coût de l'électro-osmose dépendent de la quantité d'eau déplacée, l'électricité dépensée, le type de sol, le pourcentage d'eau dans le sol et la concentration de la solution (Gray & Mitchell, 1967).

Le flux électro-osmotique vers la cathode est plus important si le rapport (R) des cations (C^+) sur les anions (C^-) dans la couche diffuse est élevé. Ce rapport est fonction de la concentration de la solution (C_0), d'un terme relatif à l'activité de la solution (Γ), de la densité de l'eau (ρ_l) et de la densité de charge surfacique par unité de volume de pore (A_0 , Eq.IV.8).

$$R = \frac{C^+}{C^-} = \frac{1 + (1 + y^2)^{1/2}}{-1 + (1 + y^2)^{1/2}} \quad \text{Eq. IV. 9}$$

où :

$$y = \frac{2 \cdot C_0 \cdot \Gamma}{A_0} \quad \text{Eq. IV. 10}$$

Ainsi pour un sol à faible capacité d'échange cationique CEC tel que le kaolin, l'efficacité de l'électro-osmose est d'autant plus importante que le taux d'humidité sera grand et que la concentration de la solution est faible. En guise de comparaison, pour une même concentration de solution et un même taux d'humidité, le flux électro-osmotique est beaucoup plus faible dans un sol à forte CEC que celui ayant une faible CEC. Ces tendances sont présentées sur la figure IV.3.A, ainsi la comparaison par rapport à des résultats expérimentaux et donnée sur la figure IV.3.B.

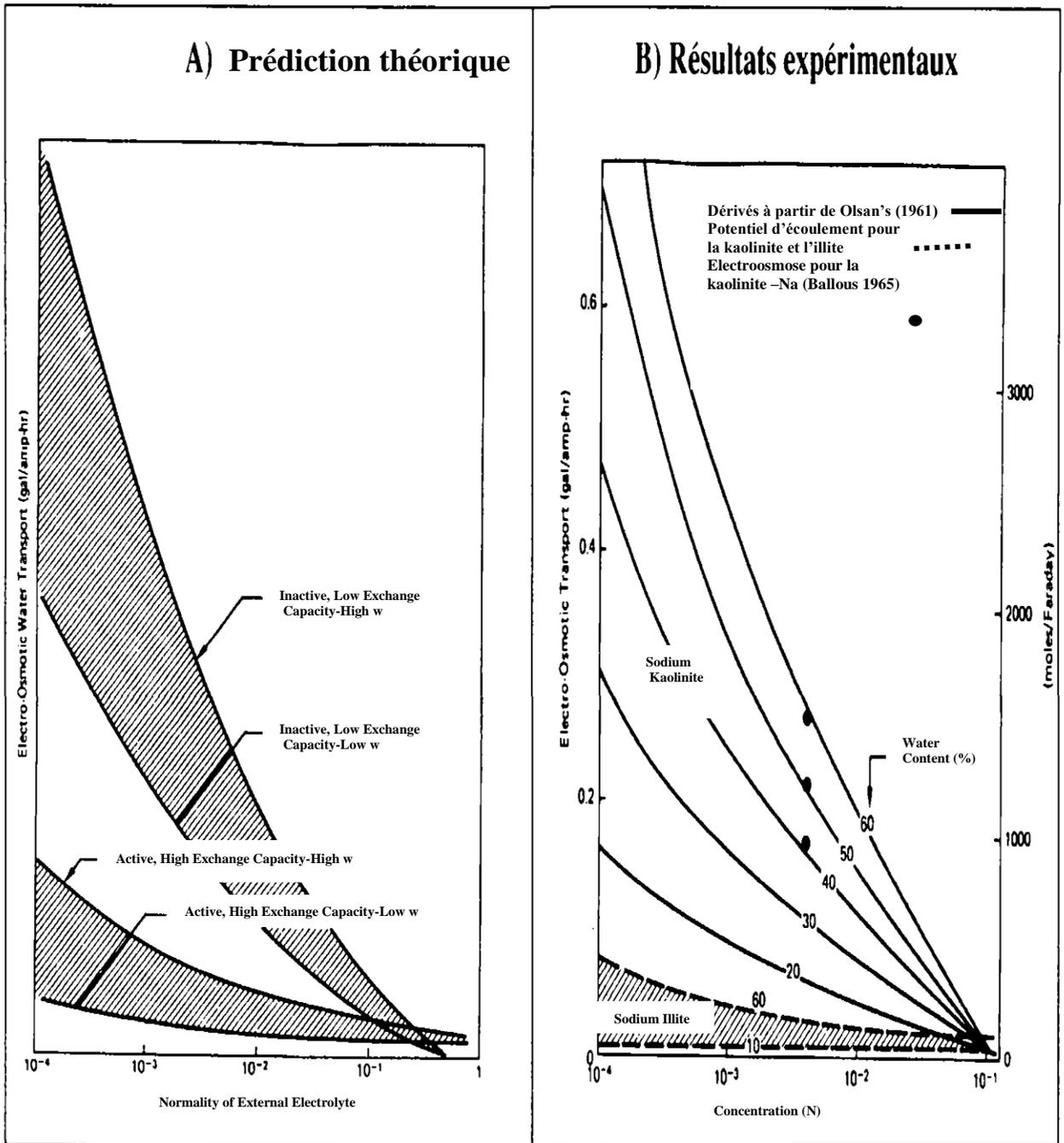


Figure IV.3 : Evolution du flux électro-osmotique en fonction de la concentration ionique dans l'électrolyte externe : Influence du taux d'humidité et la capacité d'échange de l'argile
 A) Prédications de la théorie, B) Résultats expérimentaux pour le kaolin (Gray et Mitchell, 1967)

Les argiles ayant une structure agrégée, le flux électro-osmotique est contrôlé principalement par des pores de grandes tailles. La viscosité et la permittivité sont des propriétés du fluide, elles sont supposées constantes d'une expérience à l'autre. De ce fait, leur impact sur le débit électro-osmotique est négligeable. Le gradient de potentiel et le potentiel zêta sont des paramètres déterminants. Le gradient de potentiel caractérise l'importance des conditions opératoires et le potentiel zêta illustre la dépendance entre l'argile et la solution de pore.

Le modèle présenté par Gray et Mitchell permet une approche intuitive et prédictive des phénomènes électro-osmotiques à partir des caractéristiques du sol. Il permet à priori une comparaison de deux sols différents.

IV.2.2. Diffusion

L'évolution d'une espèce en fonction de son gradient de concentration est appelée diffusion. Le transport par diffusion se fait sous un gradient de concentration et s'exprime par la première loi de Fick en régime permanent :

$$J_i = \frac{-D_0 \cdot dc}{dx} \quad \text{Eq. IV. 11}$$

Où

J_i : Flux de masse de l'espèce,

D_0 : Coefficient de diffusion à dilution infinie (cm^2/s).

dc/dx : Gradient de concentration.

Shackelford & Daniel (1991) étudièrent la diffusion de contaminant dans les sols. Ils proposèrent deux modifications à l'équation IV.11 pour prendre en considérations les influences du sol sur la diffusion des contaminants. D'abord, ils introduisent un facteur pour tenir compte du fait que le sol offre une surface de transport réduite par rapport à une solution. En effet, les grains de sol et l'air occupent une partie de la section des sols. Ce facteur, la saturation volumétrique est désigné par θ qui correspond au produit de la porosité (n), par la saturation (S_r) du sol (Eq.IV.10). L'autre facteur introduit est la tortuosité apparente du sol (τ_a) qui tient compte du chemin plus long que les ions ont à parcourir dans les sols par rapport à une solution et aussi d'autres facteurs difficiles à évaluer dont la tortuosité du sol n'est pas dissociée parce que, selon Shackelford & Daniel (1991), il est impossible de mesurer la

tortuosité des sols de façon indépendante. La première loi de Fick est modifiée selon ces facteurs et devient :

$$J_i = \frac{-D_0 \cdot \tau_\alpha \cdot \theta \cdot \partial C}{\partial x} = \frac{-D^* \cdot \theta \cdot \partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. IV. 12}$$

Où,

D^* : Coefficient de diffusion apparent (cm^2/s).

IV.2.3 Electromigration

En supposant une efficacité de 100% pour l'électrolyse de l'eau aux électrodes, le passage d'une mole d'électrons dans le circuit externe entraîne la formation d'une mole d'ions OH^- à la cathode et d'une mole d'ions H^+ à l'anode. Le résultat est un déséquilibre des charges d'une mole à chacune des électrodes. Pour rétablir l'équilibre la création d'une mole d'ions doit circuler dans le sol ou dans la solution comprise entre les électrodes (que ce soit des ions positifs, des ions négatifs ou une combinaison des deux). Les réactions d'électrolyse et le déplacement des ions se produisent simultanément pour respecter le principe de l'électroneutralité. Bard et Faulkner (1983) donnent l'expression unidimensionnelle du flux de masse par migration ($\text{mol}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$) pour une espèce i en solution dans une cellule d'électrolyse :

$$J_i = \frac{-\mu_i \cdot C_i \cdot \partial \phi}{\partial x} \quad \text{Eq. IV. 13}$$

Où,

ϕ : Potentiel électrique V ,

C : Concentration (moles/cm^3),

μ : Mobilité ionique ($\text{cm}^2/\text{s} \cdot V$).

La mobilité électrique d'unité $\text{cm}^2/\text{N} \cdot \text{s}$, est la vitesse à l'équilibre d'un ion par unité de champ électrique. Lorsque l'on applique à un ion un champ électrique $-\nabla \phi$, sa vitesse augmente jusqu'à ce que les forces de frottement équilibrent la force électrique ; à ce moment, la vitesse de l'ion est constante. La force due au champ électrique est $z_i \cdot e \cdot \nabla \phi$, où e est la charge d'électron. Les forces de friction peuvent être approximées par la loi de Stokes, soit $6\pi\eta r v$, étant la viscosité du milieu, (r) le rayon hydraté de l'ion et (v) sa vitesse. On obtient ainsi l'approximation de la mobilité électrique :

$$\mu = \frac{v}{\nabla\phi} = \frac{Z_i \cdot e}{6 \pi \cdot \mu \cdot r} \quad \text{Eq. IV. 14}$$

La vitesse d'ion est donnée par :

$$v_i = \frac{-\mu_i \cdot \partial\phi}{\partial x} \quad \text{Eq. IV. 15}$$

La relation de Nernst – Einstein (Probstein & Hicks, 1993 ; Bard & Faulkner, 1983) permet de faire le lien entre le coefficient de diffusion et la mobilité ionique pour une espèce *i* comme suit:

$$\mu_i = \frac{D_0 \cdot |z_i| \cdot F}{R \cdot T} \quad \text{Eq. IV. 16}$$

Où,

z_i : Valence de l'ion *i*,

F : Constante de Faraday,

R : Constante universelle des gaz (8,31 J mol⁻¹K⁻¹),

T : Température absolue (K).

Les mobilités des ions H⁺ et OH⁻ sont beaucoup plus élevées que celles des autres ions. On constate que les autres ions traversent la solution à une vitesse correspondant à l'équilibre entre la force de déplacement due au champ électrique et la force de friction à travers la solution. Les ions H⁺ et OH⁻ se déplacent également selon ce principe, mais ils profitent également du fait que le milieu environnant est en majorité constitué de H₂O. Les ions H⁺ et OH⁻ peuvent facilement passer d'une molécule d'eau à une autre (Bockris, 1974). Tout ce qu'il faut, c'est que les molécules d'eau soient bien orientées les unes par rapport aux autres. Un ion H⁺ doit attendre que le coté oxygène d'une molécule d'eau se présente devant lui dans le sens du champ électrique pour sauter sur cette molécule d'eau. En fait, l'ion H⁺ saute d'une molécule d'eau à une autre créant des ions hydronium temporaires. Le processus de transport par migration électrique pour l'ion H⁺ est montré sur la figure IV.4, et il est connu par le mécanisme de Grothuss

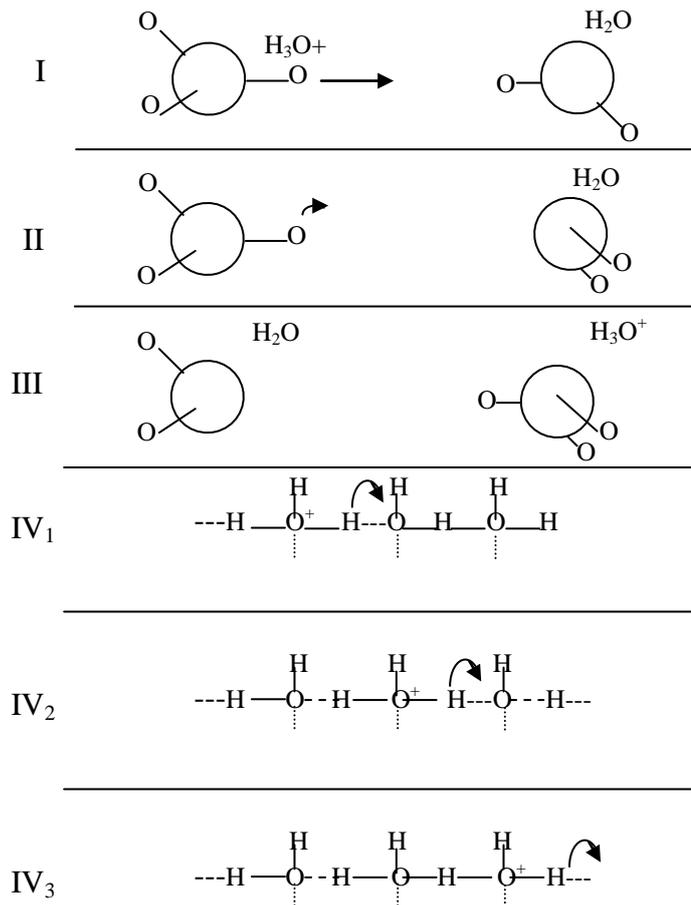


Figure IV.4 : Migration d'un H⁺ (Bockris, 1974)

Dans une solution électrolytique, le courant est généralement transporté par une combinaison du mouvement de l'ensemble des ions (anions et cations) qu'elle contient (Bard & Faulkner, 1983). Le courant associé à la migration ionique d'une espèce *i* est donné par :

$$i_i = \frac{-\mu_i \cdot |z_i| \cdot F \cdot A \cdot C_i \cdot \partial\phi}{\partial x} \tag{Eq. IV. 17}$$

Le terme de droite de cette équation est celui de l'équation Eq.IV.13 multiplié par $|z_i| F A$;

- A : Section totale de la solution,
- z_i : Valence de l'ion *i*,
- F : Constante de Faraday.

Ainsi, au sein de la solution, le courant est transporté par les ions en mouvement, chacun contribue au courant total par la quantité i_i .

$$\mu^* = \mu \cdot \tau_\alpha \quad \text{Eq. IV. 22}$$

IV.2.4 Electrophorèse

L'électrophorèse est le transport de particules chargées ou de colloïdes sous l'influence d'un champ électrique. Les contaminants liés aux particules mobiles peuvent ainsi être transportés. Du fait de la charge électrique en général négative, ces particules se déplacent en direction de l'anode. Les lois régissant ce phénomène sont identiques à celle de l'électro-osmose. On définit une mobilité électrophorétique (M_e) des particules telles que:

$$M_e = \frac{V_{ep}}{E} = \frac{\zeta \cdot \varepsilon_0 \cdot D}{4 \cdot \pi \cdot \eta} \quad \text{Eq. IV. 23}$$

Où,

M_e : Mobilité électrophorétique ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{V}^{-1}$),

V_{ep} : Vitesse de la particule (m s^{-1}),

E : Champ électrique (V m^{-1}),

ζ : Potentiel zêta (V),

ε_0 : Constante diélectrique du vide (1 ou $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$),

D : Constante diélectrique du liquide dans la couche diffuse ,

η : Viscosité du liquide (10^{-3} Pa.s).

La contribution de l'électrophorèse au transport de polluant semble peu importante dans les sols. Pour cela, ce mécanisme peut être négligé dans le transport des polluants pendant le traitement électrocinétique.

IV.2.5 Contribution relative des différents mécanismes de transport

Dans les sections précédentes, la description des différents mécanismes de transport impliqués dans la décontamination des sols par électrocinétique est présentée. Toutefois, cette description compartimentée ne permet pas, à priori, de bien discerner le ou les mécanismes de transport prépondérants. Afin de comprendre l'importance relative de ces derniers, les coefficients qui leur sont rattachés sont rassemblés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Coefficients des différents mécanismes de transport

Forme de transport	Coefficient	Force motrice	Source
Advection Hydraulique (sols fins) Électro-osmotique	0,001.10 ⁻⁶ – 10.10 ⁻⁶ (cm/s) 50.10 ⁻⁶ (cm ² /s V)	Gradient hydraulique Gradient électrique	(Holtz & Coll, 1990)
Diffusion H ⁺ OH ⁻ Métaux lourds (Cu²⁺)	93.1 10 ⁻⁶ (cm ² /s) 52,8 10 ⁻⁶ (cm ² /s) 7.13 10 ⁻⁶ (cm ² /s)	Gradient deconcentration	(Shacklford & Coll, 1991)
Migration H ⁺ OH ⁻ Métaux lourds (Cu²⁺)	3635 10 ⁻⁶ (cm ² /s V) 2050 10 ⁻⁶ (cm ² /s V) 556 10 ⁻⁶ (cm ² /s V)	Gradient électrique	(Lide, 1993)

Le gradient hydraulique appliqué à des sols fins est nul, entraînant un traitement électrocinétique qui est aussi nul. Pour ce qui est de la diffusion, (Bard & Faulkner, 1983) affirment, que loin des électrodes, les gradients de concentration sont généralement faibles et la contribution de la migration au courant est largement prépondérante. De plus, le tableau IV.1 montre que les coefficients de diffusion sont plus faibles que ceux de l'advection électro-osmotique et de la migration électrique pour les métaux lourds. Reste à distinguer la contribution de l'électro-osmose de la migration électrique, Dans les deux cas, la force motrice du mouvement est un gradient électrique. Il faut noter qu'au début des travaux, les choses n'apparaissaient pas aussi claires que dans le tableau IV.3. Plusieurs recherches basées sur l'électro-osmose comme mécanisme principal de transport sont entreprises (Shapiro & Probstein, 1993 ; Yeung & Mitchell, 1993).

Maintenant, la migration électrique est reconnue comme mécanisme principal de transport en électrocinétique (Acar & Coll, 1996; Clarke & Coll, 1995). Les coefficients de migration sont généralement au moins dix fois plus élevés que ceux du débit électro-osmotique. De plus, suite à l'acidification du sol, pour solubiliser les métaux lourds, le débit électro-osmotique diminue grandement et, quelquefois même, s'inverse (Beaulieu, 1995).

Une observation bien documentée confirme la dominance de la migration électrique sur l'électro-osmose comme mécanisme de transport. Elle consiste en la pénétration des ions OH⁻, générés à la cathode par électrolyse de l'eau, qui précipitent les métaux lourds, et neutralisent les ions H⁺ dans le sol. L'existence de cet endroit, appelé « iso-electric focusing

point », confirme que les ions OH^- pénètrent le sol par migration électrique malgré le débit électro-osmotique (Jacobs & Coll, 1994).

Enfin, la figure IV.5 proposée par Clarke & Coll (1995), présente les vitesses relatives de la migration électrique efficace par rapport à la vitesse due au débit électro-osmotique. Cette figure montre que la migration électrique est le mécanisme de transport dominant pour des k_e de l'ordre de 10^{-4} cm/s ou moins.

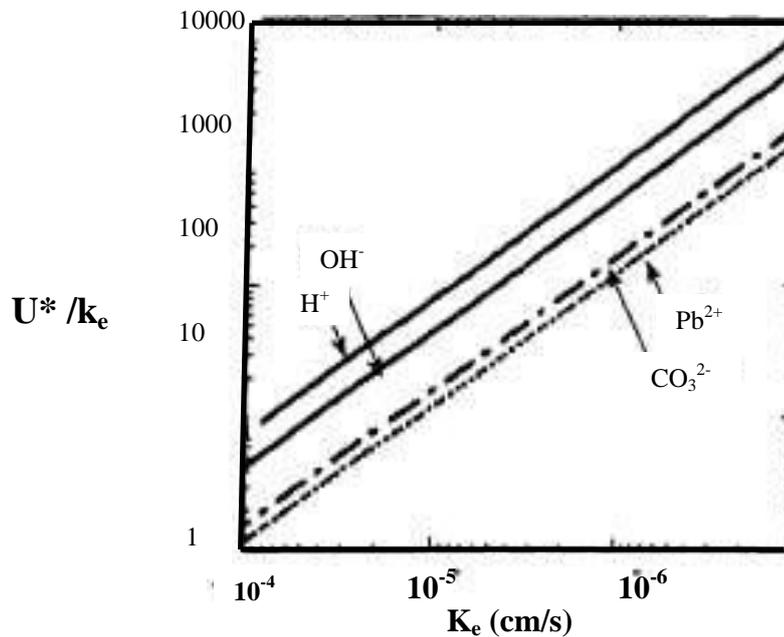


Figure IV.5: Vitesse relative générée par migration électrique efficace par rapport à l'électro-osmose (Clarke et Coll., 1995)

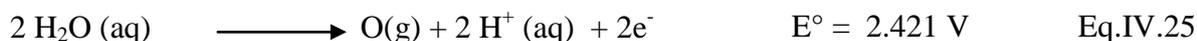
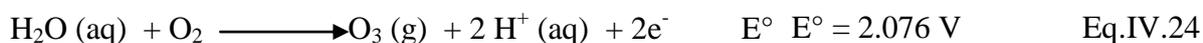
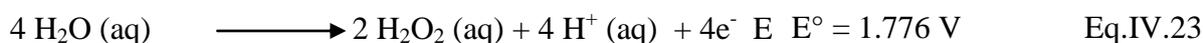
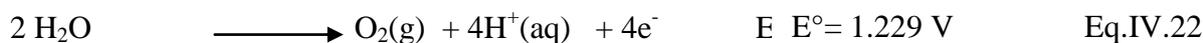
Le rapport μ^*/k_e défini comme étant le nombre de Peckfet (Acar & Coll, 1994), exprime l'apport relatif du transport des contaminants de la migration électrique par rapport au débit électro-osmotique.

IV.2. 1 Réactions à l'anode

Comme présenté précédemment, lorsque le potentiel d'une électrode passe de sa valeur à l'équilibre à des valeurs plus positives, la substance oxydée en premier est l'oxydant du couple dont le potentiel (E) est le plus faible. Certaines réactions d'oxydation impliquent la production de gaz. Les réactifs à l'oxydation peuvent aussi être les matériaux constituant l'anode ou les substances électro-actives en contact avec cette dernière. Comme l'acidification du sol est primordiale pour solubiliser les métaux lourds, un matériau inerte (carbone) est

choisi pour l'anode afin de favoriser la réaction d'oxydation de l'eau produisant des ions H^+ . Il existe quatre façons pour produire cette importante réaction en électrocinétique.

Les réactions possibles s'écrivent (Lide, 1993) :



L'équation Eq.IV.22 montre que la réaction d'oxydation de l'eau, produit de l'oxygène en plus des ions H^+ ; elle a un potentiel standard de 1,229 V qui augmente avec la saturation en oxygène de l'eau à l'anode suivant l'équation de Nernst. Cette saturation en oxygène peut éventuellement faire augmenter le potentiel à un niveau tel que la réaction Eq.IV.23 pourrait prendre la relève. Cette dernière produit du peroxyde d'hydrogène qui est un très bon oxydant pour la matière organique, mais ne produit pas de gaz.

A un potentiel encore plus élevé, se produit la réaction Eq.IV.24 qui consomme de l'oxygène. Enfin, la réaction Eq.IV.25 décrit une autre réaction d'oxydation de l'eau avec un potentiel de 2,421 V. Ces quatre équations produisent des ions H^+ avec la même efficacité mais la production de gaz n'est pas la même dans tous les cas. Les potentiels généralement obtenus à l'anode dans les essais de décontamination des sols par électrocinétique, bien que mesurés de façon grossière, ne dépassaient généralement pas 1.3 V, ce qui indique que la réaction Eq.IV.22 est probablement la réaction dominante (Beauregard, 1996 ; Beaulieu, 1995).

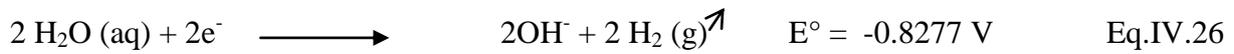
Plusieurs autres réactions peuvent se produire à l'anode. Pour établir lesquelles sont possibles, on doit considérer tous les réactants qui peuvent être en contact avec l'anode et leur potentiel standard d'oxydation. La température, les concentrations et le surpotentiel de l'électrode sont aussi des facteurs qui peuvent influencer la possibilité d'oxydation des réactants par rapport à leur potentiel standard.

IV2.2 Réactions à la cathode

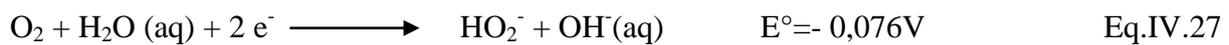
La réduction est une réaction électrochimique qui se produit quand le potentiel d'une électrode passe de sa valeur à l'équilibre à des valeurs plus négatives. La substance qui est réduite la première est le réducteur du couple dont le potentiel (E) est le plus élevé.

De plus, il est important de noter que certaines réactions de réduction impliquent la production de gaz. Les réactifs à la réduction sont des solutés en contact avec la cathode.

Plusieurs réactions peuvent se produire à la cathode et elles consistent à la réduction des cations qui viennent en contact avec la cathode suite à leur déplacement. L'eau, qui sert de support aux électrolytes, peut être réduite à la cathode. Les réactions relatives à la réduction de l'eau sont les suivants (Lide, 1993) :



En présence d'oxygène, plusieurs autres réactions de réduction de l'eau sont également possibles telles que (Lide, 1993) :



Ces équations permettent de constater que c'est la réaction décrite par l'équation Eq.IV.29 qui se produit en premier et ce jusqu'à épuisement de l'oxygène, ensuite, c'est la réaction de réduction de l'eau selon l'équation Eq.IV.26 qui prend le relais pour le dégagement de l'hydrogène. Il faut remarquer qu'en milieu acide, la réaction qui prévaudra sur la réduction de l'eau Eq.IV.26 sera la réduction de l'hydrogène comme suit (Lide, 1993) :



Cette réaction produit de l'hydrogène gazeux.

Ces ions migrent à travers la zone contaminée entraînant des changements localisés de pH. S'il s'agit d'une baisse de pH, la désorption des ions contaminants aura lieu. En revanche, s'il s'agit d'une hausse de pH, le risque de précipitation des espèces ioniques est augmenté. La précipitation est indésirable car elle entraîne l'immobilisation des contaminants et réduit, par colmatage, la perméabilité de la zone à l'eau. Elle peut être évitée grâce à l'ajout d'eau ou d'acide dilué dans le puits d'installation de la cathode afin d'empêcher la migration des ions OH^- dans la zone à traiter.

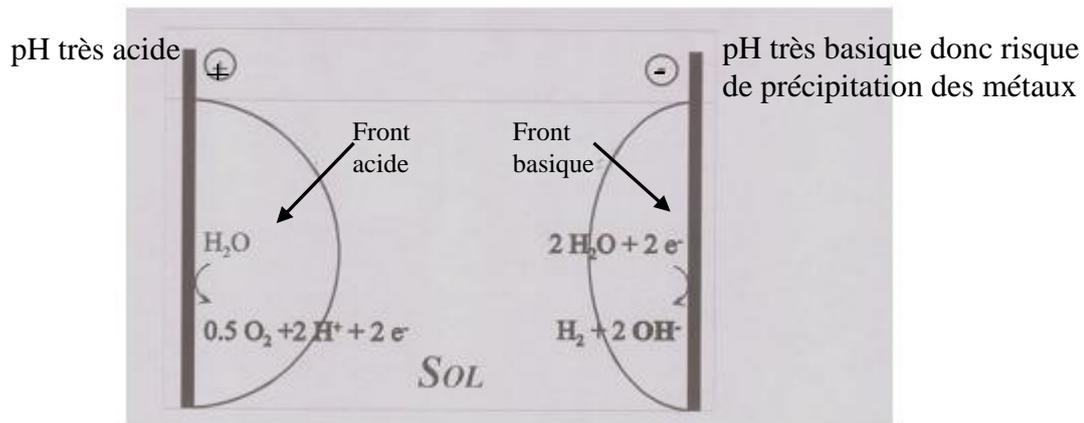


Figure IV.6 : Réaction d'électrolyse de l'eau et gradient de pH

IV.3. Influence du traitement électrochimique

La chimie du sol et ses caractéristiques d'adsorption sont très sensibles au pH. Le contrôle de ce paramètre permet d'influencer le comportement du sol. La migration des espèces ioniques dans le système modifie la composition locale du liquide de pores. Ces variations affectent l'état de surface du sol et influencent la réactivité chimique des espèces présentes.

a) Type de pollution traitée

Les contaminants pouvant être extraits sont :

- métaux lourds (plomb, mercure, cadmium, nickel, cuivre, zinc, chrome) ;
- radioéléments (Cs137, Sr90, Co60, U) ;
- anions (NO_3^- , SO_4^{2-}) ;
- cyanures (CN^-) ;
- explosifs ;
- hydrocarbures halogénés (TCE).

IV.4 Performances

L'électrocinétique est développée principalement pour traiter les sols à faible perméabilité, particulièrement ceux à forte teneur en argile. Ce procédé convient bien pour des sols à faible capacité d'échange cationique (CEC) et à faible salinité. L'électrocinétique a atteint des rendements de :

- 75 à 95 % pour le plomb, le cadmium et l'uranium (concentrations initiales de 2 000 mg/kg) ;
- 85 à 95 % pour le phénol (concentrations initiales de l'ordre de 500 mg/kg) ;

IV.4.1 Avantages

- Alors que la faible perméabilité d'un sol est souvent un obstacle aux techniques classiques de dépollution in-situ, elle correspond en revanche à la meilleure situation d'application de l'électrocinétique (conductivité hydraulique $<10^{-5}$ cm/s) ;
- Il n'existe actuellement aucune autre solution viable de traitement in-situ des métaux dans la zone insaturée. Les techniques ex-situ déjà existantes sont appliquées pour de faibles superficies et profondeurs.

IV.4.2 Inconvénients

- Le procédé d'électrocinétique est limité par la solubilité du contaminant et sa désorption;
- L'hétérogénéité de la zone de sol traitée peut entraîner des courants moindres dans certaines parties. La décontamination de ces zones peu conductrices sera donc plus lente voire inexistante ;
- L'échauffement du sol est indésirable dans ce procédé puisqu'il aboutit à un assèchement de la zone chauffée et donc à une perte de conductivité ;
- Le contrôle du pH est critique afin d'éviter la précipitation des contaminants couramment rencontrés au voisinage de la cathode provoquant leur immobilisation.
- Ne s'applique que pour les sols homogènes.

Chapitre V : Partie expérimentale

Cette partie est dédiée à l'aspect pratique de l'étude où la méthodologie adoptée, les procédures d'essai et de mesure, ainsi que les résultats trouvés sont détaillés.

A noter que la dépollution des sols par traitement électrocinétique est réalisée pour les sols suivant : la Kaolinite, le mélange (60 % kaolinite + 40% CaCO₃) et le mélange (kaolinite + 0.1 M NaCl).

V.1 Description de la procédure expérimentale

V.1.1 Produits utilisés

a) Les produits chimiques

- Acide éthylènediaminetétraacétique C₁₀H₁₆N₂O₈(EDTA), Aldrich, de pureté 99.5% ;
- Acide citrique C₆H₈O₇, Aldrich, de Pureté 99.5% ;
- Nitrate de plomb Pb(NO₃)₂, Merck, de Pureté 99.5%.

b) Les sols

- Kaolinite ;
- Mélange : 60 % kaolinite + 40% CaCO₃ ;
- Mélange : kaolinite + 0.1 M NaCl.

V.1.2. Préparation des solutions et des sols

Les trois (03) sols utilisés dans cette étude sont artificiellement contaminés au laboratoire ; ils sont premièrement séchés, puis mélangés à la teneur en eau désirée (limite de liquidité de chaque sol) avec une solution contenant du plomb. Ces solutions contaminantes ont été préparées en mélangeant une quantité de sels de nitrate de plomb avec une quantité d'eau distillée :

a) Solution de Nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$

Le métal toxique sélectionné pour ce travail est sous la forme de $Pb(NO_3)_2$; il est utilisé sous forme de nitrate de métal car les ions nitrates n'ont aucune affinité pour les métaux lourds (Plassard et al., 2000 ; Jang et al., 2007).

La solution est préparée en dissolvant une quantité (en g) de produits chimiques dans de l'eau dé-ionisée pour atteindre une concentration égale à 0.1 M.

b) Solution d'Acide citrique : de concentration de 0.1 M.**c) Solution d'EDTA: elle est préparée pour atteindre une concentration de 0.1 M.****d) Préparation des échantillons de sols**

- Le sol est préparé en mélangeant 80 ml d'une solution de nitrate de plomb (0,1 M) à 1000 g de sol à la limite de liquidité W_L du sol utilisé.
- Le mélange sol-solution de plomb est agité mécaniquement à 25°C ; l'équilibre d'adsorption est établi pendant une durée d'une heure. Une fois atteint, le sol contaminé est placé et compacté dans la cellule électrocinétique de forme cylindrique.
- Les échantillons du sol sont ensuite soumis à une tension externe de 25 V qui correspond à un gradient de tension de 2 volts/cm. L'expérience est répétée pour les différentes durées de 48, 72, 96, 120 et 168 heures (Figure V.1.5).

e) Limite de liquidité

La limite de liquidité est la limite entre l'état liquide et l'état plastique ; elle se détermine au moyen d'un appareil normalisé, appelé « coupelle de Casagrande ».



Figure V.1.1 : Coupelle de Casagrande

Les limites d'Atterberg sont des essais qui permettent de définir les indicateurs qualifiant la plasticité d'un sol :

- Limite de liquidité w_L : limite entre l'état liquide et l'état plastique
- Limite de plasticité w_p : limite entre l'état liquide et l'état solide
- Limite de retrait w_s : limite entre l'état solide avec retrait et l'état solide sans retrait.

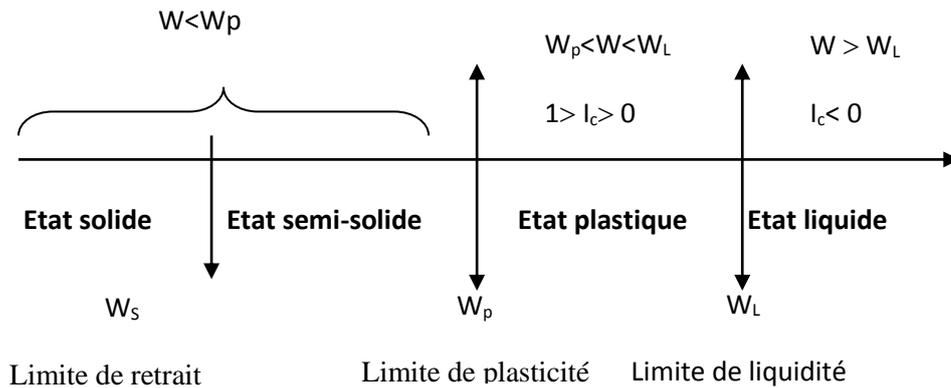


Figure V.1.2 : Les limites d'Atterberg

Les figures ci-dessous illustrent les limites de liquidité trouvées pour les sols étudiés :

1) Kaolinite

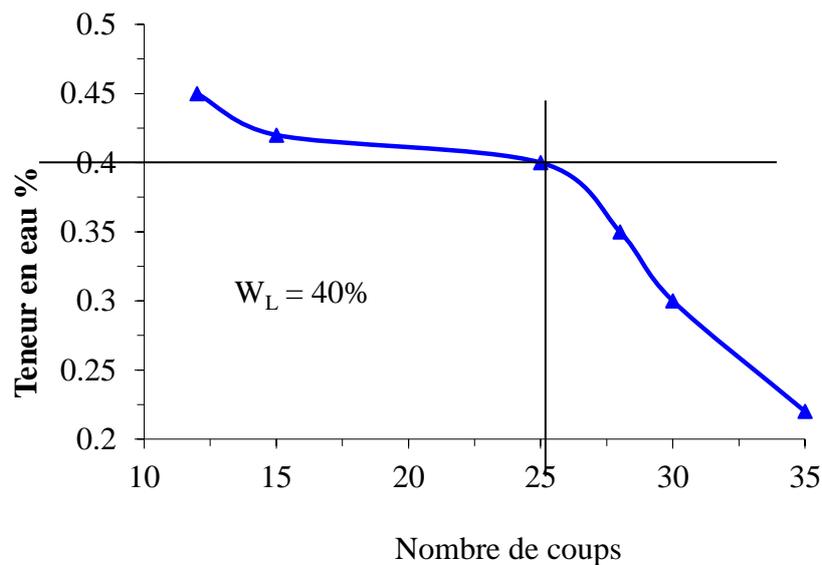


Figure V.1.3 : Limites de liquidité de la Kaolinite

2) Mélange Kaolinite + 40% CaCO₃

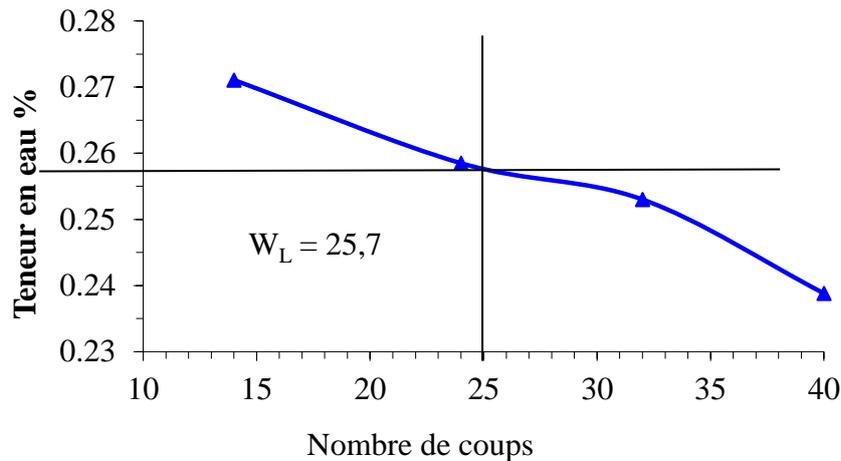


Figure V.1.4 : Limites de liquidité de la Kaolinite + CaCO₃

V.1.3 Description de l'expérience d'électrocinétique

Pour rappel, l'électrocinétique est l'une des méthodes de dépollution des sols. Elle consiste à appliquer, à l'aide d'électrodes, une différence de potentiel électrique à un sol dans le but d'extraire les métaux lourds.

a) Description du montage

La figure V.1.5 illustre le montage de la cellule électrocinétique utilisé lors des essais et qui contient :

- Une cellule alimentée par une source de courant continu qui permet d'appliquer un courant constant ou une différence de potentiel constante ;
- Un cylindre en plexiglas de dimensions 12 cm de longueur et 3,4 cm de diamètre où le sol est placé afin d'éviter les dangers de l'électricité,
- La cellule est reliée à deux réservoirs anodique et cathodique où sont introduites deux électrodes en graphite (2,8 x 12 x 0,43 cm) partiellement immergées dans les deux solutions anodique et cathodique ;
- Les deux électrodes sont reliées à une alimentation d'énergie de courant continu (0-300 V et 0 à 1 A) où un potentiel constant de 25 volt est appliqué ;
- Chaque réservoir anodique et cathodique de la cellule est relié à des éprouvettes graduées ayant un volume de 250 ml, dont l'utilisation facilite les mesures de volume électro-osmotique ;

- Le sol est séparé des deux réservoirs cathodique et anodique par deux plaquettes en fibres textiles de propylène pour empêcher ses particules d'accéder à la solution d'électrolyte permettant ainsi le passage de la phase liquide et des ions ;
- La cellule est placée horizontalement pour diminuer les gradients hydrauliques. La circulation des solutions cathodique et anodique est assurée avec une pompe péristaltique (à débit constant de 1,2 ml /min) à partir des éprouvettes gradués ;
- Tout au long du processus du test, les variations du niveau des solutions anodique et cathodique sont contrôlées et ajustées pour empêcher la formation d'un gradient hydraulique à travers l'échantillon ;
- L'évolution du potentiel et du courant électrique dans l'échantillon en fonction du temps pendant l'électrocinétique, est mesurée en introduisant deux fils fins inoxydables en platine à intervalle de 10 cm.

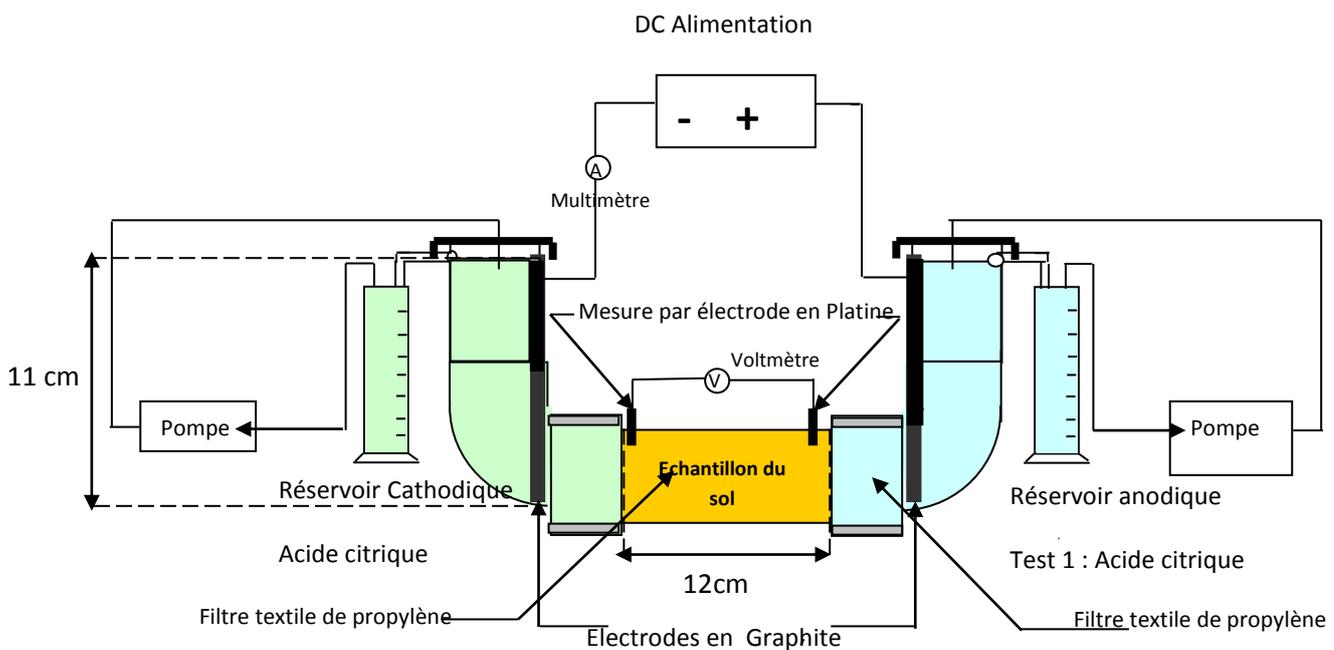


Figure V.1.5: Description du montage expérimental

b) Paramètres mesurés au cours de l'électrocinétique

Les différents paramètres mesurés pendant le traitement électrocinétique sont les pH des réservoirs anodique et cathodique, le potentiel et l'intensité électrique, ainsi que le flux électro-osmotique.

b.1) Mesure et contrôle de pH dans les deux réservoirs anodique et cathodique

- Durant le phénomène de l'électrocinétique, l'électrolyse de l'eau se traduit par la formation des ions H^+ (solution de pH faible) à l'anode et des ions OH^- (solution à pH élevé) à la cathode ; ces ions tendent à migrer vers l'électrode de charge opposée par électro-migration (Reddy et al., 2001) ;
- La solution acide produite à l'anode migre typiquement dans le sol vers la cathode, abaissant ainsi le pH à la longueur de l'échantillon. Comparés aux ions H^+ , les ions OH^- qui ont de grands rayons ioniques et une faible mobilité, migrent plus lentement (Acar & Alshawabkeh., 1993) ;
- Des essais préliminaires d'électrocinétique sont réalisés en introduisant de l'eau distillée dans les deux compartiments anodique et cathodique. Durant ces essais, le pH initial est égal à 6,3, puis varie et atteint après 2 heures de traitement une valeur de 3 au réservoir anodique, et la valeur de 10,6 au réservoir cathodique. Cette dernière favorise la précipitation du composé métallique aux environs de la cathode d'où l'impossibilité d'extraire le métal dans ces conditions ;
- La mobilisation du plomb durant le traitement électrocinétique nécessite l'acidification du sol pollué. Guzman et al. (1990) montrent que pour dissoudre et extraire le plomb du sol, il est nécessaire que la valeur du pH du sol soit inférieure à 6. Aussi Virkutyte et al. (2002) rapportent que les réactions de précipitation du plomb seront à un niveau minimum si le pH du sol est inférieur à 4.
- Pour éviter la précipitation du plomb pendant l'électrocinétique, l'utilisation d'un acide dans les deux réservoirs anodique et cathodique, ainsi que le contrôle de leurs pH est obligatoire pour éviter l'augmentation de ce dernier. Cette étude se base sur la détermination du rôle des deux réservoirs anodique et cathodique et leur influence sur le mécanisme d'extraction du plomb dont le transport et l'élimination peut s'effectuer par un procédé électrocinétique selon deux manières différentes:

1) Changement de l'acidité du pH du sol par l'utilisation de 0,1 M d'acide citrique au niveau des deux réservoirs cathodique et anodique (Test 1) (Bonnilla et al., 2000; Lee & Yang, 2000 ; Zhoo et al., 2003, 2004).

L'augmentation du pH du réservoir cathodique en raison de la formation des ions OH^- par l'électrolyse de l'eau, favorise la précipitation du contaminant métallique cationique à la cathode, conduisant à une réduction de l'élimination des contaminants.

Les acides faibles tels que l'acide citrique, peuvent être introduits à l'anode pour dépolariser les ions hydroxyle produits à la cathode.

Le front acide H^+ avance à travers le sol vers la cathode par électro-osmose ou par électro-migration, ce qui provoque l'échange entre les ions H^+ et le cation adsorbé Pb^{+2} dans la double couche électrique des particules de sol contaminé.

2) Formation des complexes par l'utilisation de 0,1 M d'acide citrique au réservoir cathodique et 0,1 M d'EDTA dans le réservoir anodique.

Les agents chélatants tels que l'EDTA (Test 2) forment des complexes solubles avec les ions de plomb réduisant ainsi la quantité du métal retenu par les particules du sol. Ces complexes peuvent être chargés augmentant par conséquent la mobilité du métal facilitant ainsi son élimination.

- Le pH des deux réservoirs est contrôlé pendant l'électrocinétique en changeant les solutions acides quand le pH dépasse une valeur de 3 dans les réservoirs anodique et cathodique.

b.2) Mesure de la variation de potentiel et d'intensité électrique lors d'électrocinétique

Une source d'alimentation est utilisée pour appliquer une tension constante de 25 volts à l'électrode en graphite. Un multimètre est utilisé pour mesurer le courant électrique (mA) et le voltage passant à travers le sol pendant le traitement électrocinétique en utilisant deux fils fins inoxydables. Le courant est proportionnel à la quantité du métal présente dans le sol, car les ions contaminants contribuent à la force ionique (conductivité) de la solution interstitielle (Reddy et al., 2002).

b.3) Flux électro-osmotique

Le flux électro-osmotique est directement lié au coefficient de perméabilité électro-osmotique, qui est lié au potentiel zêta du sol (Chang et al., 2006). Le flux électro-osmotique augmente également en même temps avec la négativité du potentiel zêta. Le potentiel zêta est une fonction complexe des propriétés du sol et de la composition chimique de l'eau interstitielle (Reddy et al., 2001). Un modèle de calcul a été proposé par Helmholtz-Smoluhowski.

$$Q_e = K_e \cdot I_e \cdot A, \text{ et } K_e = \frac{-\zeta \cdot \epsilon}{4 \cdot \pi \cdot \eta} \quad \text{Eq.V.1}$$

Où :

Q_e : Flux électro-osmotique ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$),

k_e : Coefficient électro-osmotique de perméabilité ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$),

I_e : Gradient de potentiel (V cm^{-1}),

A : Surface de l'échantillon cm^2 ,

η : Viscosité da solution interstitielle (Ns cm^{-2}),

ε : Constante diélectrique de la solution interstitielle ($\text{C V}^{-1}\text{cm}^{-1}$),

ζ : Potentiel zêta du sol (V).

Dans cette étude, le flux électro-osmotique Q_e est déterminé par :

$$Q_e = \frac{V}{t} \quad \text{Eq. V. 2}$$

Où :

V : Volume électro-osmotique (ml), déterminé directement à partir de l'éprouvette graduée utilisée comme réservoir cathodique pendant le traitement électrocinétique,

t : Temps de traitement électrocinétique (s).

Le coefficient de perméabilité électro-osmotique (K_e) est déterminé à partir de l'équation

$$K_e = \frac{Q_e}{I_e \cdot A} \quad \text{Eq. V. 3}$$

Où :

$A = \pi R^2$ (R est le rayon de la cellule) (cm^2).

c) Paramètres de sol mesurés à la fin du traitement électrocinétique

Après traitement électrocinétique du sol pollué par le plomb, l'échantillon de 12 cm est subdivisé en 5 parties égales à partir de l'anode ; chaque partie mesure environ 3 cm :

1. D1 : à 0 cm de l'anode ou 0 distance normalisée ;
2. D2 : à 3 cm de l'anode ou 0.25 distance normalisée ;
3. D3 : à 6 cm de l'anode ou 0.50 distance normalisée ;
4. D4 : à 9 cm de l'anode ou 0.75 distance normalisée ;
5. D5 : à 12 cm de l'anode ou 1 distance normalisée (à 0 cm de la cathode).

Au niveau de chaque partie, les paramètres suivants sont déterminés :

- le pH du sol ;
- la conductivité du sol ;
- la quantité d'eau ;
- la concentration du plomb restante dans le sol.

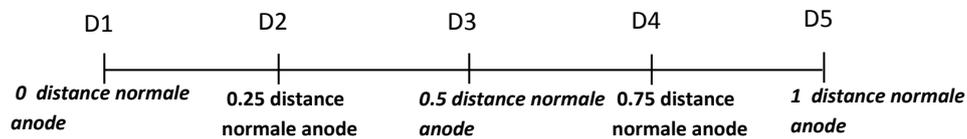


Figure V.1.6 : Subdivision de l'échantillon en 5 zones

c.1) pH du sol

Le pH du sol est mesuré à la fin de l'électrocinétique en appliquant la norme NF ISO 10390, qui utilise un rapport de masse du sol séché à 40 °C / Volume d'eau : 1 / 2.5.

c.2) La conductivité électrique du sol

La conductivité électrique du sol est essentiellement liée à la quantité d'ions présents dans l'eau interstitielle, de leur charge et de leur mobilité électrique (Acar & Coll, 1994 ; Thompson et al., 1994). Hamed et al., (1991) affirment que la résistivité du sol diminue (i-e sa conductivité augmente) lorsque son pH diminue.

Cette affirmation s'explique, d'une part, par le fait que les ions H^+ sont plus mobiles que les cations en général, et d'autre part, parce qu'un sol plus acide contient généralement plus d'ions dans la solution interstitielle. En se basant sur le fait qu'un sol acide est plus conducteur qu'un sol basique, il devient possible d'observer l'avancée du front acide en suivant l'évolution de la conductivité du sol le long de la cellule de traitement. La conductivité électrique de l'échantillon est mesurée à la fin de la technique d'électrocinétique par la méthode $CE_{1/5}$, qui utilise le rapport d'une masse du sol séché à 40 °C à 5 volumes d'eau.

c.3) Détermination de la concentration du plomb et la quantité d'eau dans le sol

La concentration du plomb dans le sol est mesurée par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA). Une partie du sol pesant chacune 10 g, est mélangée avec 100 ml de 0,1 M HCl - pendant une (1) heure à une vitesse de 120 à 180 tr/min. Le sol est filtré avec un papier filtre whatman N° 42. Le filtrat est analysé par SAA pour déterminer la concentration du plomb. Les cinq parties du sol ont été préparées de la même façon.

La quantité d'eau dans l'échantillon est déterminée par séchage à 100 °C au niveau d'un four.

V.2 Dépollution des sols par électrocinétique

V.2.1 Kaolinite

La kaolinite nommée kaolin aussi P300, est commercialisée par Dousselin (Rhône, France). Hammad (2010) montre par des mesures de granulométrie laser que 100% du matériau est inférieur à 80 μm et 59 % à 2 μm . La caractérisation minéralogique du matériau par diffraction de rayons X sur la poudre, montre une présence dominante de kaolinite, de quelques traces de quartz et de feldspath. La caractérisation géotechnique indique que les limites de plasticité et de liquidité sont respectivement de 20 % et 40 %. La densité des grains solides est égale à 2,65. Le choix de la kaolinite est justifié par la simplicité de ses caractéristiques comparée à celles d'un échantillon naturel constitué de plusieurs composés. La kaolinite polluée par le plomb est traitée en appliquant un gradient de potentiel de 2 V/cm à l'échantillon. Comme fluide de contrôle, on utilise l'acide citrique ou l'EDTA au niveau du réservoir anodique et uniquement l'acide citrique au niveau du réservoir cathodique. Deux tests sont effectués pendant le traitement électrocinétique :

Tests 1 : Contrôlé à la cathode et à l'anode par l'acide citrique (H_3Cit).

Test 2 : Contrôlé à la cathode par l'acide citrique et à l'anode par l'EDTA (H_4EDTA).

V.2.1.1 Présentation des résultats et interprétation

Pour chaque paramètre de mesure, les résultats des deux tests, sont illustrés par des figures indiquant leur évolution en fonction du temps.

V.2.1.1.1 pH anodique et cathodique

La figure V.2.1 représente l'évolution du pH des deux réservoirs anodique et cathodique en fonction du temps.

i) Test 1 : le pH dans le réservoir anodique diminue à partir de 2.5 et atteint une valeur stable de 2, par contre au niveau du réservoir cathodique, le pH augmente à partir de 1.5 et atteint une valeur stable de 2.5.

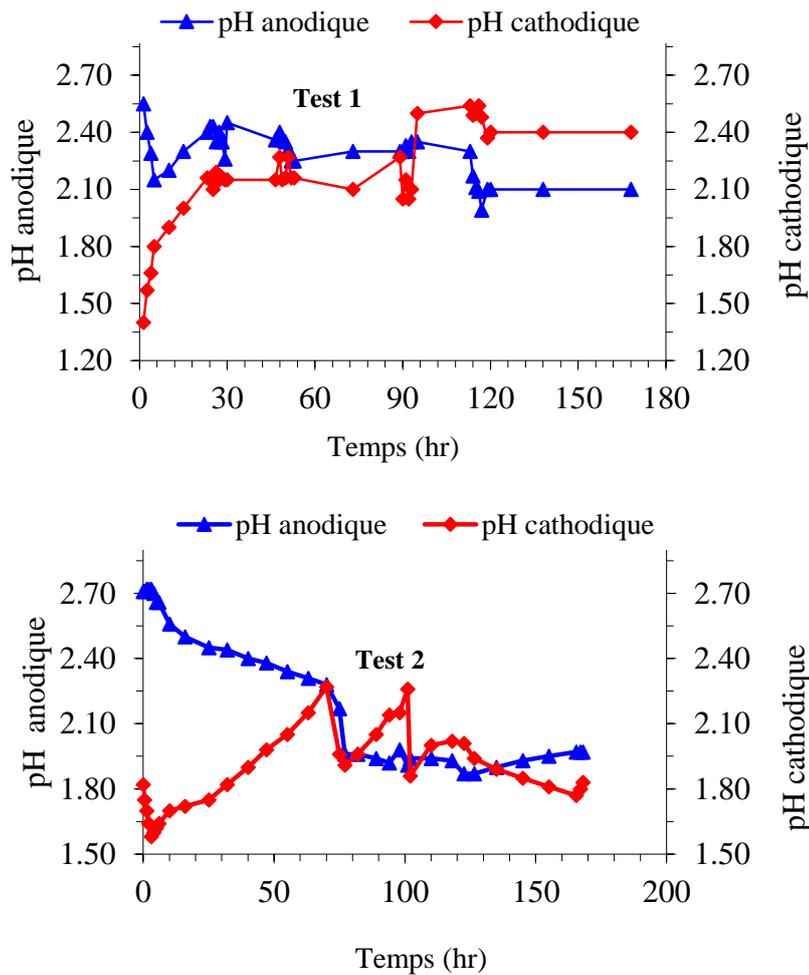


Figure V.2.1 : Evolution des pH anodique et cathodique durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2

ii) Test 2 : le pH dans le réservoir anodique diminue à partir de 2.7 et atteint une valeur stable de 2, tandis que pour le réservoir cathodique le pH augmente à partir de 1.75 et atteint une valeur stable de 2.

V.2.1.1.2 pH du Sol

Avant l'application du potentiel électrique, le pH initial de la kaolinite polluée au plomb était de **5,18**. La figure V.2.2 illustre ce qui suit :

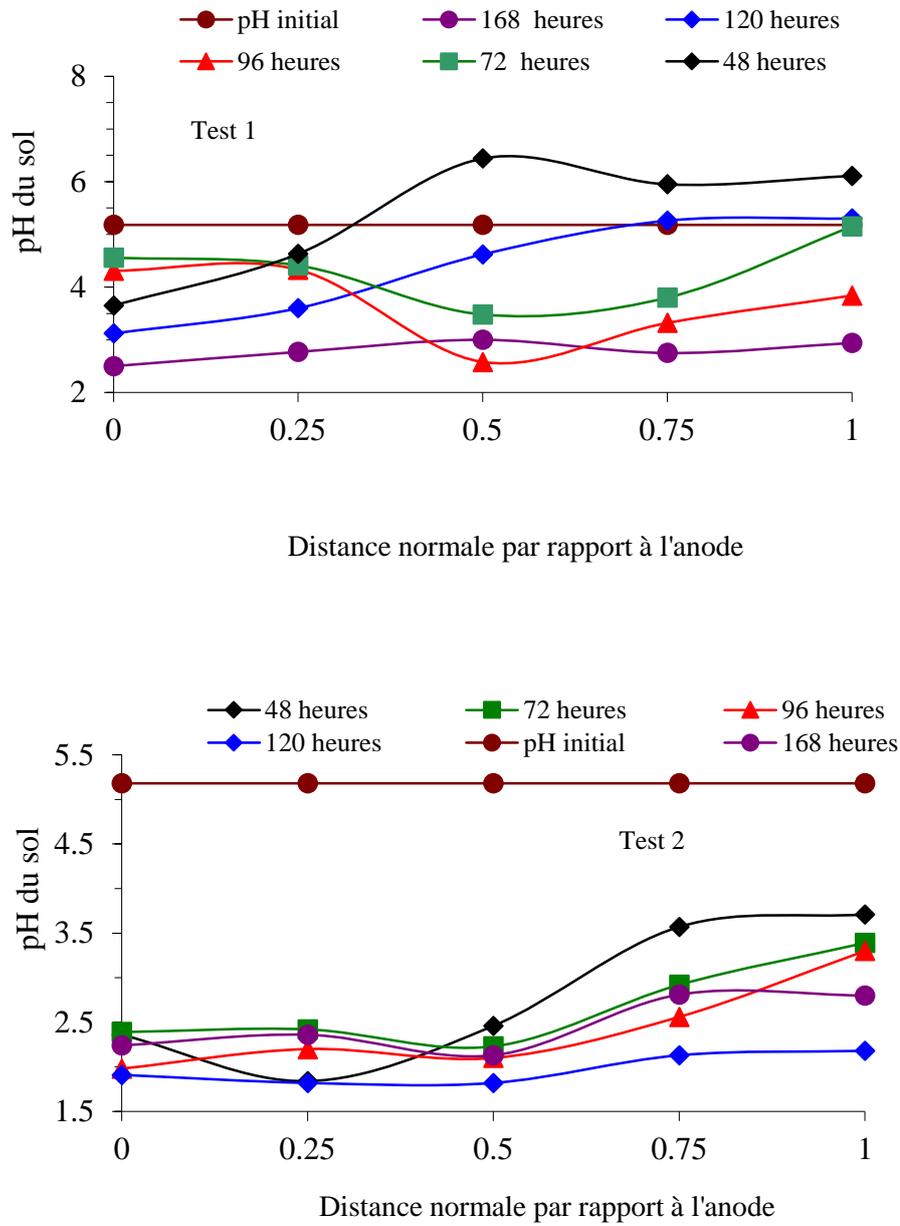


Figure V.2.2 : Evolution du pH du sol durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2

i) Test 1 :

- **Après 48 heures**, une légère hausse du pH entre D2 et D5 est observée, ceci est dû à :
 - la production des ions OH^- qui ne sont pas totalement neutralisés par la solution de la cathode ;
 - la migration de l'acide citrique de l'anode vers la cathode ;
 - la migration des cations OH^- , H_2Cit^- et HCit^{2-} vers l'anode ;

- la consommation des protons H^+ présents dans la solution interstitielle. Lackovic et al., (2004) avaient modélisé l'adsorption de l'acide citrique sur la goethite puis avaient mis en évidence, par des mesures d'adsorption et des données spectroscopiques (ATR-FTIR), l'existence du complexe de la sphère interne $-SCitH^-$. L'acide citrique se fixe probablement sur les sites de surface permanente (S-OH), formant un complexe avec relargage de OH^- dans la solution interstitielle : $-SOH + HCit^- \Leftrightarrow -SCitH^- + OH^-$

- **Après 72 heures**, le front acide H^+ migre vers la cathode et cause ainsi la diminution du pH à la longueur de l'échantillon de D1 à D3. Cette diminution résulte de la neutralisation des ions OH^- par les protons avec formation de la molécule d'eau ;
- **Après 168 heures de traitement**, le pH de l'échantillon diminue en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur de 2,5. Cela est dû à l'échange ionique entre le proton H^+ et le cation métallique Pb^{+2} . L'échange ionique augmente avec le temps et l'augmentation de l'acidité du sol.

ii) Test 2 :

- **Dès les premières 48 heures**, le pH diminue à la longueur de l'échantillon, à cause de la solution acide produite dans l'anode qui migre spécifiquement vers la cathode.

iii) Les deux tests 1 et 2

iii.1) les valeurs de pH à l'anode sont inférieures à celles de la cathode; cette différence s'explique comme suit :

- Pendant l'électrocinétique, l'électrolyse de l'eau donne des ions H^+ à l'anode et des ions OH^- à la cathode. Sachant que les mobilités ioniques de H^+ et de OH^- à 25 °C (Dean, 1973) sont respectivement de $362.5 \cdot 10^{-5}$ et $205.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ($\mu_{H_3O^+} = 1,8 \mu_{OH^-}$), c'est la raison pour laquelle le pH de l'échantillon, au voisinage de l'anode est inférieur à celui au voisinage de la cathode;
- Au voisinage de l'anode, le plomb se dissocie et s'échange avec l'ion H^+ pour le Test 1 et par désorption du plomb et formation du complexe $[Pb-EDTA]^{2-}$ pour le Test 2, ce qui explique la diminution du pH au voisinage de l'anode par rapport à la cathode ;

- Les ions H^+ sont transportés par électro-migration et électro-osmose ; alors que les ions OH^- sont transportés uniquement par électro-migration.

iii.2) Les valeurs de pH du sol pour le test 2 sont inférieures à celles du test 1 ; cette différence s'explique par l'utilisation de :

- L'éthylènediaminetétraacétique est un acide tétraprotique abrégé par H_4Y , où Y désigne l'ion éthylènediaminetétraacétique $EDTA^{4-}$ (test 2). Les constantes de dissociation de l'EDTA sont : $pK_{H_4Y} = 2.07$, $pK_{H_3Y} = 2.75$, $pK_{H_2Y} = 6,24$, $pK_{HY} = 10.34$ (Ringbom, 1963)
- L'acide citrique est un acide triprotique abrégé par H_3X où X désigne l'ion citrate Cit^{3-} (test 1). Les constantes de dissociation de l'acide citrique sont : $pK_{H_3X} = 2.85$, $pK_{H_2X} = 4.15$, $pK_{HX} = 5.82$ (Ringbom, 1963).
- Les valeurs relativement faibles de pK_a pour l'EDTA (pK_{H_4Y} , pK_{H_3Y}) par rapport à l'acide citrique (pK_{H_3X}) signifient que l'EDTA est plus fort que l'acide citrique. Un acide plus fort a plus tendance à perdre son proton. Par conséquent, la concentration des protons augmente dans la solution interstitielle pour le Test 2 ; ce qui conduit à la réduction du pH du sol ;
- Dans l'intervalle de pH [2,5 – 6], la solution d'acide citrique est principalement représentée par les espèces H_3Cit et H_2Cit^- ; par conséquent, pour la formation des complexes plomb-citrate, l'acide doit perdre au maximum 3 ions hydrogène H^+ ;
- A pH compris entre [2-4], la solution d'EDTA est représentée par les espèces H_4EDTA ou H_3EDTA^- . Lorsque l'EDTA réagit avec les ions de plomb pour la formation des complexes, il y'a formation de 3 ou 4 ions d'hydrogènes H^+ provoquant ainsi la diminution du pH du sol.

iii.3) La valeur finale du pH du sol montre l'acidification du sol au cours du traitement électrocinétique qui est régit par les réactions d'électrolyse de l'eau au niveau des deux électrodes:



Les ions hydrogène H^+ produits à l'anode et les ions hydroxydes OH^- générés à la cathode, migrent vers l'électrode de signe opposée. Par rapport aux ions H^+ , les ions OH^- ont une

mobilité plus faible, qui se traduit par la migration rapide du front acide H^+ à travers le sol, conduisant ainsi à la diminution du pH du sol à la fin du traitement électrocinétique.

Par comparaison au travail de (Cherifi, 2013) qui a utilisé uniquement le conditionnement cathodique pour le traitement des boues contenant de l'aluminium. L'emploi des acides acétiques (0,1 M), citrique (2M) ou EDTA (0,01 M) font diminuer le pH cathodique lors des essais d'electromigration de l'aluminium pour les deux premiers acides et le pH cathodique ne dépasse pas la valeur de 7,5. La décontamination par l'electromigration avec la solution d'EDTA (réservoir cathodique) sont menés à 10 V pendant 6 jours. Etant donné le caractère acide de l'EDTA, le pH initial de la boue diluée est égal à 6,2 et 5,5 pour les concentrations d'EDTA à 0,001 M. En raison des concentrations modérées d'EDTA, les régions de la cellule près de la cathode ont un pH final supérieur à 10. Un front basique proche de la cathode est bien visible. Ce résultat montre le rôle important du conditionnement des deux réservoirs anodique et cathodique (notre étude) où le pH du sol est beaucoup plus inférieur à travers le sol.

V.2.1.1.3 Evolution de l'intensité et du potentiel

L'évolution en fonction du temps des courants électriques et le voltage à travers le sol pendant le traitement électrocinétique sont représentés dans la figure V.2.3. Les résultats montrent ce qui suit :

V.2.1.1.3.1 Evolution du courant

i) Tests 1 et 2 :

- **Le courant augmente** enregistrée durant la 1^{ère} heure pour le test 1 et après 18 heures pour le test 2 ; cela est du au courant électrique traversant le sol qui est fortement lié à la concentration des ions mobiles dans le sol (Accar & Alshawabkeh, 1993). Les ions métalliques contribuent également à la variation du courant électrique : à cet effet l'augmentation du courant est causée par :
 - L'augmentation de la quantité des ions dans la solution interstitielle suite à la dissolution des sels associés avec les particules du sol (Mitchell, 1993) ;
 - La contribution des ions du plomb désorbés présents dans le sol accroît la force ionique (Reddy et al., 2002) ;
 - La forte concentration ionique des cations et des anions qui migrent vers leurs électrodes opposées.

- **La diminution progressive de l'intensité** après respectivement 1 h et 18 h pour le Test 1 et le test 2 respectivement, est causée par :
 - Les produits de la réaction d'électrolyse et les espèces chimiques qui peuvent réduire le courant, par la neutralisation des ions. Par exemple, les ions H^+ qui migrent vers la cathode peuvent être neutralisés par les ions OH^- qui migrent vers l'anode, formant une molécule d'eau et diminuant ainsi le nombre des ions dans la solution interstitielle.
 - La formation de H_4EDTA et H_3Cit par la neutralisation de H^+ par H_3EDTA^- ou H_2Cit^- qui diminue également le courant. En outre, la concentration ionique diminue lorsque l'adsorption du plomb se produit dans le sol en raison de l'augmentation du pH à proximité de la région cathodique. L'adsorption du plomb dans le sol causant une grande résistivité est responsable de la réduction du courant électrique (Hamed et al., 1997).

ii) Test 1 :

- La ré-augmentation de l'intensité s'explique par les faits suivants:
 - Après 48 heures, il ya la formation des complexes de citrate de plomb chargés négativement $PbCit^-$ à pH compris dans l'intervalle [5 - 7] ;
 - A 72 heures, il ya la forte concentration des espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle en raison de la réduction du pH du sol ;
- La stabilité du courant après environ 100 heures, causée par la stabilité de la conductivité de la solution interstitielle qui reflète la résistance électrique du sol.

iii) Test 2 :

- le courant augmente au cours des 18 premières heures en atteignant une valeur maximale, puis diminue et converge vers une valeur stable ou résiduelle après environ 77 heures. Cependant, il apparait une ré-augmentation après 130 heures, due à la désorption du plomb causée par la réduction du pH du sol suite à son acidification.

V.2.1.1.3.2 Evolution du Potentiel

La figure V.2.3 illustre l'évolution du potentiel en fonction du temps pour les deux tests :

- La mesure du potentiel électrique dans l'échantillon pendant l'électrocinétique, montre qu'il est stable pendant les 30 premières heures (le temps nécessaire pour que le plomb migre vers la cathode), puis augmente et finalement se stabilise après environ 100 heures pour le test 1 et 80 heures pour le test 2. Ce résultat prouve que le potentiel électrique augmente avec la réduction de la concentration du plomb dans le sol.

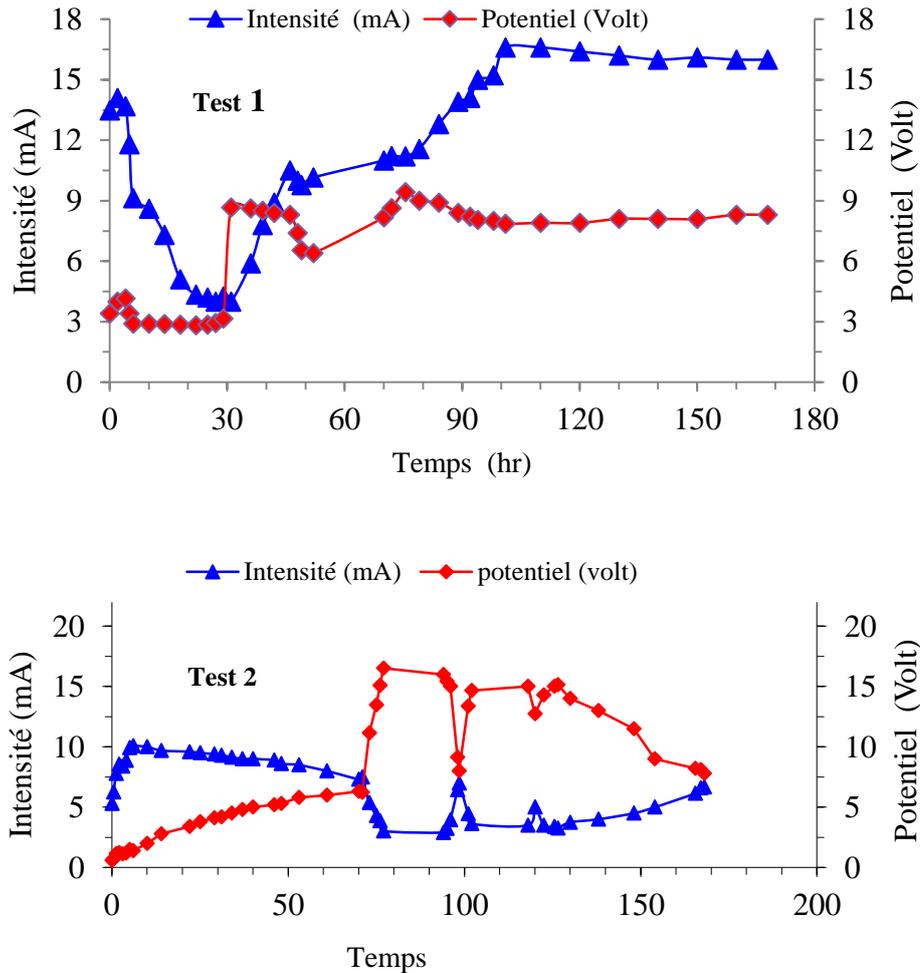


Figure V.2.3 : Evolution de l'intensité et du potentiel durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2

Par rapport à l'étude de (Cherifi, 2013), avec l'acide acétique, le courant subit une forte augmentation lors des premières heures puis survient une diminution régulière. Avec l'acide citrique, la diminution du courant est régulière tout au long de l'expérience. Alors que pour l'EDTA le courant présente une augmentation maximale suivie d'une nette diminution. En raison de la faible concentration d'EDTA cette contribution ionique est insuffisante pour permettre des courants élevés dans la cellule. On conclut que dans les deux travaux (Cherifi.

2013 ; Ait Ahmed, 2016) on enregistre donc la même allure du courant pendant le traitement électrocinétique.

V.2.1.1.4. Volume électro-osmotique

La figure V.2.4 représentant l'évolution du volume électro-osmotique en fonction du temps, montre que le flux électro-osmotique augmente à la cathode en fonction du temps durant tous les tests; il migre de l'anode vers la cathode, et suggère que la majorité des espèces présentes dans le sol sont des cations ou des complexes cationiques.

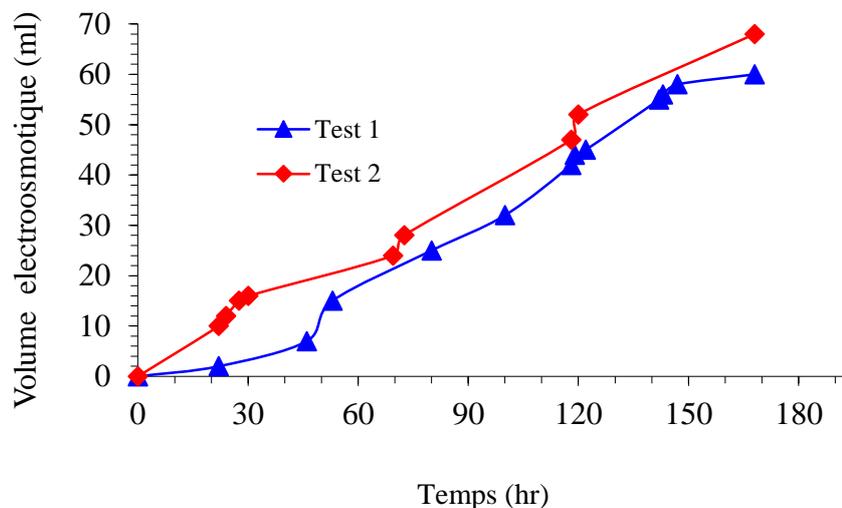
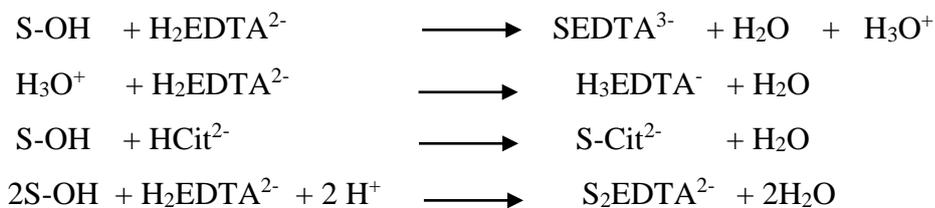


Figure V.2.4 : Evolution du volume électro-osmotique durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2

- Durant les premières heures, le volume électroosmotique est insignifiant, car les surfaces du sol possèdent moins de charges négatives en raison de la forte concentration du plomb engendrant ainsi la réduction du potentiel zêta (Accar & Alshwabkeh, 1993).
- Après 24 heures, le flux électro-osmotique augmente considérablement. Ce résultat montre que le potentiel zêta devient plus négatif car :
 - Lors de la migration de la solution de l'anode vers la cathode, le plomb se désorbe du sol d'où sa réduction dans le sol. Par conséquent, le potentiel Zêta devient plus négatif (Vane et al., 1997) ;
 - L'augmentation de l'échange ionique entre H^+ et Pb^{2+} favorise l'élévation de la négativité du potentiel zêta.

- La comparaison entre les deux figures, montre que le flux électro-osmotique pour l'EDTA est légèrement plus élevé que celui de l'acide citrique. Les mécanismes, pouvant expliquer cette légère différence sont :

- L'addition des chélates dans le réservoir anodique influe sur la kaolinite et augmente la négativité du potentiel zêta. Généralement, les complexants possédant un pouvoir chélatant fort comme l'EDTA, augmentent la négativité du potentiel zêta par rapport aux agents faibles comme l'acide citrique (Popov et al., 2004) ;
- L'adsorption des agents chélatants sur la surface des particules d'argile augmente la charge négative du sol, donc le potentiel zêta devient plus négatif. Les solutions d'agents chélateurs sont représentées principalement par les espèces de charge négative $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ou HCit^{2-} ; l'adsorption de ce ligand conduit à la formation d'une surface de kaolinite - chélate de charge négative :



- Malgré la forte acidité du sol pour le test 2, le volume électro-osmotique augmente. A cet effet, nous pouvons conclure que pour la gamme du pH [2,5 - 6], le potentiel Zêta est indépendant du pH.
- Les tableaux V.2.1 et V.2.2 qui regroupent les résultats des valeurs des coefficients de perméabilité électro-osmotique k_e pour les deux tests, illustrent ce qui suit :
 - La variation des valeurs des coefficients de perméabilité électro-osmotique k_e à travers le sol durant le traitement électrocinétique est due principalement à la modification de la charge de la surface du sol. (Hamed et al., 1991) ;
 - Les valeurs globales des coefficients de perméabilité électro-osmotique k_e sont $5.466 \cdot 10^{-5}$ et $6.194 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.S}$ et celles du flux électro-osmotique sont $9.92 \cdot 10^{-5}$ et $1.12 \cdot 10^{-4} \text{ ml/s}$, pour les tests 1 et 2 respectivement (tableau V.2.2) ;
 - Les coefficients de perméabilité électro-osmotique k_e du test 2 sont plus élevés que ceux du test 1. Ce résultat montre l'impact des chélatants sur le potentiel zêta et par conséquent son influence sur le flux électro-osmotique.

Tableau V.2.1. Valeurs globales du coefficient électro-osmotique de perméabilité (k_e) et du flux électro-osmotique (Q_e)

	Test 1	Test 2
Q_{\max} (ml/s)	$9.92.10^{-5}$	$1.12.10^{-4}$
K_{\max} (cm ² /V . s)	$5.46.10^{-6}$	$6.19.10^{-6}$

Tableau V.2.2. Evolution du coefficient électro-osmotique de perméabilité k_e et du flux électro-osmotique Q_e en fonction du temps

	Temps (hr)	0-48	48-72	72-96	96-120	120-168
Test 1	Q_e (ml/s)	$4,63.10^{-05}$	$1,39.10^{-04}$	$1,39.10^{-04}$	$1,50.10^{-04}$	$8,68.10^{-05}$
	K_e (cm ² /V. s)	$2,55.10^{-06}$	$7,65.10^{-06}$	$7,65.10^{-06}$	$8,29.10^{-06}$	$4,78.10^{-06}$
Test 2	Q_e (ml/s)	$1,16.10^{-04}$	$9,26.10^{-05}$	$8,10.10^{-05}$	$1,97.10^{-04}$	$9,26.10^{-05}$
	K_e (cm ² /V. s)	$6,38.10^{-06}$	$5,10.10^{-06}$	$4,46.10^{-06}$	$1,08.10^{-05}$	$5,10.10^{-06}$

À partir de ces résultats, nous pouvons conclure que :

- le volume électro-osmotique augmente avec l'élévation de la concentration de plomb désorbé ou extraite du sol et l'accroissement de la négativité de la charge de surface du sol ;
- Selon Vane et al., (1997), le coefficient de perméabilité électro-osmotique K_e est fonction du pH et de la concentration des ions bivalents Pb^{2+} . La mesure du pH du sol pendant l'électrocinétique montre que le sol est plus acide pour l'EDTA que pour l'acide citrique. Sachant que le pH acide favorise la désorption du plomb, donc la quantité du plomb dissociée pour l'EDTA est plus importante que celle de l'acide citrique.

V.2.1.1.5. Conductivité du sol

V.2.1.1.5.1. Détermination des espèces ioniques

- La conductivité du sol dépend de la concentration des espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle et est liée aux charges de la surface des particules minérales du sol (Rhodes et al., 1989). Les cations et anions présents dans le sol dépendent de

son pH et leurs variations contribuent à la modification de leurs conductivités respectives ;

- Selon Chung & Kang (1999), pour une concentration élevée, le transport du plomb devient plus rapide ; il est majoritairement libre (non adsorbé sur la surface des particules du sol) et sous forme de Pb^{2+} dans l'eau interstitielle ;
- Durant cette expérience, les diagrammes de pH des espèces ioniques (Annexe A1, A2, B1 et B2) sont utilisés pour déterminer les cations et anions présents dans les deux tests et qui sont pour :

Test 1: H^+ , OH^- , Pb^{2+} , H_2Cit^- , $HCit^{2-}$ et $PbCit^-$.

Test 2: H^+ , OH^- , Pb^{2+} , H_2Cit^- , H_2EDTA^{2-} , H_3EDTA^- , PbH_2cit^+ et $PbEDTA^{2-}$.

V.2.1.1.5.2. Evolution de la conductivité avec le temps

La figure V.2.5 présente l'évolution de la conductivité du sol avec le temps durant les deux tests 1 et 2.

- La conductivité pour les deux tests diminue durant les premières 48 heures. Selon Chung et Kang (1999), cette diminution résulte de la migration du plomb par électromigration ou par électro-osmose vers la cathode, conduisant ainsi à la réduction de la conductivité ;
- Après 48 heures, la conductivité augmente en raison de la dissolution du plomb adsorbé sur les particules du sol. Comme les ions H^+ produits au niveau de l'anode se déplacent à travers le sol (réduction du pH du sol avec le temps), le plomb adsorbé sur les particules du sol est désorbé, puis la conductivité du sol augmente avec l'augmentation de la concentration du métal dissous (plomb) ;
- La conductivité du sol près de l'anode est plus élevée que celle à proximité de la cathode, cela s'explique par :
 - sous des conditions acides, la conductivité du sol augmente en raison de l'élévation des cations et anions dans l'eau interstitielle ;
 - le pourcentage (quantité) du plomb qui est remplacé par les ions H^+ ; près de l'anode plus de 95 % de la quantité du plomb est remplacée par H^+ ; ce qui explique la valeur de la conductivité élevée par rapport à celle de la cathode ($\mu_{H^+} = 8 \mu_{Pb^{2+}}$).

i) Test 1 :

- La conductivité du sol diminue durant le traitement en passant d'une valeur initiale de 1135 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à une valeur finale moyenne de 607,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ après 168 heures;
- La conductivité du sol entre les zones D3 et D5 diminue rapidement après 48 heures de traitement (valeur moyenne de 214.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ;
- La conductivité du sol augmente en fonction du temps jusqu'à 120 heures entre D1 et D5 ;
- Pour la durée comprise entre 48 à 120 heures, la conductivité reste stable ;
- Après 168 heures, la conductivité diminue entre D1 et D2, augmente entre D4 et D5, et atteint une valeur maximale de 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à D4.

ii) Test 2 :

- Pour tous les tests, la conductivité du sol atteint une valeur maximale à 96 heures à travers tous le sol sauf pour la partie D2 ;
- La conductivité diminue et atteint la valeur minimale à 48 heures puis augmente jusqu'à 120 heures puis diminue une autre fois après 168 heures ;
- Durant tout le traitement, la conductivité est inférieure à la conductivité initiale. A noter qu'une exception de l'augmentation de la conductivité est enregistrée durant les temps suivants :
 - A 120 heures au niveau de D2 où la conductivité est égale à 1.39 fois la conductivité initiale
 - Au niveau de D3 où la conductivité est égale à 1.56 fois et 1.46 fois la conductivité initiale aux temps de 96 heures et 120 heures respectivement.
- Au niveau de la partie D1, bien que le plomb soit complètement extrait du sol après 96 heures, la conductivité du sol est égale à environ 1,4 fois la conductivité initiale. Cela s'explique par l'éventuelle présence de l'EDTA dans un milieu de pH acide dans la solution interstitielle. A noter que les conductivités électriques des ions H^+ , OH^- et Pb^{2+} sont respectivement de $349.8 \cdot 10^4$, $197.6 \cdot 10^4$ et $40 \cdot 10^4 \text{ S m}^2\text{eq}^{-1}$ ($\lambda_{\text{H}^+} = 1.8 \lambda_{\text{OH}^-}$ et $8 \lambda_{\text{Pb}^{2+}}$) alors que celle du complexe $[\text{Pb-EDTA}]^{2-}$ est inexistante.

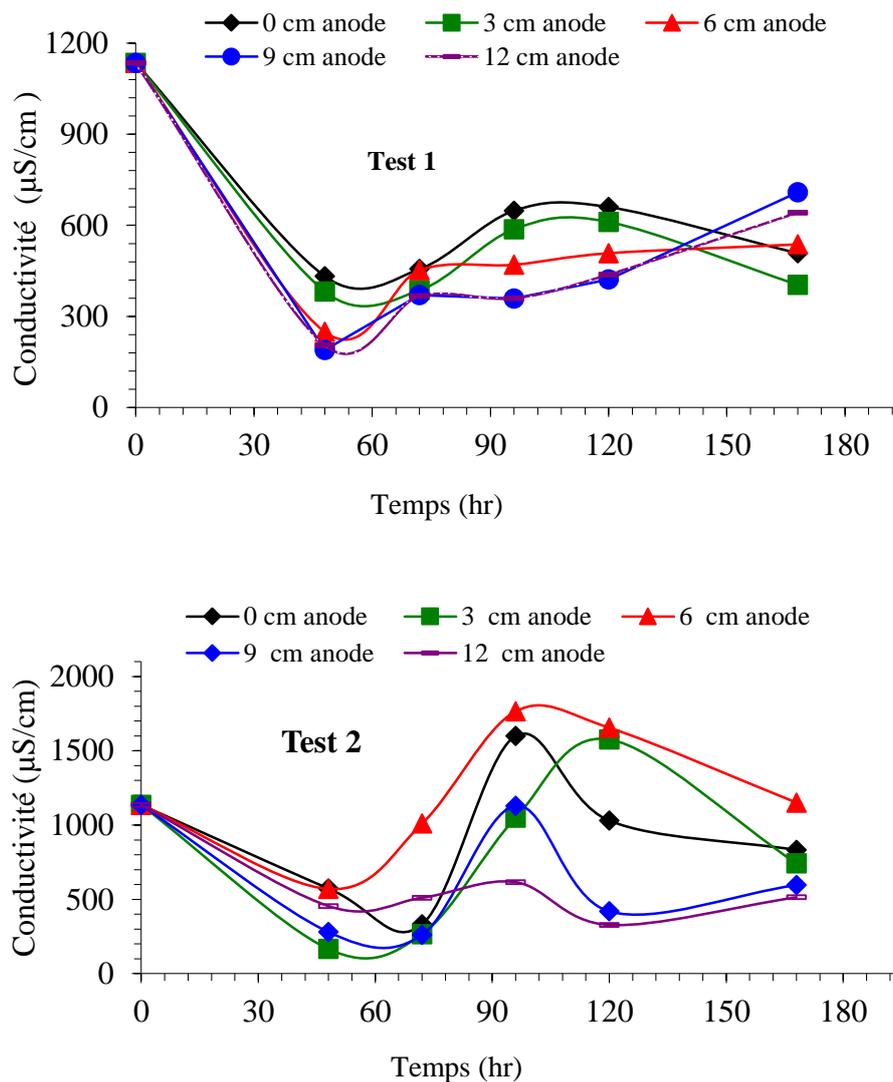


Figure V.2. 5 : Evolution de la conductivité durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2

- Après 96 heures de traitement, la diminution de la conductivité est causée par la consommation des ions H^+ par les anions d'EDTA.
- Après 168 heures de traitement, la conductivité du sol atteint une valeur moyenne égale à $767 \mu S/cm$ (c.-à-d. une valeur égale à 0.67 fois la valeur initiale).

La conductivité du sol est donc influencée par les variations de pH du sol; ce dernier contrôle les espèces chimiques présentes dans le sol. Afin d'examiner les effets de la conductivité, la concentration de plomb et le pH en fonction du temps au cours du traitement électrocinétique, une relation empirique entre ces paramètres est déterminée à partir des

données expérimentales. La meilleure équation de lissage est obtenue avec un coefficient de régression $R^2 = 0.97$

Pour le Test 1,

$$\text{À } x = 0 \quad \frac{C_{Pb}}{\ln(\text{cond}/pH)} = 7 \cdot 10^{-8} t^2 - 2 \cdot 10^{-5} t + 0.001 \quad \text{Eq.V.4}$$

Pour $x = 0$, le premier terme de l'équation Eq.V5 varie en fonction du temps :

$$\text{Pour } 0 < x \leq 1 \quad \frac{C_{Pb}}{\ln(\text{cond}/pH)} = ax + b \quad \text{Eq.V.5}$$

$$a = 10^{-5} t^2 - 1.7 \cdot 10^{-3} t + 0.1287 t + 15.3$$

$$b = 3 \cdot 10^{-6} t^2 + 3.65 \cdot 10^{-4} t - 0.024$$

Pour $0 < x \leq 1$, le premier terme de l'équation Eq.V.5 varie avec les distances, mais avec des coefficients a et b qui sont fonctions du temps.

Pour le Test 2,

$$\frac{\ln \frac{1}{C_{Pb} \cdot pH}}{\text{cond}} = a t^4 + b t^3 + c t + d \quad \text{Eq.V.6}$$

$$a = 6 \cdot 10^{-9} (x - 1),$$

$$b = 3 \cdot 10^{-6} (1 - x),$$

$$c = 2.3 \cdot 10^{-2} (1 - x),$$

$$d = 0.489 (x - 1)$$

Le premier terme de l'équation Eq.V.6, varie en fonction du temps. Les coefficients empiriques a, b, c et d sont fonctions de distance.

L'analyse de la corrélation entre la conductivité du sol et la concentration de plomb indique une faible relation entre ces deux paramètres. Li et al., (2014) montrent que la conductivité du sol est fonction des ions H^+ et OH^- et que les autres ions sont des constituants mineurs de la conductivité. Bien que les valeurs de la conductivité soient des indicateurs sensibles de H^+ et OH^- , les ions du plomb désorbés dans la solution interstitielle contribuent également dans la variation de la conductivité du sol, mais avec un degré moindre.

L'influence de la concentration de plomb sur la conductivité du sol dépend de la forme du plomb présent dans le sol : adsorbé, complexe ou sous forme ionique.

V.2.1.1.6. Rapport de quantité d'eau finale/initiale

Le traitement électrocinétique se base sur le passage du courant électrique à travers le sol, ce qui impose la présence d'eau dans le sol.

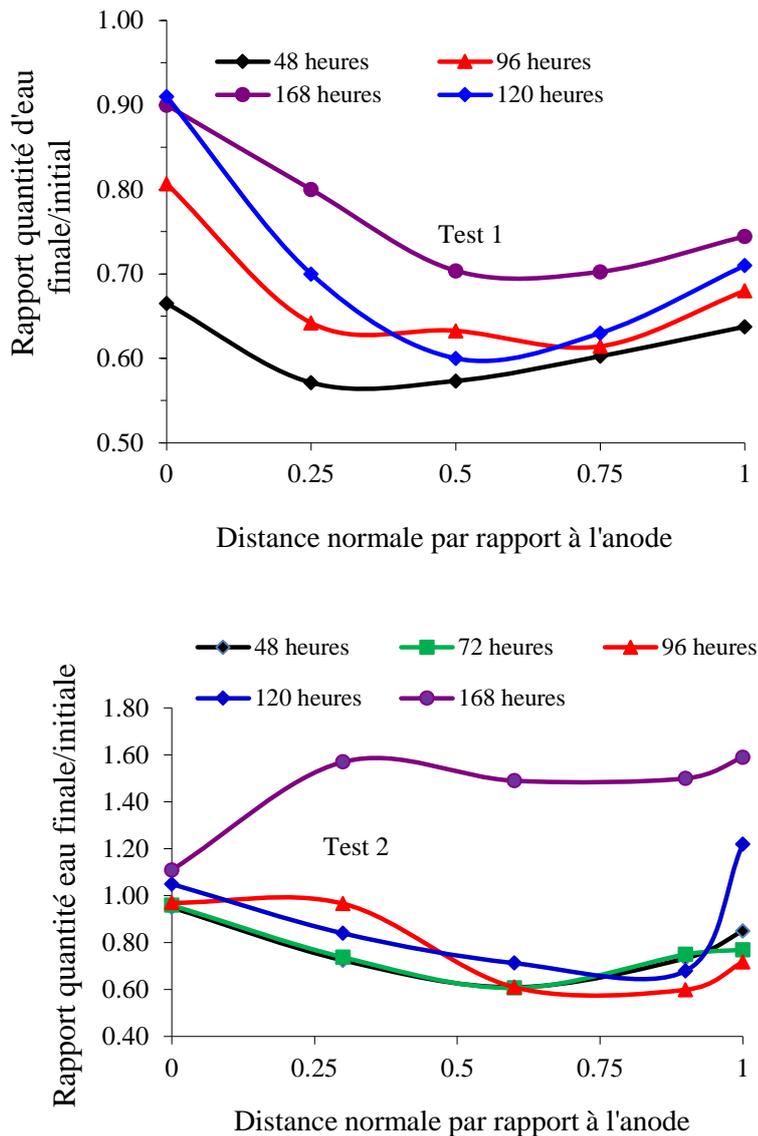


Figure V.2.6: Evolution du rapport de la quantité d'eau final/initiale pour les tests 1 et 2

A partir de la figure V.2.6, nous constatons pour les deux tests ce qui suit:

- Une perte d'eau pendant le traitement électrocinétique qui est :
 - minimale aux environs de l'anode (D1) ;

- moyenne à la cathode (D5) ;
- maximale au milieu de l'échantillon (D3).

La perte d'eau est faible au niveau des deux parties D1 et D5 de l'échantillon, où le sol est séparé des deux réservoirs anodique et cathodique par deux plaquettes en fibres textiles de propylène afin d'empêcher les particules de sol d'accéder à la solution d'électrolyte et permettant ainsi le passage de la phase liquide et des ions.

- La quantité d'eau dans l'échantillon atteint la valeur minimale pendant les premières heures de l'électrocinétique ;
- La quantité d'eau w diminue avec le temps pendant le traitement électrocinétique :
 $W_{48 \text{ heures}} < W_{96 \text{ heures}} < W_{120 \text{ heures}} < W_{168 \text{ heures}}$. Cela peut s'expliquer par :
 - La migration du plomb vers la cathode et son extraction, en conséquence, l'échantillon contient de plus en plus moins de plomb d'où l'augmentation de la quantité d'eau ;
 - La possibilité de formation de l'eau entre les ions H^+ et OH^- qui migrent vers l'électrode de signe opposé.

V.2.1.1.7. Rapport concentration du plomb finale/initiale

Les quantités de plomb restantes dans le sol en fonction du temps s'illustrent sur la Figure V.2.7 :

- Le plomb est progressivement transporté de l'anode vers la cathode au fur et à mesure que le temps s'écoule ;
- L'accumulation du plomb se produit près de la cathode, tandis que la quantité du plomb diminue dans la zone anodique pour les tests 1 et 2. Dans le compartiment cathodique, la forte concentration des ions hydroxyle OH^- conduit à la précipitation du plomb migrant de la section anodique. Alors qu'au niveau du compartiment anodique, les fortes concentrations de H^+ conduisent à la désorption du plomb provenant de la surface minérale. Les ions H^+ produits à l'anode sont transportés par électro-migration et le transport du plomb dans la kaolinite devient plus facile. Sari et al., (2007) trouvent que l'extraction du plomb à partir du sol dépend fortement de la concentration des ions hydrogènes dans la solution interstitielle. En outre, dans des conditions acides, Sari et al., (2007) ont montré que le plomb était faiblement adsorbé dans la kaolinite; cette observation provient de l'augmentation de la charge positive (protons) sur les sites de

surface du sol. Ainsi, la répulsion électrostatique est produite entre les ions métalliques (Pb^{+2}) et la charge positive de la surface du sol ($SiOH_2^+$)

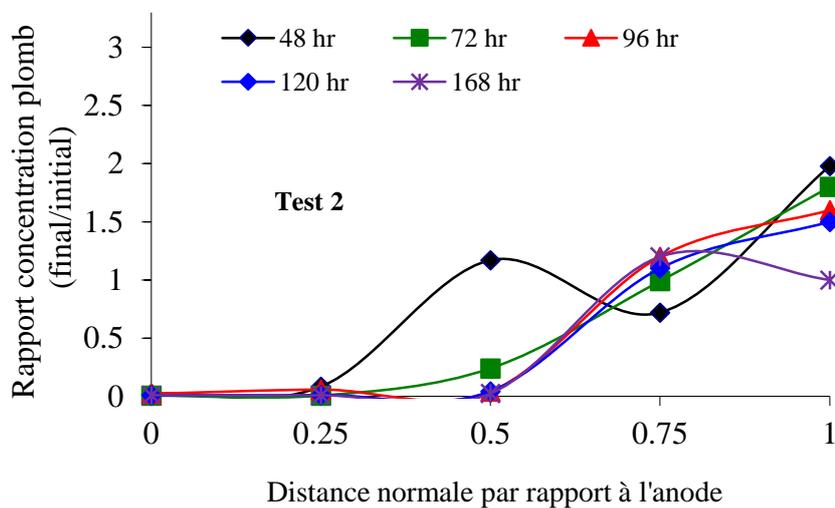
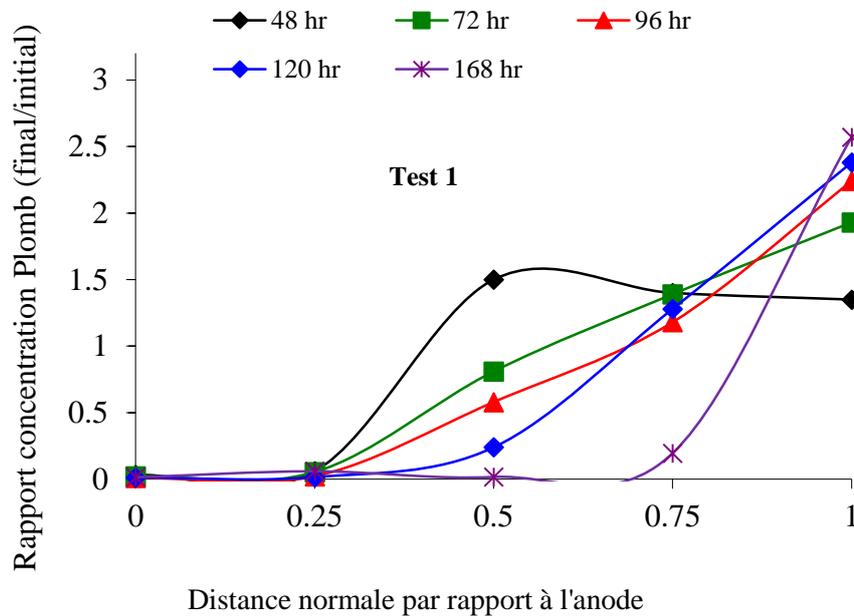
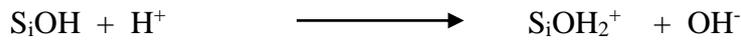


Figure V.2.7 : Evolution du rapport de concentration du plomb final/initial pour les tests 1 et 2

- Après plusieurs heures de traitement, le plomb est complètement extrait de la section anodique, tandis que la majeure partie du plomb est trouvée à la cathode. Au début de l'expérience, le processus est instable et présente un comportement particulier. Il

commence à se stabiliser après 72 heures de traitement. Comme le montre la Fig. V.2.7, le plomb est complètement extrait du sol jusqu'à D2 (25% de la longueur de l'échantillon), pour le test 1. Cependant, pour le test 2, l'extraction complète du plomb se fait jusqu'à une distance encore plus élevée soit D3 (50% de la longueur de l'échantillon); ce qui signifie que l'EDTA est plus efficace que l'acide citrique. Le plomb s'appauvrit du côté anodique et s'accumule à la cathode ;

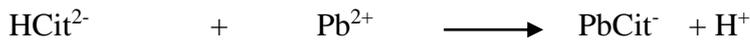
- La concentration résiduelle du plomb près de l'anode diminue et entraînant l'extraction du plomb de 96% et 98% pour le test 1 et test 2 respectivement. Les mécanismes expliquant la désorption et le transport du plomb pour les deux tests sont :

i) Test 1 :

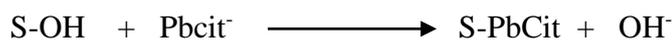
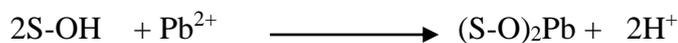
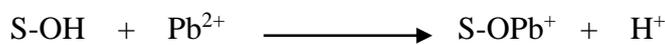
- L'acide citrique est utilisé pour fournir les ions H^+ à l'anode, dans ces conditions acides, le plomb qui est adsorbé sur les particules du sol, sera désorbé dans la solution interstitielle selon deux mécanismes distincts :
 - Le mécanisme d'échange des ions plomb - hydrogène Pb^{2+} / H^+ , selon Iliona Heidmann et al., (2005) qui ont publié un rapport d'échange qui se traduit comme suit, pour des valeurs de pH comprises entre [5 - 6]. Le rapport égale à 1 alors qu'il est de 1,3 pour un pH égal à 4 ;
 - La formation des complexes qui sont transportés vers la cathode par électro-osmose :
 - ✓ Entre 72 et 96 heures, l'espèce dominante est $PbHCit$ dans la gamme de pH du sol [2,5 – 5]. Ce complexe est transporté vers la cathode par électro-osmose. Par conséquence, l'élimination du plomb n'est pas efficace en raison des faibles valeurs du volume électro-osmotique.

$$HCit^{2-} + Pb^{2+} \longrightarrow PbHCit$$
 - ✓ Dans l'intervalle de pH [5 - 7], il y a formation des complexes chargés négativement $PbCit^-$ qui migrent vers la cathode par électroosmose:

$$HCit^{2-} + Pb^{2+} \longrightarrow PbHCit$$
- Après 48 h de traitement, le pH du sol est de l'ordre de 5 à 7 ; la forte concentration du plomb à D3 (milieu de l'échantillon), résulte de la formation des complexes chargés négativement $PbCi^-$ qui migrent de D5 vers cette zone avec une vitesse de 0.1032 cm/h. Leurs stabilités sont nettement dépendantes de la valeur du pH du sol. Ces complexes sont stables au pH alcalin, mais à proximité de l'anode, les $PbCit^-$ se décomposent dans les conditions acides.



- La sorption augmente avec l'accroissement du pH, ainsi le transport de plomb, peut s'améliorer en réduisant le pH du sol. Après 168 heures de traitement, le pH est inférieur à 2,3 et les espèces Pb^{2+} et $\text{PbH}_2\text{Cit}^{+}$ deviennent les espèces dominantes dans cette gamme de pH. Les vitesses de migration de ces espèces vers la cathode sont respectivement 0,249 et 0,11 cm / h.
- Après 168 heures de traitement, sous les conditions acides 80 % du plomb est extrait de l'échantillon dans la zone s'étalant de D1 à D4. A la cathode, la concentration du plomb dans le sol à la fin du traitement augmente jusqu'à 2.5 fois la concentration initiale en plomb. L'adsorption des cations (Pb^{2+}) et anions (Pbcit^{-}) à la surface du sol, peut être décrite par les réactions suivantes :



S-OH représente la surface du sol

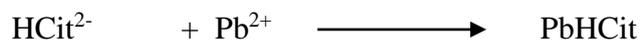
ii) Test 2 :

- Lorsque l'acide citrique est ajouté à la cathode, les espèces citrate ($\mu_{\text{H}_2\text{Cit}^{-}} = 5.967 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\text{HCit}^{2-}} = 4.219 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) migrent dans le sol et forment des complexes de citrate de plomb. Le plomb peut être transporté par électro-osmose vers la cathode dans les cas suivants:

- Formation d'un sel soluble de citrate de plomb PbHCit



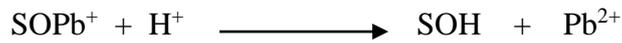
- Formation d'un complexe chargé positivement $\text{PbH}_2\text{Cit}^{+}$ à des valeurs de pH comprises dans l'intervalle [1,9 - 2,5].



Le complexe chargé positivement $\text{PbH}_2\text{Cit}^{+}$ migre également par électro-migration vers la cathode avec une vitesse de 0,16 cm/h.

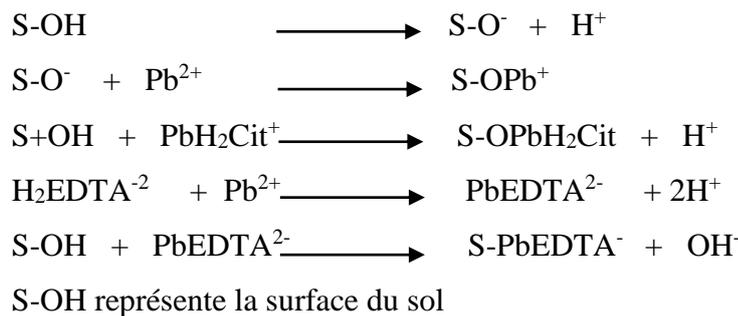
- Lorsqu'on ajoute l'acide d'EDTA au réservoir anodique, il se déplace dans le sol par :
 - Electro-osmose, s'il est sous forme de solution acide H_4EDTA
 - Electromigration, s'il est sous forme ionique ($\mu_{\text{H}_3\text{EDTA}^{-}} = 11.94 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\text{HEDTA}^{3-}} = 3.537 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

- Lorsque les valeurs de pH du sol diminuent, le rapport d'échange du Pb^{2+}/H^+ augmente. En outre, l'augmentation des valeurs de pH conduit à l'adsorption des métaux lourds dans le sol. Les résultats montrent que les valeurs de pH du sol pour le test 2 sont moins élevées. La présence d'EDTA augmente le rapport d'échange du Pb dans le sol et le plomb échangé est transporté vers la cathode par électromigration ou par électro-osmose :



- Le pH du sol varie entre 2 et 4, par conséquent, les espèces EDTA sont sous la forme de H_3EDTA^- et H_2EDTA^{2-} (Iliona Heidmann et al., 2005). Après 48 heures de traitement, la faible quantité extraite du plomb s'observe à D3, cela provient de la migration du complexe chargé positivement PbH_2Cit^+ vers la cathode et la migration des complexes chargés négativement $PbHEDTA^{2-}$ vers l'anode. Ces deux complexes migrent avec une vitesse de 0,16 et 0,063 cm / h, respectivement, et convergent vers D3. Cela mène à une augmentation de la concentration du plomb dans cette zone ;
- L'élimination des contaminants peut s'expliquer par le fait que l'EDTA complexe les métaux lourds qui migrent dans le sol. L'EDTA et le plomb forment un complexe chargé négativement $PbEDTA^{2-}$, qui migre vers l'anode par électromigration. Après 168 heures de traitement, le pH du sol varie entre 2 et 4 et la concentration résiduelle du plomb dans le sol augmente de 1,2 fois par rapport à la concentration initiale au niveau de D4. Dans cet intervalle de pH, les ions d'EDTA sont sous les formes de H_3EDTA^- et H_2EDTA^{2-} (Skoog et al., 1990). Lors de leur migration dans le sol, ces ions désorbent le plomb et forment un complexe chargé négativement $PbEDTA^{2-}$, qui sera transporté par électromigration de D5 jusqu'à D4 et causant ainsi l'augmentation de la quantité du plomb dans cette zone (D4). L'efficacité de l'élimination du plomb est de 97 % jusqu'à D3. La faible concentration de ce métal lourd dans la zone anodique est due à la faible vitesse de $PbEDTA^{2-}$ (0,0165 cm h⁻¹) ;
- A pH égal à 3,5, le complexe $[Pb-EDTA]^{2-}$ est stable et migre vers l'anode, mais la quantité du plomb à côté de l'anode reste très faible puisque après 168 heures de traitement, l'extraction du plomb obtenue est de 97 % de D1 jusqu'à D3. Ce résultat montre que:
 - La faible mobilité du complexe anionique $[Pb-EDTA]^{2-}$;

- Selon Niinae et al., (2008), la stabilité du complexe plomb-EDTA, est influencée par le pH du sol, la réduction du pH diminue la stabilité du complexe plomb-EDTA. Toutefois, durant le début de l'essai, le pH du sol près de l'anode est égal à 2, cette faible valeur montre l'inexistence du complexe plomb-EDTA près de l'anode ;
- En raison de la forte concentration du plomb à proximité de la cathode, ce métal est adsorbé sur la surface solide du sol chargée négativement (S). Les réactions expliquant son adsorption peuvent être représentées par :



- D'après ces résultats, le plomb sous forme ionique Pb^{+2} ou sous forme d'un complexe chargé positivement PbH_2Cit^+ ($\mu_{\text{PbH}_2\text{Cit}^+} = 6.293 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), contribue fortement à l'extraction du plomb dans des conditions acides ($\text{pH} < 3$), tandis que la migration du complexe $[\text{Pb-EDTA}]^{2-}$ sous les conditions acides est faible.

V.1.2.8. Efficacité de l'extraction du plomb

La Figure V.2.8 représentant l'évolution de l'efficacité de l'extraction du plomb en fonction du temps, montre que :

- Pour les premières 48 h, l'extraction du plomb est respectivement de 13 % pour le test 1 et 20,5 % pour le test 2. Cependant, le débit électro-osmotique est insignifiant (k_e est inférieur à $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ (Table 3)) au cours de cette période. A cet effet, nous pouvons conclure que le plomb et ses complexes sont transportés par électro-migration. Cette conclusion est en conformité avec les résultats relatifs aux contaminants inorganiques tels que les métaux lourds, trouvés par les chercheurs :
 - Accar et al., (1993) ; Do-Hyung Kim et al., (2009) ; Wong et al., (1997) constateraient que l'électro-migration, est le transport dominant en présence des métaux à des fortes concentrations ;
 - Gray & Mitchell (1967) ont constaté que l'électro-osmose est le transport dominant en présence des métaux à des faibles concentrations.

- L'utilisation d'EDTA comme analyte est plus efficace que l'acide citrique où il est enregistré après 168 heures de traitement, une efficacité d'extraction du plomb de 26 % pour le test 1 et 57 % pour le test 2. Ces résultats peuvent être expliqués par la vitesse de migration des ions plomb Pb^{2+} , qui est plus élevée pour le test 2 ($\mu_{Pb} = 0.249 \text{ cm h}^{-1}$) que celle du test 1 ($\mu_{Pb} = 0.2728 \text{ cm h}^{-1}$).

En outre, le mécanisme d'échange Pb^{2+} / H^+ augmente avec la diminution du pH du sol. Heidmann et al., (2005) ont publié un rapport de 1 à 1,3 à un pH de 6.5 et 4 respectivement. Ce résultat illustre le rôle du fluide de contrôle anodique dans le transport et la mobilisation du plomb.

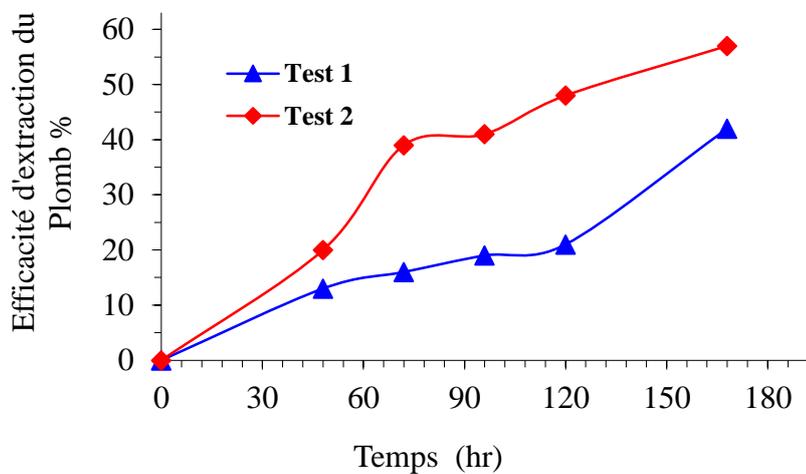


Figure V.2.8: Evolution de l'efficacité d'extraction du plomb pour les tests 1 et 2

Les résultats trouvés par (Cherifi, 2013) dans le traitement électrocinétique d'une boue contaminée par l'aluminium pendant 240 heures, montrent que lorsqu'elle utilise 0,1M d'acide acétique comme solution du réservoir cathodique à 10 V, moins de 8,1% d'Al reste dans les quatre sections proches de l'anode. La grande majorité des espèces métalliques est concentrée dans la zone D5. La fraction d'Al récupéré à la cathode atteint 57%.

L'augmentation de la tension appliquée à 15V, augmentent le taux d'Aluminium récupéré dans le compartiment cathodique étant meilleur (86%) comparativement à 10V (57%). Pour le cas d'acide citrique, L'aluminium se déplace légèrement vers la cathode et le taux de récupération est faible (3%). Pour l'EDTA, la fraction d'Aluminium récupérée à la cathode atteint 12 % avec 0,01 M d'EDTA, indiquant l'efficacité modérée des essais d'electromigration. Ce résultat montre que par rapport au travail de (Cherifi, 2013) on distingue une nette différence avec notre étude ou on a enregistré une grande efficacité de l'EDTA dans le traitement du sol contaminé par le plomb.

V.1.2.3 Conclusion

Pour rappel, l'acide citrique ou l'EDTA est utilisé comme fluide de contrôle au niveau du réservoir anodique, tandis que l'acide citrique est utilisé comme fluide de réservoir cathodique durant le traitement électrocinétique du sol. Cette étude montre ce qui suit :

- Le rôle de la solution anodique dans la variation du pH du sol et donc son impact dans le transport et la mobilisation de plomb ;
- L'utilisation de la solution de l'acide citrique comme fluide de contrôle au niveau des deux réservoirs anodique et cathodique, permet une accumulation importante du plomb ou des composés près de la zone cathodique du sol;
- L'utilisation des fluides de contrôle tels que l'EDTA au niveau de l'anode et la solution de l'acide citrique à la cathode, permet l'accumulation des composés du plomb entre les zones D4 et D5. Le plomb est complètement extrait le long de l'échantillon de D1 à D4 ;
- Le traitement électrocinétique est plus efficace avec l'utilisation d'EDTA comme anolyte, car on enregistre après 168 heures de traitement, une efficacité d'extraction du plomb de 26 % pour le test 1 et 57% pour le test 2. Ce résultat illustre le rôle du type du fluide de contrôle anodique dans le transport et la mobilisation du plomb. Ainsi, le test 2 peut économiser près de 73 % de temps pour obtenir le même effet de traitement ;
- L'utilisation de différents fluides de contrôle au niveau de l'anode (acide citrique ou EDTA), permet le contrôle du pH qui détermine à son tour la nature des espèces chimiques du plomb présentes dans le sol et leur mobilité ;
- L'analyse statistique des données expérimentales révèle que la réduction du pH du sol pendant le traitement électrocinétique augmente l'efficacité d'extraction du plomb ;
- Le rapport d'échange H^+/Pb^{2+} augmente avec la diminution du pH de sol ;
- La conductivité et la mobilité du plomb augmentent avec la diminution du pH.

V.2.2 Kaolinite +40% CaCO₃ + solution de plomb 0.1 M

Afin de déterminer l'influence des carbonates sur le traitement électrocinétique des sols, les carbonates sont ajoutés à la kaolinite. L'échantillon est préparé à la limite de liquidité du mélange $W_L = 0.257$, et se compose de 60% de kaolinite, 40% de CaCO₃ et 0.1 M de Pb(NO₃).

En présence des carbonates, la (CEC) du sol ne peut être modifiée, vu que celle des carbonates est relativement faible et sa contribution au sol ne peut être efficacement estimée (Elzahabi & Yong, 2001). En général, les carbonates contribuent à la prévention du transport des contaminants dans les sols de trois manières différentes: tout d'abord, en neutralisant l'acidité du sol; d'autre part, en augmentant le pH de solution interstitielle du sol et enfin, en réagissant avec différents composants de contaminants pour former les constituants insolubles.

V.2.2.1-Résultats et interprétation

Les résultats des deux tests, pour chaque paramètre sont représentés par des figures expliquant leur évolution en fonction du temps.

V.2.2.1.1 Evolution des pH anodique et cathodique

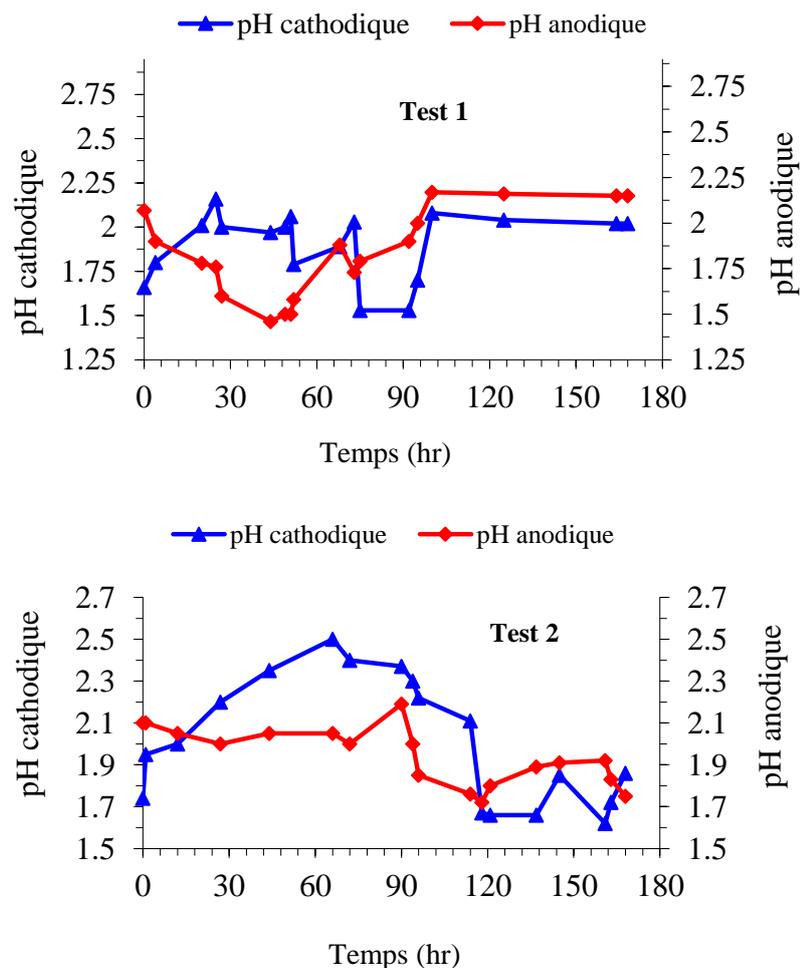


Figure V.2.9 : Evolution du pH des deux réservoirs anodique et cathodique

La figure V.2.9 représente l'évolution du pH des deux réservoirs anodique et cathodique en fonction du temps. Le pH des deux réservoirs anodique et cathodique est contrôlé afin d'éviter le seuil déterminé ($\text{pH} < 3$).

V.2.2.1.2 pH du sol

a) Diagramme de prédominance des espèces CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-}

La figure V.2.10 illustre le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH sur lequel on s'est basé pour l'identification des espèces présentes dans le sol.

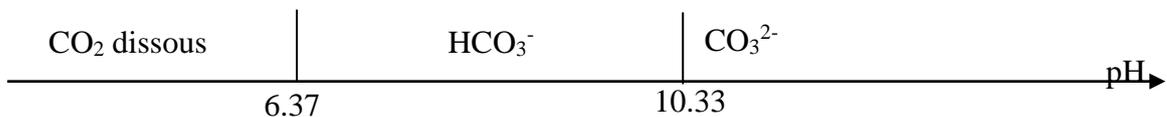


Figure V.2.10 : Diagramme de prédominance des espèces CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-}

b) Evolution du pH du sol en fonction du temps

La figure V.2.11 représente l'évolution du pH de l'échantillon en fonction de temps. On enregistre ce qui suit :

Avant l'application du potentiel électrique, Le pH initial du mélange (60% kaolinite + 40% CaCO_3) mélangé au plomb est de 6.4.

i) Test 1 :

- Durant les premières 72 heures, le front acide H^+ traverse une petite tranche de l'échantillon de D1 jusqu'à D2 traduisant par la diminution du pH ;
- A partir de 96 heures le pH augmente et atteint de nouveau le pH initial ;
- La tranche du sol du côté cathodique D1 est encore près de son pH initial, ce qui indique que le front acide ne s'y est pas rendu ;
- Pour les autres tranches de D2 jusqu'à D5, le pH continue à augmenter dès les premières 48 heures jusqu'à la fin du test ;
- Le pH initial du sol au début de la manipulation est de 6.4, selon le diagramme de prédominance des espèces ; cette valeur correspond à la présence des composés

citrates sous formes de HCit^{2-} et H_2Cit^- . Lors de la migration de ces ions vers l'anode, le pH augmente suite à :

- la consommation des protons H^+ par les ions en formant des complexes stables avec le calcium selon la réaction :



- la fixation du composé CitH^{2-} sur la surface du sol pour former SCitH^- avec relargage des ions OH^- dans la solution interstitielle (Lackovic et al., 2004) selon la réaction :

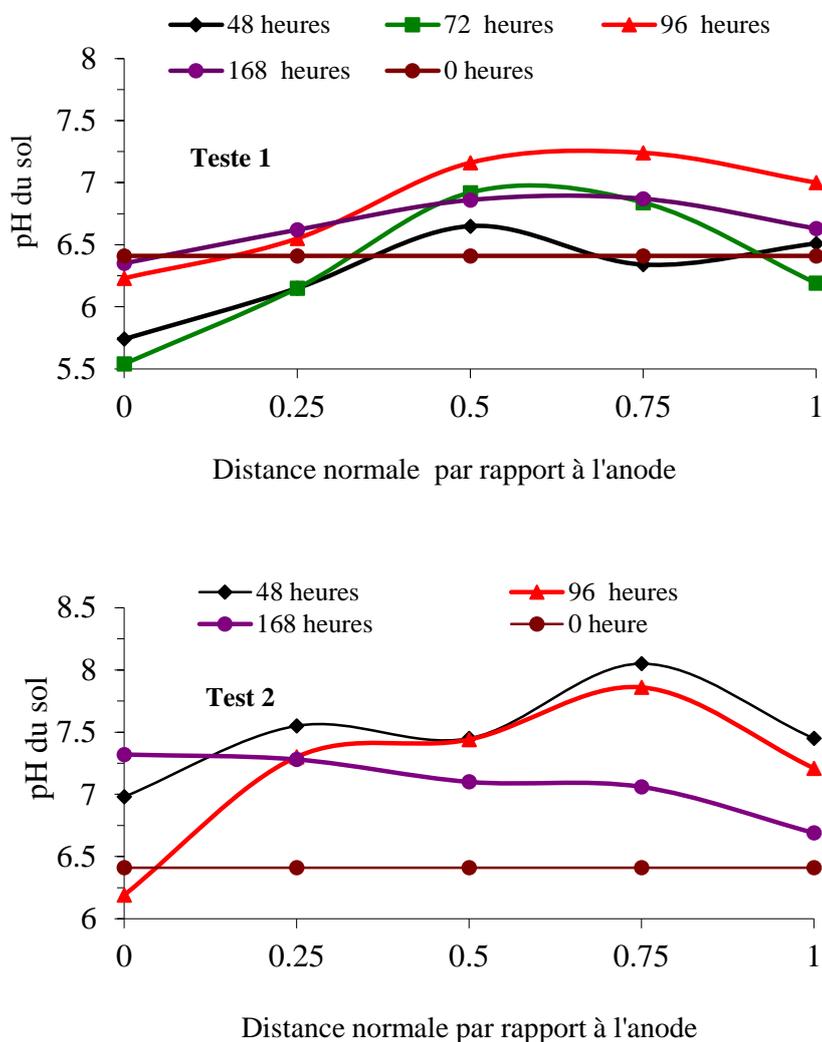
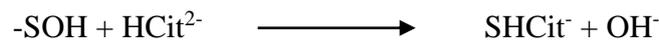


Figure V.2.11 : Evolution du pH du sol durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2

ii) **Test 2 :**

- Nous constatons une élévation du pH tout au long de l'échantillon. Cette augmentation prouve que le front acide H^+ est gêné lors de son transport de l'anode vers la cathode. Malgré l'utilisation des fluides de contrôle du pH dans les deux réservoirs anodique et cathodique, les ions H^+ trouvent des contraintes lors de leur migration à travers le sol. Par conséquent, l'addition des carbonates $CaCO_3$ à la kaolinite provoque une résistance à la diminution du pH au cours du traitement par électrocinétique.

iii) **Les deux tests :**

Les mécanismes pouvant expliquer l'augmentation du pH au cours des deux tests sont :

- Aux voisinage de pH du sol (environ 6.4), les composés citrates et l'EDTA sont sous forme de $HCit^{2-}$, H_2Cit^- et $HEDTA^{3-}$ respectivement. Le pH augmente et atteint des valeurs alcalines pendant les premières 48 heures ; cette augmentation est due à :
 - Une consommation des protons H^+ du composé $HCit^{2-}$, présents dans la solution interstitielle pour former un complexe stable selon les processus suivants:

$$Ca^{2+} + CitH^{2-} \longrightarrow CaCitH$$
 - La sorption d'un composé ($HCit^{2-}$) ou d'un complexe ($CaEDTA^{2-}$) sur la surface du sol avec relargage des ions OH^- dans la solution interstitielle :

$$-SOH + HCit^{2-} \longrightarrow SHCit^- + OH^-$$

$$-SOH + CaEDTA^{2-} \longrightarrow SCaEDTA^- + OH^-$$
 - La fixation des composés ($EDTA^{4-}$) ou des complexes ($CaEDTA^{2-}$) avec consommation des ions H^+ se trouva dans la solution interstitielle :

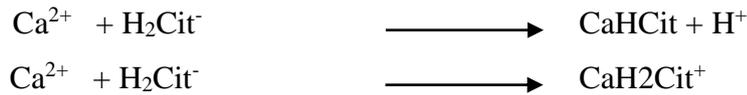
$$2-SOH + EDTA^{4-} + 3 H^+ \longrightarrow -S_2EDTAH^- + 2 H_2O$$

$$2-SOH + EDTA^{4-} + 2 H^+ \longrightarrow -S_2EDTA^{2-} + 2 H_2O$$

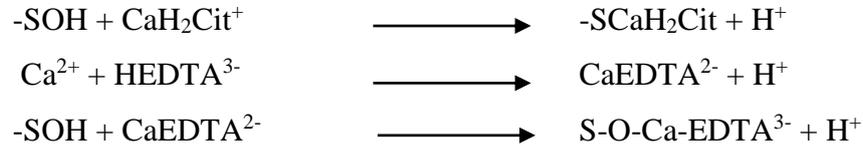
$$-SOH + EDTA^{4-} + H^+ \longrightarrow -SEDTA^{3-} + H_2O$$

$$-SOH + CaEDTA^{2-} + H^+ \longrightarrow -S-EDTA-Ca^- + H_2O$$
 - La fixation des complexes ($PbEDTA^{2-}$) avec consommation des ions H^+ se trouvant dans la solution interstitielle-:

$$-SOH + PbEDTA^{2-} + H^+ \longrightarrow -S-EDTA-Pb^- + H_2O$$
- Après 48 heures de traitement, le pH diminue, à cause de la migration des ions H^+ de l'anode vers la cathode. L'augmentation des ions H^+ est due aux processus suivants :
 - Echange entre H^+/Ca^{2+} pour former des sels solubles ou des complexes avec relargage des protons H^+ :



- Fixation des composés de citrate ou d'EDTA sur la surface du sol et relargage des ions H^+ dans la solution interstitielle :



V.2.2.2.3 Evolution de l'intensité et du potentiel

L'évolution en fonction du temps du courant électrique et le voltage à travers le sol pendant le traitement électrocinétique, sont représentés sur la figure V.2.12. Les résultats montrent que les valeurs du courant pour les deux tests présentent des tendances différentes.

V.2.2.2.3.1 Intensité (courant)

i) Test 1 :

- Le courant augmente durant les premières heures et atteint une valeur maximale de 14 mA. Cette valeur est proche de celle trouvée pour la kaolinite seule, cela prouve qu'il y a les mêmes anions et cations dans la solution interstitielle ;
- Le courant diminue après environ 10 heures, suite à la diminution des ions présents dans la solution interstitielle :
 - La formation de l'acide citrique H_3Cit , causée par la neutralisation des ions H^+ par les citrates lors de leur migration vers l'électrode opposée ;
 - La formation des composés neutres à partir des anions et cations CaCitH , PbCO_3 ;
- Après environ 90 heures, le courant tend vers une valeur stable ou résiduelle suite à la stabilité de la conductivité reflétant la résistance électrique du sol.

ii) Test 2 :

- Le courant augmente dès les premières minutes pour atteindre une valeur maximale de 9 mA ; cette valeur est faible si on la compare à celle de la kaolinite seule. Cette faible valeur du courant est due à la consommation des protons et à la formation des sels ou des complexes neutres CaCitH , PbCO_3 , CaH_2EDTA ;
- le courant diminue jusqu'à la fin du test.

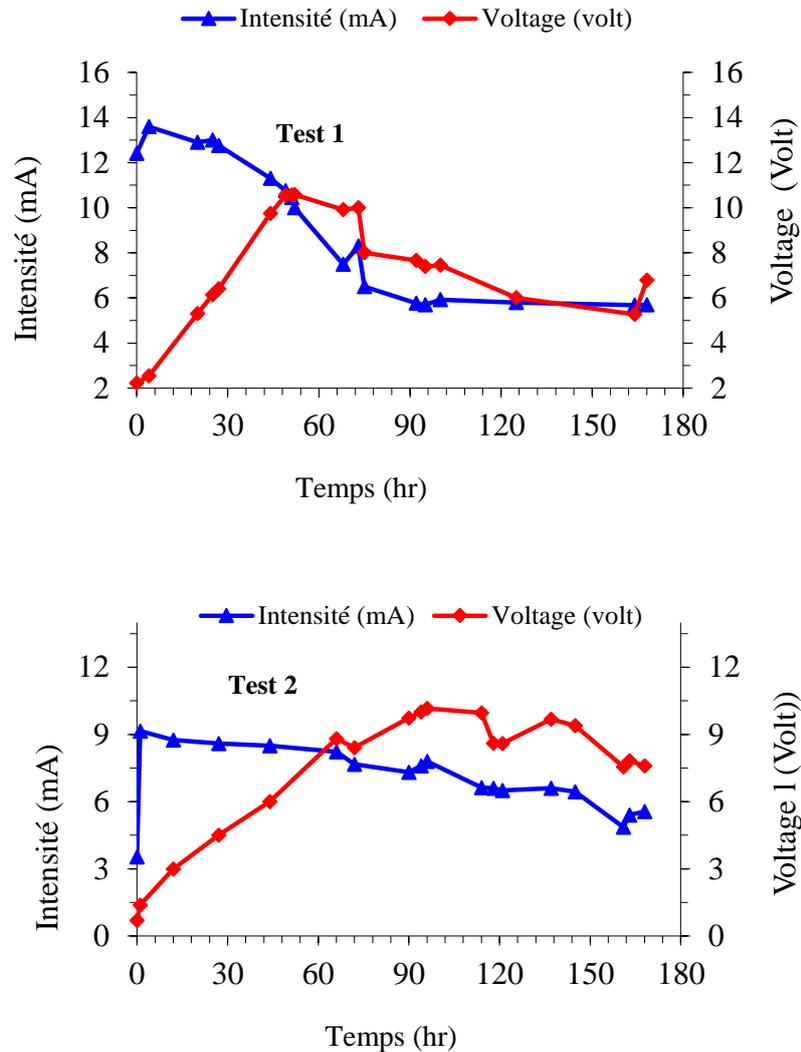


Figure V.2.12 : Evolution de l'intensité et du potentiel durant l'électrocinétique pour les tests 1 et 2

iii) les deux tests :

- L'augmentation du courant électrique au début de l'expérience durant les premières heures, est liée à la dissolution des sels associés aux particules du sol (Mitchell, 1993) à cause de la migration de l'acide de l'anode vers la cathode. La valeur maximale de l'intensité dépend de la mobilité et de la concentration des ions présents dans le sol. La

présence des anions et cations dans la solution interstitielle, dépend du pH du sol, un pH acide favorise la dissolution des ions par contre un pH alcalin privilégie la sorption et la précipitation.

V.2.2.2.4 Volume électro-osmotique

La figure V.2.13 représentant l'évolution du volume électro-osmotique en fonction du temps, montre que le flux électro-osmotique augmente à la cathode en fonction du temps durant tous les tests. Le flux électro-osmotique migre de l'anode vers la cathode, et suggère que la majorité des espèces présentes dans le sol sont des cations ou des complexes cationiques.

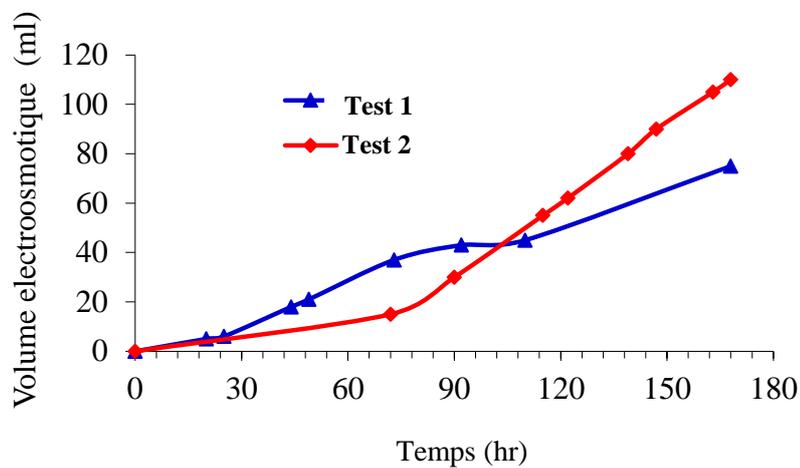


Figure V.2.13 : Evolution du volume électro-osmotique pour les tests 1 et 2

Les tableaux V.2.3 et V.2.4 regroupent les résultats des valeurs des coefficients de perméabilité électro-osmotique k_e calculés pour les deux tests.

Table V.2.3. Valeurs globales du coefficient électro-osmotique de perméabilité k_e et du flux électro-osmotique Q_e

	Test 1	Test 2
Q_{\max} (ml/s)	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$
$K_{e\max}$ (cm ² /V . s)	$6,83 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$

Table V.2.4. Evolution du coefficient électro-osmotique de perméabilité k_e et du flux électro-osmotique Q_e en fonction du temps

	Temps (h)	0-48	48-72	72-96	96-120	120-168
Test 1	Q_e (ml/s)	$1,22.10^{-04}$	$1,85.10^{-04}$	$6,94.10^{-05}$	$8,10.10^{-05}$	$1,45.10^{-04}$
	K_e (cm ² /V. s)	$6,70.10^{-06}$	$1,02.10^{-05}$	$3,83.10^{-06}$	$4,46.10^{-06}$	$7,97.10^{-06}$
Test 2	Q_e (ml/s)	$4,63.10^{-05}$	$8,10.10^{-05}$	$1,74.10^{-04}$	$3,70.10^{-04}$	$2,78.10^{-04}$
	K_e (cm ² /V. s)	$2,55.10^{-06}$	$4,46.10^{-06}$	$9,57.10^{-06}$	$2,04.10^{-05}$	$1,53.10^{-05}$

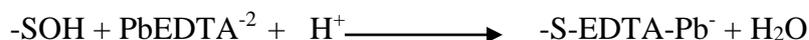
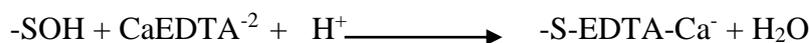
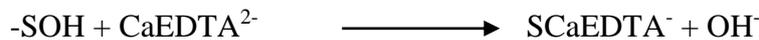
Les résultats montrent ce qui suit :

- Le volume électro-osmotique du test 2 devient nettement supérieur à celui du test 1 après 92 heures de traitement. Les mécanismes, pouvant expliquer cette différence entre les deux tests sont :
 - Le pH du sol durant le test 2 est élevé par rapport à celui du test 1, sachant que le sol à pH alcalin qui possède une charge négative et un potentiel zêta négatif, favorise l'augmentation du volume électro-osmotique ;
 - En outre, l'augmentation de la négativité du sol, est due aux modèles de complexation entre la surface du sol et les composés anioniques qui se fait par les réactions pour :

Test 1:



Test 2:



- La variation du coefficient de perméabilité électro-osmotique k_e à travers le sol durant le traitement électrocinétique, prouve le changement du potentiel zêta pendant le traitement électrocinétique. Cette variation est due principalement à la modification de la charge de la surface du sol. (Hamed et al., 1991).

V.2.2.2.5 Conductivité

V.2.2.2.5.1. Détermination des espèces ioniques

La conductivité d'un sol dépend de plusieurs facteurs, mais elle est surtout indicatrice de la quantité des ions présents dans la solution interstitielle. Durant cette expérience, des diagrammes de pH des espèces ioniques (ANNEXES A1, A2, B1, B2 et C) sont utilisés pour déterminer les cations et anions présents dans les deux tests :

Test 1 : H^+ , OH^- , $HCit^{2-}$, Ca^{2+} , HCO_3^- , Pb^{2+} , $PbHCO_3^+$, $PbCit^-$ et $Pb(OH)^+$.

Test 2 : H^+ , OH^- , $HEDTA^{3-}$, $HCit^{2-}$, Ca^{2+} , HCO_3^- , $Pb(OH)^+$, $CaEDTA^{2-}$, $PbCit^-$ et $PbHCO_3^+$.

V.2.2.2.5.2. Evolution de la conductivité avec le temps

La figure V.2.14 représente l'évolution de la conductivité du sol avec le temps après le traitement électrocinétique durant les deux tests 1 et 2.

- L'ajout de 40% de carbonates $CaCO_3$ à la kaolinite, augmente la conductivité initiale du sol de 1135 $\mu S/cm$ à 1984 $\mu S/cm$ ($\lambda_{Ca^{2+}} = 11.9 \text{ mS m}^2 / \text{mole}$ et $\lambda_{CO_3^{2-}} = 13.9 \text{ mS m}^2 / \text{mole}$) ;
- Après 168 heures de traitement électrocinétique, la conductivité du sol diminue en fonction du temps et passe d'une valeur initiale de 1984 $\mu S/cm$ au temps initial à une valeur finale moyenne de 283,84 $\mu S/cm$ et 183,34 $\mu S/cm$ pour le test 1 et 2 respectivement ;

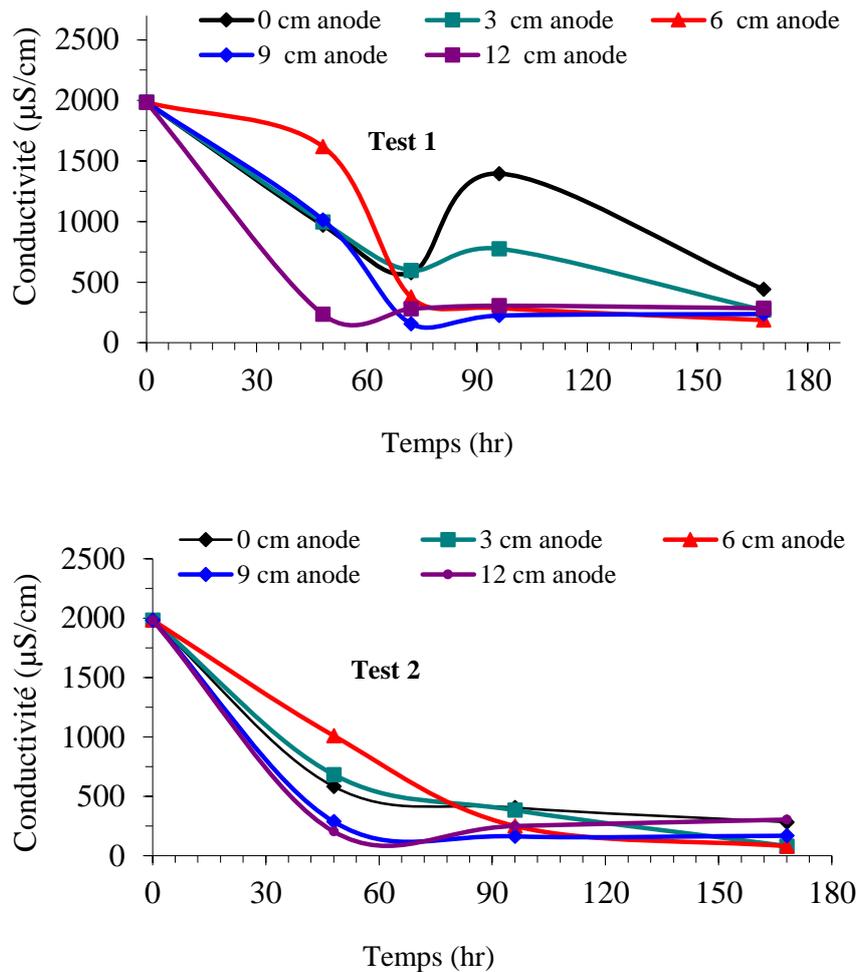


Figure V.2.14 : Evolution de la conductivité pour les tests 1 et 2

La relation entre la conductivité, la concentration du plomb et le pH du sol est donnée par les équations Eq.V.7 et Eq.V.8 (caractérisées avec des coefficients de régression $R^2 = 0.99$) :

Pour le Test1:

$$\frac{C_{Pb}}{\ln\left(\frac{cond}{pH}\right)} = a t^4 + b t^3 + c t^2 + d t + e \tag{Eq.V.7}$$

$$a = -3 \cdot 10^{-5} x^2 - 0.005 t + 0.439$$

$$b = -7 \cdot 10^{-5} x^2 + 0.011 x - 0.781$$

$$c = 4 \cdot 10^{-5} x^2 - 0.005 x + 0.36$$

$$d = -4 \cdot 10^{-6} x^2 + 0.011 x - 0.781$$

$$e = -1 \cdot 10^{-8} x^3 + 4 \cdot 10^{-6} x^2 + 0.025$$

Pour le Test 2 :

$$\frac{\ln\left(\frac{pH}{C_{Pb}}\right)}{cond} = a x^3 + b x^2 + c x + d \quad \text{Eq.V.8}$$

$$a = 7 \cdot 10^{-5} t^2 - 0.012 t + 0.401$$

$$b = 0.018 t - 0.546$$

$$c = 3 \cdot 10^{-5} t^2 - 0.003 t + 0.15$$

$$d = 6 \cdot 10^{-5} t + 0.005$$

$$e = -1 \cdot 10^{-8} x^3 + 4 \cdot 10^{-6} x^2 + 0.025$$

A travers les équations ci-dessus, nous constatons que :

- La diminution de la conductivité est due à la réduction des ions présents dans la solution interstitielle ou à leurs faibles mobilités. Le pH du test 2 dépasse généralement 7 ; dans ce cas, le nombre des ions présents dans la solution interstitielle (PbHCO_3^+) sera réduit et favorise ainsi la formation du composé neutre $\text{PbCO}_3(\text{aq})$;
- La diminution de la conductivité en fonction du temps pour les deux tests peut être expliquée par :

- L'extraction du plomb à partir du sol ;
- La neutralisation des anions par les cations selon les processus :



- L'échange ionique, ou les ions qui ont une forte conductivité sont fixés et ceux qui ont une faible conductivité sont largués. Par exemple, pour l'échange entre Pb^{2+} et Ca^{2+} ($\lambda_{\text{Pb}^{2+}} = 14 \text{ mS m}^2 \text{ mole}^{-1}$, $\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 11.9 \text{ mS m}^2 \text{ mole}^{-1}$), on a

$$\text{Pb}^{2+} + \text{CaCO}_3^- \longrightarrow \text{PbCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$$
- Les valeurs du pH élevées favorisent la précipitation ou l'adsorption du plomb.

V.2.2.2.6 Quantité d'eau

A partir de la figure V.2.15, nous constatons ce qui suit pour les deux tests :

- La quantité d'eau dans l'échantillon en fonction du temps augmente légèrement pendant le traitement électrocinétique, ceci est dû probablement à la formation de l'eau (H_2O) par l'association des ions H^+ et OH^- qui migrent vers les électrodes dans le sens opposé.

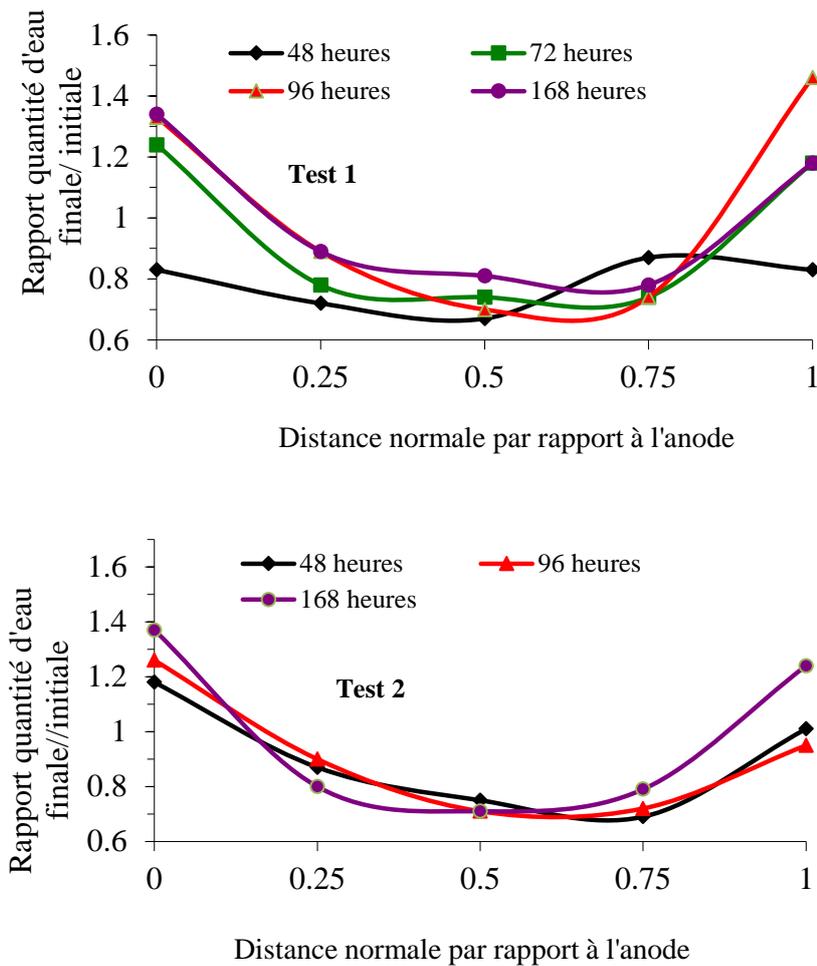


Figure V.2.15 : Evolution de quantité d'eau pour les tests 1 et 2

V.2.2.2.7 Rapport concentration du plomb finale/initiale

Selon Plassard (1999), les carbonates jouent un rôle important dans les équilibres de dissolution des sols ; ils contrôlent particulièrement le pH. Une valeur élevée en carbonate rend le sol alcalin et la surface des carbonates demeure le siège du phénomène de sorption des ions métalliques.

Les quantités de plomb restantes dans le sol en fonction du temps sont représentées sur la Figure V.2.16 :

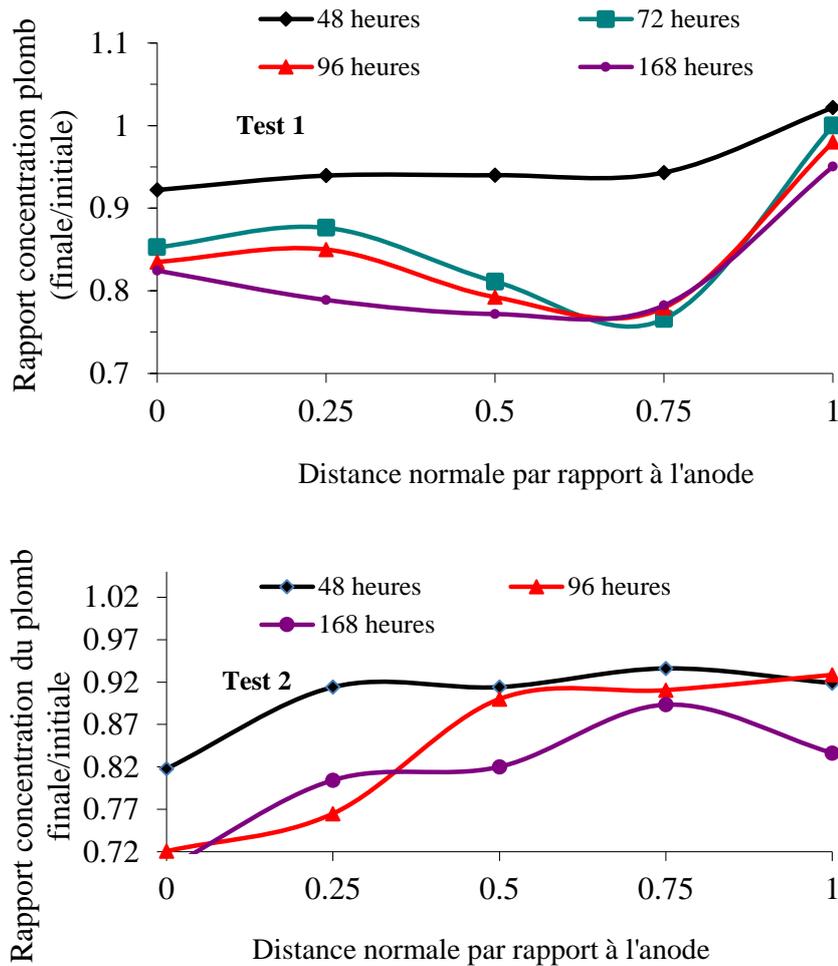


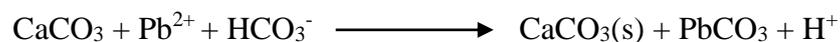
Figure V.2.16 : Evolution de la concentration plomb (finale/initiale) pour les tests 1 et 2

- Inversement à la kaolinite polluée, le plomb est totalement éliminé de la zone anodique. Il est distribué le long de l'échantillon de l'anode jusqu'à la cathode, à cause des valeurs du pH élevées (sol alcalin) provoquées par l'addition des carbonates à la kaolinite ;
- Après 168 heures, le plomb s'accumule près de la cathode à D5 pour le test 1, et à D4 pour le test 2. Selon (Brummer, 1986), le mécanisme de précipitation est souvent associé à des conditions neutres ou alcalines du sol. Quand le pH varie entre 5 à 8, les carbonates de calcium CaCO_3 fournissent un tampon efficace contre la mobilisation du plomb. Ce qui explique ses valeurs élevées le long de l'échantillon, où la quantité de plomb minimale restante dans l'échantillon après 168 heures est 77% à D4 pour le test 1 et 75% à D1 pour le test 2 ;

- Les mécanismes de sorption du plomb dans le sol (adsorption, précipitation), qui causent la diminution du transport du plomb et par conséquent la réduction de la quantité du plomb extraite pendant le traitement électrocinétique pour les deux tests sont :
 - Zachara et al., (1991) énoncent que les métaux (Co, Ni, Zn, Cd), ayant un rayon ionique inférieur à celui du calcium, s'adsorbent fortement sur les carbonates et pénètrent progressivement dans son réseau cristallin pour former des solutions solides. Par contre, les cations (Sr, Ba), ayant un rayon ionique supérieur à celui du calcium, leur adsorption est moins importante. Des études montrent que le plomb est capable de s'adsorber à la surface de la calcite et d'occuper les sites du calcium malgré son rayon ionique important par rapport au calcium ;
 - En outre, il peut se produire une précipitation du plomb Pb^{2+} avec les carbonates CO_3^{2-} (Bourg et al., 1988). Couture (1994) trouve que le plomb a une tendance à s'associer aux carbonates des sols basiques par déplacement de calcium

$$CaCO_3 + Pb^{2+} \longrightarrow PbCO_3 + Ca^{2+}$$
 - A pH supérieur à 7 (pH alcalin - neutre), le plomb peut aussi se précipiter sous la forme de $Pb(OH)_2$;
 - Selon Rob et al., (1987), la sorption du métal sur les carbonates de calcium se fait comme suit :

Adsorption du plomb sur les carbonates de calcium :



Précipitation du Plomb:



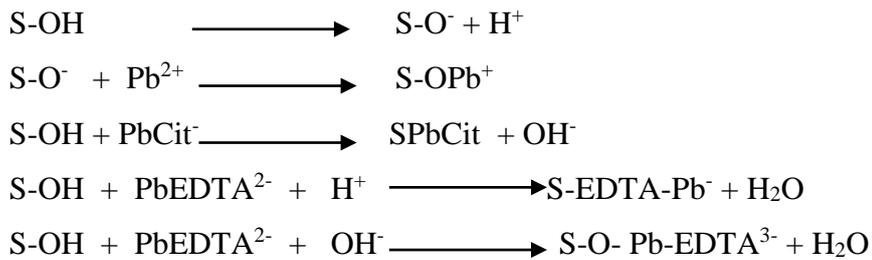
Adsorption du Ca^{2+} sur $PbCO_3(s)$:



Précipitation du Ca^{2+} :



- Le sol alcalin influe aussi sur la surface de la kaolinite, sa charge sera négative et les espèces cationiques peuvent se sorber à sa surface. L'adsorption du plomb sur la surface d'un sol alcalin peut être décrite suivant le modèle de complexation suivant :



V.2.2.2.7 Efficacité de l'extraction du plomb

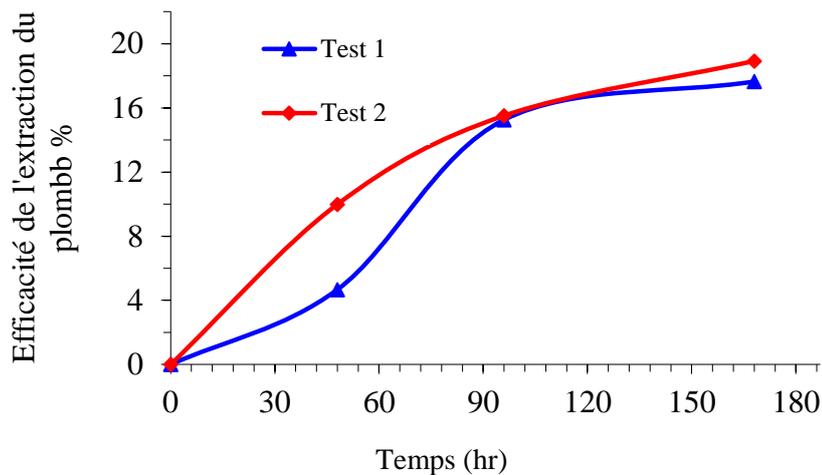


Figure V.2.17 : Evolution de l'extraction du plomb pour les tests 1 et 2

La figure V.2.17 représentant l'évolution de l'efficacité de l'extraction du plomb en fonction du temps, montre que :

- Les faibles quantités du métal extraites, sont dues aux espèces chimiques du plomb présentes dans le sol pendant le traitement électrocinétique. D'après Brgm (2004) (figure III.3 du chapitre III), la distribution des espèces du plomb dans la gamme de pH (6-7) se fait comme suit :
 - 40% de Pb^{2+}
 - 40% PbCO_3
 - 15% PbHCO_3^+
 - 5% PbOH^+
- Une grande quantité du plomb se précipite ou s'adsorbe sous forme PbCO_3 ; ce qui explique la faible quantité transporté de l'anode vers la cathode suite à la migration des anions de l'anode vers la cathode :

- PbHCO_3^+ , formé dans un intervalle de pH variant entre 4.5 et 8.0, il se déplace vers la cathode avec une mobilité de $\mu_{\text{PbHCO}_3^+} = 11.34 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
- Pb^{2+} migre avec une mobilité de $14.14 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
- PbOH^+ migre avec une mobilité de $25.28 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- L'utilisation d'EDTA comme anolyte est plus efficace que l'acide citrique où on enregistre après 168 heures de traitement, une efficacité d'extraction du plomb de 16,8 % pour le test 1 et 18.5% pour le test 2, suite au:
 - rôle du type du fluide de contrôle anodique dans le transport et la mobilisation du plomb ;
 - volume électro-osmotique du test 2 qui est plus élevé par rapport à celui du test 1.

V.2.2.2 Conclusion

L'impact de la présence des Carbonates de Calcium dans les sols sur l'efficacité de l'extraction du plomb peut être résumé comme suit :

- Lors de l'addition des carbonates à la kaolinite, les métaux quittent la solution du sol pour précipiter au sein des phases minérales (Diab, 2005) minimisant aussi le rôle de l'EDTA dans la solubilisation et le transport du plomb ;
- Augmentation du pH du sol ;
- Diminution de la quantité des ions H^+ produite lors de l'électrocinétique ;
- Résistance à la diminution du pH du sol pendant le traitement et le sol reste alcalin ;
- Adsorption du plomb sur la surface de la kaolinite ;
- Adsorption du plomb sur la surface de CaCO_3 ;
- Précipitation du plomb ;

Tous ces facteurs causent la diminution du transport et par conséquent l'extraction du plomb par le traitement électrocinétique.

V.2.3 Kaolinite + 0.1 M NaCl + solution de plomb 0.1 M

Afin de vérifier l'influence des sels sur le traitement électrocinétique des sols, le chlorure de sodium 0.1 M de NaCl est ajouté à la kaolinite polluée par le plomb.

V.2.3.1 Présentation des résultats et interprétation

Les résultats du test, pour chaque paramètre à mesurer sont présentés par les figures indiquant leur évolution en fonction du temps.

V.2.3.1.1 pH anodique et cathodique

Le pH du sol est contrôlé par l'addition de 0.1 M d'acide citrique dans le réservoir cathodique et de 0.1 M de l'EDTA dans le réservoir anodique.

Le pH des deux réservoirs anodique et cathodique est contrôlé par l'utilisation quotidienne d'une solution fraîche.

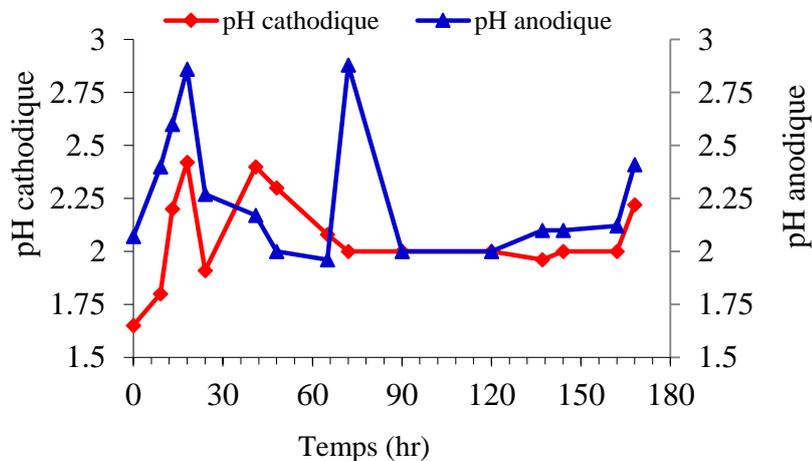


Figure V.2.18 : Evolution des pH anodique et cathodique

V.2.3.1.2 pH du Sol

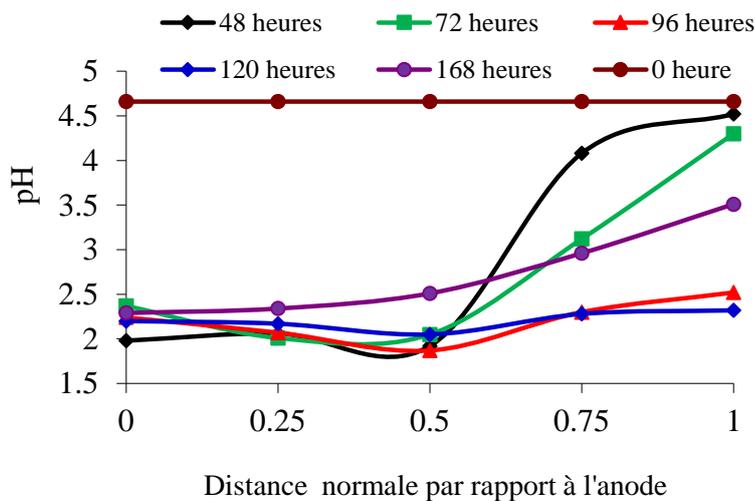


Figure V.2.19 : Evolution du pH du sol

La figure V.2.19 représente l'évolution du pH de l'échantillon en fonction de temps. On enregistre que :

- Avant l'application du potentiel électrique, le pH initial du mélange Kaolinite -NaCl pollué avec du plomb est de 4.66. Cette valeur est inférieure à celle enregistrée pour la kaolinite polluée (sans l'ajout du chlorure de sodium) qui est de 5.18. Cette diminution est due selon Kireev (1979) aux fait suivants :

- Le plomb et le sodium s'adsorbent sur les deux charges de la kaolinite, les sites de charge variables S-OH et permanents X-H ;
- Lorsque les ions métalliques sont adsorbés sur les sites de charges permanentes X-H, les complexes de sphère extérieure se forment par le déplacement des protons et les cations par les réactions d'échange cationique.



- Sur les sites de charges variables, les complexes de sphère interne se forment entre les cations et la surface du site. Les adsorptions spécifiques des métaux Pb^{2+} et Na^+ peuvent être décrites par :



- L'échange entre une partie des ions H^+ adsorbés sur la surface variable ou permanente de la kaolinite et du Sodium Na^+ avec relargage des ions H^+ dans la solution interstitielle et diminuant ainsi le pH du sol selon :

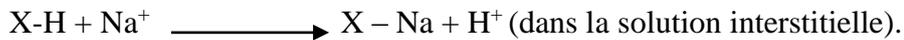
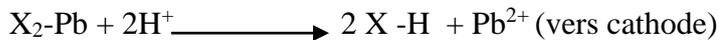
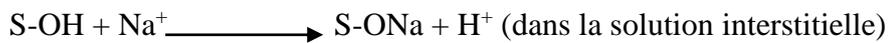


- L'échange entre une partie des ions H^+ adsorbés sur la surface variable ou permanente de la kaolinite et les ions Pb^{2+} avec relargage des ions H^+ dans la solution interstitielle et réduisant ainsi le pH du sol selon :



- Lors du traitement des sols par électrocinétique, l'électrolyse de l'eau libère les ions H^+ à l'anode et OH^- à la cathode. Les faibles valeurs de pH du sol dévoilent la facilité du transport des protons le long de l'échantillon pendant le traitement électrocinétique ;
- Le pH du sol de D1 à D3 diminue jusqu'à la valeur de 2.5 après 168 heures de traitement, cela est dû à la désorption du plomb de la surface des sites permanents ou variables par échange ionique entre le proton H^+ et le métal Pb^{2+} ; ainsi, le relargage

des ions H^+ dans la solution interstitielle et le transport du plomb vers la zone cathodique :



- A la cathode, la valeur du pH diminue pendant les premières 120 heures puis augmente. Cette variation est fonction de la compétition entre les cations Na^+ , H^+ et Pb^{2+} pour s'adsorber sur la kaolinite :
 - Le plomb et le sodium s'adsorbent sur les deux charges de la kaolinite (les sites de charge variables S-OH et permanents X-H) ;
 - Lorsque les ions métalliques sont adsorbés sur les sites de charges permanentes X-H, les complexes de sphère extérieure se forment par le déplacement des protons et des cations par des réactions d'échange cationique.



- Sur les sites de charges variables, les complexes de sphère interne se forment entre les cations et la surface du site. L'adsorption spécifique du métal Pb^{2+} et du sodium peut être décrite par :

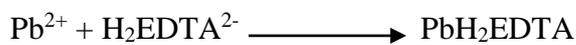
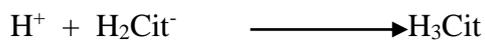


V.2.3.1.3 Evolution de l'intensité et du potentiel

L'évolution en fonction du temps du courant électrique et du voltage traversant le sol pendant le traitement électrocinétique est représenté sur la figure V.2.20

Le courant électrique est lié à la concentration des ions présents dans la solution interstitielle ainsi qu'à leurs mobilités. D'après les résultats, nous pouvons conclure que :

- Le courant augmente durant les premières minutes, la dissolution des sels associés avec les particules du sol contribuent à l'augmentation du courant lors des premières heures suite à la présence des ions comme le sodium Na^+ , le plomb Pb^{2+} , les protons H^+ , et les ions OH^- dans la solution interstitielle.
- Le courant diminue après environ 30 heures jusqu'à 60 heures. Cette diminution s'explique par la neutralisation des cations qui migrent vers l'anode (+) par les anions migrant vers la cathode (-), formant ainsi des molécules neutres d'où la diminution du nombre des ions dans la solution interstitielle:



- Le courant électrique augmente après 60 heures, suite à la réduction du pH du sol qui favorise la forte concentration des ions dans la solution interstitielle.
- Finalement le courant électrique diminue après environ 140 heures suite à la stabilité de la conductivité électrique.

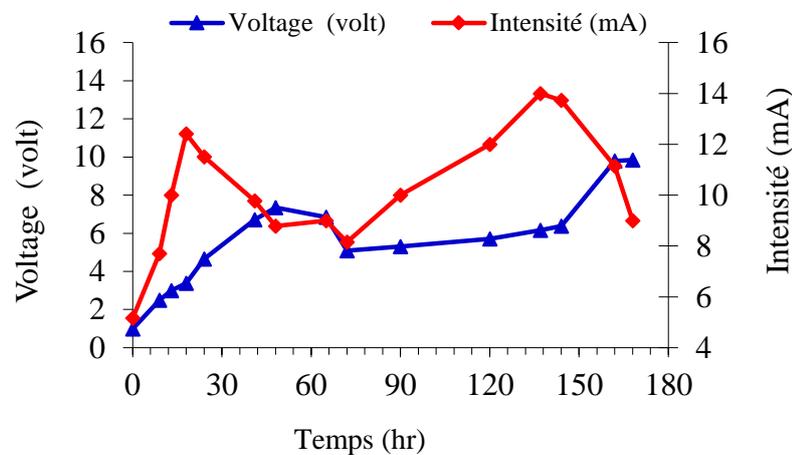


Figure V.2.20 : Evolution de l'intensité et du voltage

V.2.3.1.4 Volume électro-osmotique

L'évolution du volume électro-osmotique pendant le traitement électrocinétique, est représentée sur la Figure V.2.21

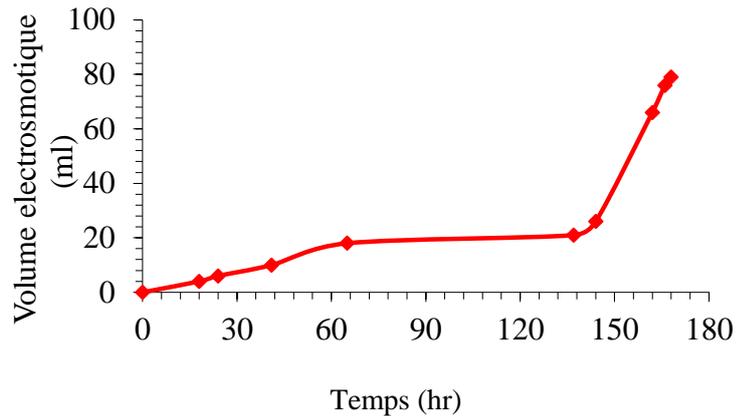
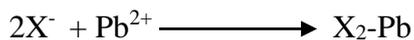
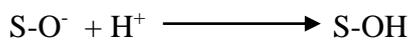
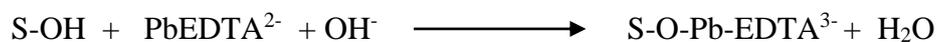
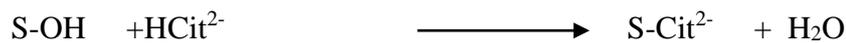


Figure V.2.21 : Evolution du volume électro-osmotique

- Le volume électro-osmotique pendant les 120 heures est très faible (20 ml durant 137 heures), soit un débit moyen de l'ordre de $4,055 \cdot 10^{-5}$ ml/s. Les faibles valeurs du volume électro-osmotique sont dues à l'adsorption des cations (Plomb Pb^{2+} , Sodium Na^+) dans la surface du sol conduisant ainsi à la diminution des charges négatives de la surface de la kaolinite. Les mécanismes d'adsorption des cations sont comme suit :



- Après 137 heures, le flux électro-osmotique augmente rapidement, ce changement est lié probablement à l'augmentation de la négativité de la surface de la kaolinite qui peut être expliquée par :
 - Adsorption des composés des agents chélatants sur la surface des particules d'argile provoquant ainsi l'augmentation de la négativité du potentiel zêta (Nowack et al., 1996) :



- D'après le tableau V.2.5, les valeurs des coefficients de perméabilité électro-osmotique k_e , varient en fonction du temps ; la valeur la plus élevée de $K_e = 2.52.10^{-5}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) correspond à la période de 120 à 168 heures. Sachant que ce paramètre K_e dépend de la négativité du potentiel zêta, cela conduit à atteindre les valeurs négatives maximales dans cette période reflétant l'augmentation du flux électro-osmotique pendant ce temps à $4.57. 10^{-4}$ ml/s.

Table V.2.5 : Valeurs des coefficients électro-osmotiques de perméabilité k_e et du flux électro-osmotique Q_e en fonction du temps

Temps (heures)	0-48	48-72	72-120	120-168	0-168
Q_e (ml/s)	$5.79.10^{-5}$	$2.08.10^{-4}$	$1.22.10^{-4}$	$4.57.10^{-4}$	$1.31.10^{-4}$
K_e ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	$3.19.10^{-6}$	$1.15.10^{-5}$	$6.70.10^{-6}$	$2.52.10^{-5}$	$7.20.10^{-6}$

V.2.3.1.5 Conductivité électrique

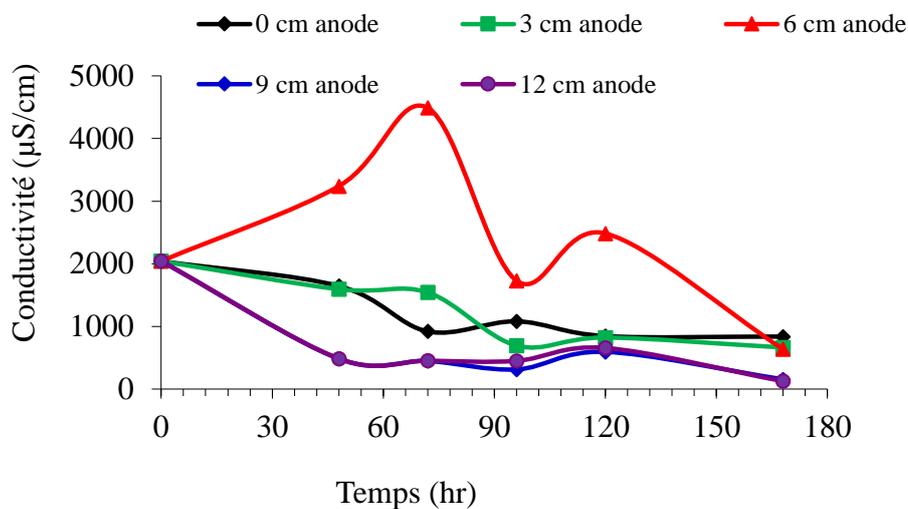


Figure V.2.22 : Evolution de la conductivité électrique en fonction du temps

La variation de la conductivité électrique du sol pendant le traitement électrocinétique est représenté sur la Figure V.2.22 et qui montre ce qui suit :

- La conductivité initiale du sol avant le traitement est égale à 2042 mS/cm, elle est très élevée par rapport à celle de la kaolinite polluée (1135 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Cette augmentation est due à la conductivité des deux ions Na^+ et Cl^- ($\lambda_{\text{Na}^+} = 5.01 \text{ mS m}^2 / \text{mole}$ et $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7.63 \text{ mS m}^2/\text{mole}$) ;

- La conductivité électrique est beaucoup plus élevée dans la zone anodique suite aux faibles valeurs du pH qui favorisent la désorption des cations et des anions dans la solution interstitielle. Par conséquent, les cations et les anions y présents sont H^+ , OH^- , Pb^{2+} , H_2Cit^- , H_2EDTA^{2-} , Na^+ , Cl^- , H_3EDTA^- , PbH_2Cit^+ , $PbEDTA^{2-}$, $NaHEDTA^{2-}$ contribuent à la conductivité électrique ;
- Par contre, la conductivité est relativement moins élevée aux environs cathodiques à cause de la diminution des espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle ;
- Après 72 heures de traitement, la conductivité diminue de l'anode vers la cathode, sauf à D3 où elle atteint une valeur maximale de 4490 $\mu S/cm$ suite à la migration des anions vers l'anode et des cations vers la cathode où ils se rencontrent au milieu de l'échantillon ;
- Après 168 heures de traitement, la conductivité du sol diminue le long de l'échantillon, cela s'explique par la diminution de la quantité du plomb dans le sol ;

La relation empirique entre les différents paramètres gérant le traitement du sol durant le traitement électrocinétique s'illustre par l'équation ci-dessous (obtenue avec un coefficient de régression $R^2 = 0.987$).

$$\ln \frac{1}{\frac{C_{Pb/cond}}{pH}} = a x^3 + b x^2 + c x + d \quad Eq.V.9$$

$$a = 1.03 \cdot 10^{-4} t^3 - 3.11 \cdot 10^{-2} t^2 + 2.72 t - 51.9$$

$$b = -0.058 t^2 + 5.226 t - 105.2$$

$$c = 9 \cdot 10^{-5} t^3 - 0.029 t^2 + 2.705 t - 64.04$$

$$d = 1 \cdot 10^{-5} t^3 + 0.003 t^2 - 0.355 t + 15.64$$

La conductivité électrique varie en fonction du pH du sol, cela dépend des formes des espèces présentes dans cet échantillon pendant le traitement électrocinétique.

V.2.3.1.6 Rapport quantité d'eau finale/initiale :

La quantité d'eau diminue les premières 48 heures, puis augmente jusqu'à la fin du traitement. Cette augmentation est liée à la formation des molécules d'eau à partir des ions H^+ et des ions OH^- .

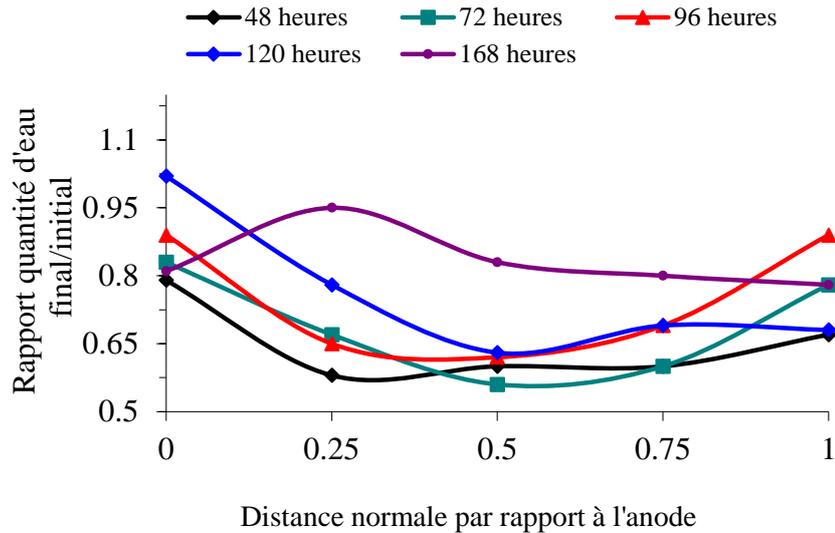


Figure V.2.23 : Rapport de la quantité d'eau en fonction du temps

V.2.3.1.7 Rapport concentration du plomb finale/initiale

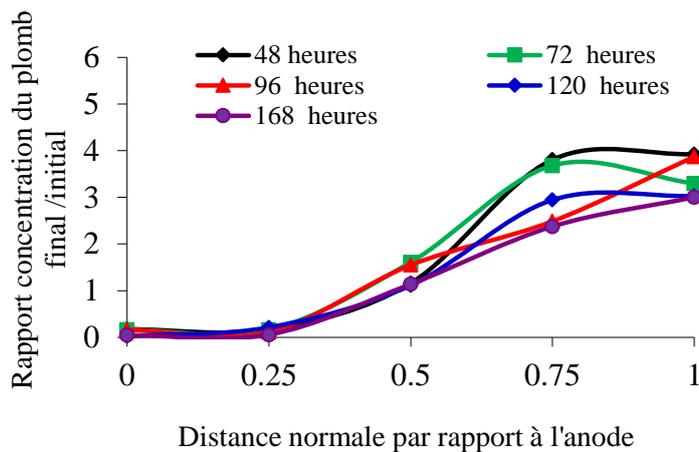
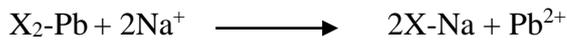
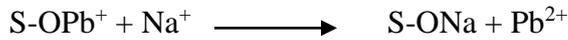
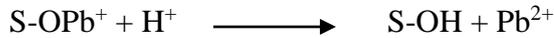


Figure V.2.24 : Rapport de la concentration du plomb final/initial

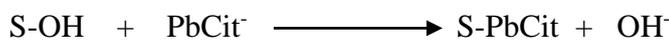
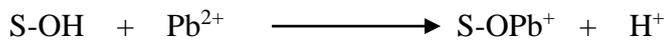
Après le traitement électrocinétique, les quantités du plomb restantes dans le sol en fonction du temps sont représentées sur la Figure V.2.24. Les résultats illustrent la migration du plomb de l'anode vers la cathode :

- Le plomb est totalement extrait de la zone anodique dès les premières 48 heures et s'accumule près de la cathode. L'extraction du plomb dans la zone anodique atteint une valeur de 95.6% de D1 jusqu'à D2. Les faibles valeurs du pH augmentent la présence des ions dans la solution interstitielle. Iliona Heidmann et al., (2005) montrent qu'à pH acide, la faible sorption des métaux dans la surface à charge

variable ou permanente d'une kaolinite est due à la compétition entre le plomb Pb^{2+} et les ions Na^+ , conduisant ainsi à l'augmentation de la concentration du plomb dans la solution interstitielle et par la suite, à l'augmentation de la migration et de la mobilité des ions de plomb Pb^{2+} vers la cathode :



- Dans le compartiment cathodique, les ions hydroxydes OH^- mènent à des précipitations ou à l'adsorption du plomb migrant de la section anodique. Sa migration vers la cathode augmente sa concentration dans cette zone et favorise l'adsorption du Plomb Pb^{2+} sur la surface de la kaolinite. Les concentrations du plomb dans les zones D4 et D5 sont 1.77 fois et 1.72 fois la concentration initiale, respectivement.
- La faible valeur de la conductivité aux alentours cathodiques après 168 heures, montre que la majorité des espèces sont adsorbées ou précipités. L'adsorption des cations (Pb^{+2}) sur la surface du sol peut être décrite par les réactions suivantes :



V.2.3.1.8 Efficacité de l'extraction du plomb

Les pourcentages de la concentration finale/initiale du plomb dans le sol en fonction du temps sont représentés sur la Figure V.2.25.

- Durant les premières 48 heures, l'efficacité de l'extraction du plomb est très faible environ 6.1 % à cause de la faible valeur du volume électro-osmotique. Après 168 heures de traitement, l'extraction atteint une valeur de 44.6 %,
 - l'augmentation de la période du traitement augmente certainement le taux d'extraction du plomb.

- Durant les premières 48 heures, l'efficacité de l'extraction du plomb est très faible environ 6.1 % à cause de la faible valeur du volume électro-osmotique. Après 168 heures de traitement, l'extraction atteint une valeur de 44.6 %,
- l'augmentation de la période du traitement augmente certainement le taux d'extraction du plomb.

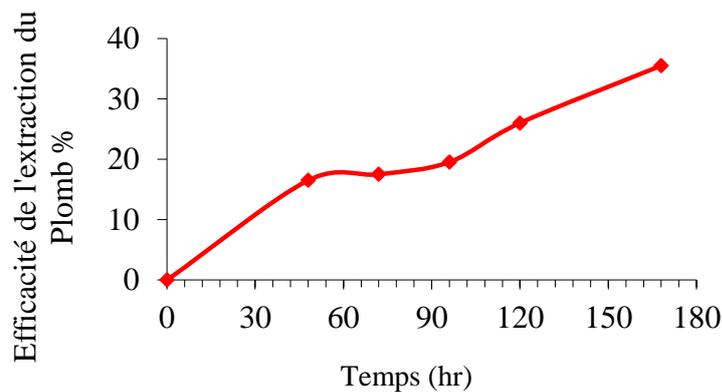


Figure V.2.25 : Efficacité de l'extraction du plomb en fonction du temps

V.2.3.2 Conclusion

L'impact de la présence de NaCl dans les sols sur l'efficacité de l'extraction du plomb peut se résumer comme suit :

- La compétition entre Na^+ et H^+ a eu lieu pendant le traitement électrocinétique du sol, l'échange entre ces deux ions réduit le pH du sol ;
- Le flux électrocinétique atteint des valeurs élevées entre 120 et 168 heures. Cette augmentation est liée à la valeur élevée des coefficients de perméabilité électro-osmotique, soit $2.52 \cdot 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{V.s})$;
- La présence du NaCl n'influe pas beaucoup sur le transport du plomb à travers la kaolinite pendant son traitement par la méthode électrocinétique.

Chapitre VI: Modélisation et évaluation économique

VI.1. Modélisation de la migration des cations et des anions

La modélisation est un outil supplémentaire d'interprétation des résultats. Il permet de concevoir un modèle simple pour faciliter la compréhension d'un ensemble de règles qui l'explique.

L'objet de cette partie d'étude est un complément aux expériences réalisées. Elle consiste à élaborer un modèle expliquant l'évolution du processus d'extraction du plomb du traitement en fonction du temps et de la distance de l'échantillon à dépolluer par extraction du métal et ce afin d'identifier les éléments qui influent sur ce processus.

VI.1.1 Mécanisme de transport

Les coefficients de diffusion, de la mobilité et de la vitesse de toutes les espèces ioniques présentes dans le sol, sont déterminés en utilisant des données théoriques et expérimentales. Le coefficient de diffusion est l'un des paramètres caractérisant le mouvement des ions. Les coefficients de diffusion (D_i) des espèces Plomb - citrate et Plomb - EDTA sont indisponibles dans la littérature, sauf pour les espèces mentionnées dans Tableau.VI.1 (Dean, 1973). Leurs valeurs sont constantes dans des conditions très diluées.

Selon l'équation Eq.VI.1, si les coefficients de diffusion D_i de deux espèces ionique est connu, le coefficient du composé formé à partir de ces deux derniers peut être facilement calculé (Dean, 1973 ; Lide , 1998 ; Leaist et al., 1994) :

$$D_i = \frac{[(z_+ - z_-) D_+ D_-]}{[(z_+ D_+) - (z_- D_-)]} \quad \text{Eq.VI.1}$$

Où ,

D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i ($m^2 \cdot S^{-1}$),

Z_i : Charge du cation ou de l'anion.

Les équations Eqs.VI. 2-3, sont utilisées pour calculer la mobilité ionique et la conductivité ionique pour toutes les espèces i (Virkyute, et al., 2002):

$$\lambda_i = \frac{D_i F^2 z_i}{RT} \quad \text{Eq.VI.2}$$

$$\mu_i = \frac{D_i F z_i}{RT} \quad \text{Eq.VI.3}$$

Où ;

λ_i : la Conductivité ionique de l'espèce i ($mS m^2 mol^{-1}$) ; μ_i : Mobilité ionique de l'espèce i ($m^2 V^{-1} s^{-1}$) ; F : Constante de Faraday ; R : Constante du gaz ;

T : Température absolue °K

Cependant, la mobilité ionique effective μ_i^* et le coefficient de diffusion effectif D_i^* des ions dans le sol, sont généralement beaucoup plus faibles. Ces paramètres peuvent être estimés dans le sol par l'introduction d'un facteur de tortuosité τ et en supposant les équations suivantes :

$$D_i^* = D_i \cdot \tau \quad \text{Eq.VI.4}$$

$$\mu_i^* = \mu_i \cdot n \cdot \tau \quad \text{Eq.VI.5}$$

Où ;

τ : Facteur de tortuosité qui égale à 0,4 ; n : la porosité égale à 0,48,

D_i : Coefficient de diffusion des espèces dans des conditions très diluées ($m^2 s^{-1}$),

μ_i : Mobilité ionique dans des conditions très diluées ($m^2 V^{-1} s^{-1}$).

Sous l'effet du champ électrique, les espèces cationiques et anionique du plomb se déplacent vers l'électrode opposée et acquièrent une vitesse, et donc une énergie cinétique. La vitesse de migration des cations et des anions à travers la cellule de plomb est proportionnelle au potentiel :

$$v = \mu \cdot E \quad \text{Eq.VI.6}$$

Les équations Eq.VI.7-8 sont utilisées pour déterminer la vitesse de migration expérimentale v_i (Peng et al., 2013)

$$v_i = \frac{\mu^* \Delta V}{L} \quad \text{Eq.VI.7}$$

$$T_m = \frac{L}{v_i} \quad \text{Eq.VI.8}$$

Où ,

T_m : Temps de migration (heures), L : Distance entre l'électrode en platine deux égale à 10 cm, v_i : Vitesse (cm/h) .

Les résultats obtenus pour le calcul de la mobilité ionique effective, ainsi que le coefficient de diffusion et la vitesse de migration sont résumés dans les tableaux VI.1 et VI.2.

Tableau VI.1. Coefficients de diffusion effectifs, mobilités effectives, et vitesses de migration des anions et cations.

	$D^* 10^{-10}$ ($m^2 s^{-1}$)	$\mu^* 10^{-9}$ ($m^2 V^{-1} s^{-1}$)	λ^* ($mS m^2 mol^{-1}$)	T_m (hr)	v_i (cm/hr)
Pb²⁺ (Test 1)	3.78	14.14	2.84	48.14	0.249
Pb²⁺ (Test2)	3.78	14.14	2.84	43.82	0.2738
H₂EDTA²⁻ [45]	2.32	8.98	1.74	69.01	0.17388
Cit³⁻	2.49	13.97	1.87	48.73	0.246
H⁺ (test 1)	37.21	69.60	27.98	9.779	1.227
H⁺ (test 2)	37.21	69.60	27.98	8.9	1.34
Ca²⁺ (Test 1)	3.16	11.8368	2.3765	35.00	0.3428
HCOO⁻	5.808	10.867	2.184	38.127	0.3147
Na⁺	5.33	9.984	2.00	41.5	0.298
OH⁻	10.11	39.39	3.8	10.51	1.14
NO₃⁻	7.6	14.21	2.857	29.146	0.411
HCO₃²⁻	2.366	8.85	0.889	46.81	0.256

Tableau VI.2. Coefficients de diffusion effectif, mobilités effectives, et vitesses de migration des anions et cations.

	$D \cdot 10^{-10}$ (m ² /s)	$\mu \cdot 10^{-9}$ (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	λ^* (mS m ² mol ⁻¹)	Tm (hr)	(v _i) (cm/hr)
H₂Cit⁻	3.19	5.967	2.399	114	0.105
HCit²⁻	1.1279	4.219	0.848	161.31	0.0744
PbH₂Cit⁺	3.365	6.293	2.53	108.148	0.111
PbCit⁻	3.129	5.587	2.354	116.27	0.103
HEDTA³⁻	0.63	3.537	0.474	133.58	0.0898
H₃EDTA⁻	6.377	11.94	4.795	98.13	0.122
PbEDTA²⁻	0.359	0.67	0.27	616.747	0.01946
PbHEDTA⁻	1.167	2.183	0.878	189.76	0.063
EDTA⁴⁻	0.1279	0.71	0.0961	577.6	0.02
CaEDTA²⁻	0.4186	3.26	0.315	127	0.0944
PbHCO₃⁺	2,91	11.34	1.094	36.534	0.328
Pb(OH)⁺	6.488	25.28	2.44	16.534	0.732
CaH₂Cit⁺	3,18	12,39	1,196	33,43	0,359
NaHEDTA²⁻	1.86	14.51	0.7	28.55	0.42

L'équation Nernst - Planck caractérise le transport des ions pendant le traitement électrocinétique (Sistat et al., 1997 ; Tanaka, 2007 ; Xuefeng, 1997) :

$$J_i = -D_i^* \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \mu_i^* \frac{\partial v_i(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad \text{Eq.VI.9}$$

Où,

J_i : Flux total de l'espèce i (moles $m^{-2} s^{-1}$),

D_i^* : Coefficient de diffusion effectif de l'espèce i ($m^2 s^{-1}$),

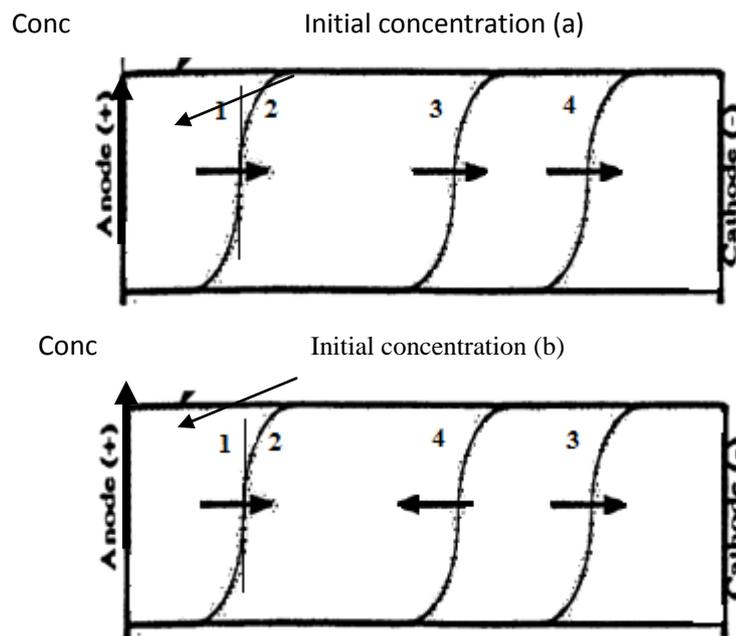
C_i : Concentration de l'espèce, (moles m^{-3}),

V_i : Potentiel électrique au point x (V),

μ_i^* : Mobilité ionique effective ($m^2 V^{-1} s^{-1}$),

v : Vitesse d'advection ($m s^{-1}$).

Selon Acar et al., 1997, les phénomènes régissant le transport des métaux lourds durant le traitement électrocinétique sont, la diffusion, l'électro-osmose et l'electromigration et l'advection. Toutefois cette dernière est négligeable (figure VI.1 a,b).



(1) Hydraulic Advection, (2) Diffusion, (3) Electroosmosis, (4) Ion Migration

Figure VI.1 : Transport du plomb pendant le traitement électrocinétique selon (Acar et al. 1997)

En comparant les profils des courbes obtenues par Acar et al., (1997) à ceux obtenus par cette étude pour les deux tests et pour les trois sols (Figure VI. 2, 3 et 4), on constate qu'ils sont très similaires. En outre, à partir de ces figures, nous pouvons conclure, que le phénomène d'electromigration est le mode de transport principal pendant le traitement électrocinétique.

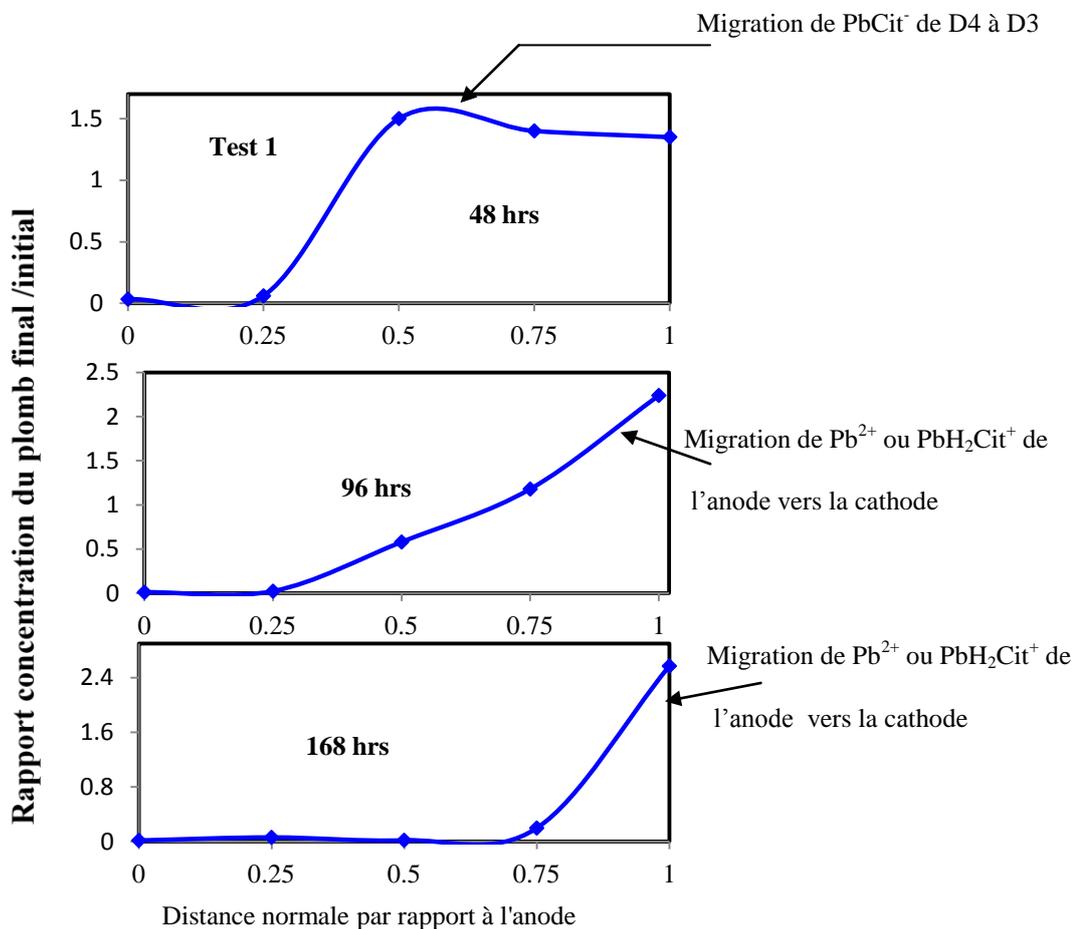
VI.1.1.1 Kaolinite + solution du plomb 0.1 M

Selon la Figure VI.2, la migration se fait généralement de l'anode vers la cathode pour les deux tests 1 et 2 ; le plomb migre sous les deux formes cationiques Pb^{2+} ou PbH_2Cit^+ .

Dans certains cas, la migration se fait de la cathode vers l'anode :

- Pour le test 1, après 48 heures de traitement, le plomb est présent dans le sol sous la forme anionique $PbCit^-$ et migre de D4 à D3 ;
- Pour le test 2, après 48 heures de traitement, le plomb est présent dans le sol sous la forme anionique $PbHEDTA^-$ et migre de D4 à D3 ;

À 168 heures, le plomb est présent dans le sol sous la forme anionique $PbEDTA^{2-}$ et migre de D5 à D4.



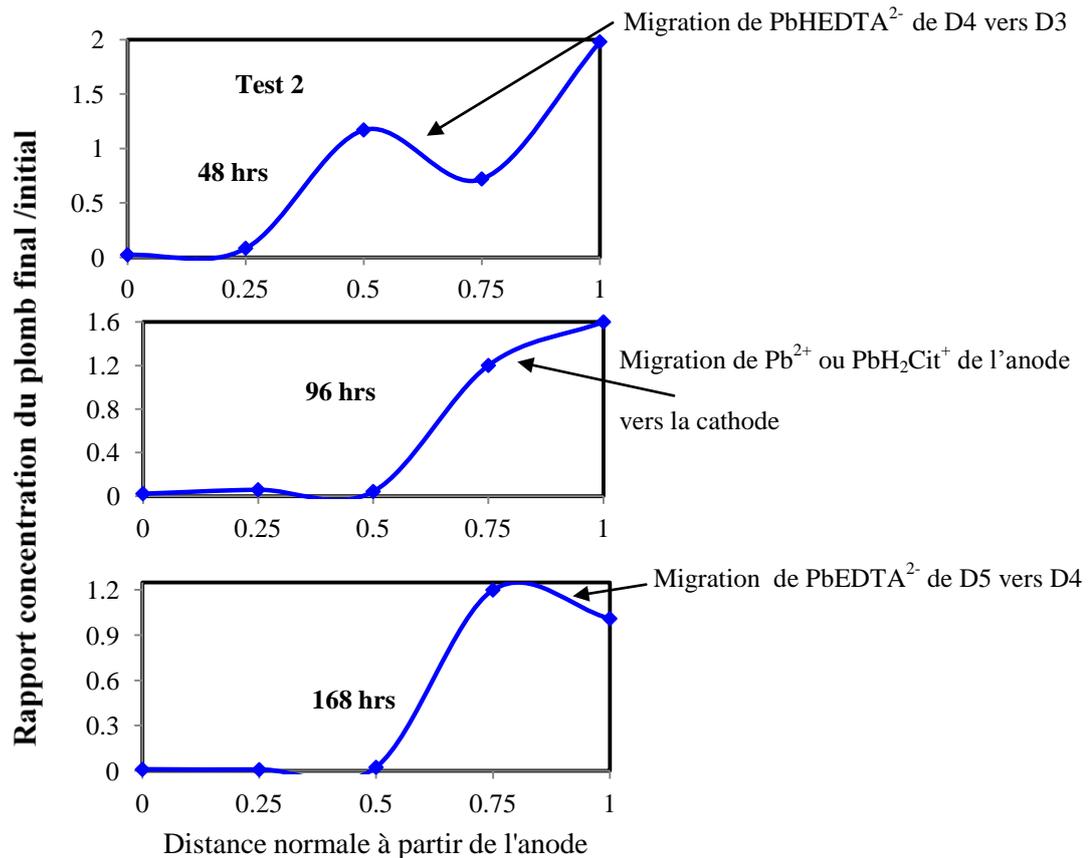


Figure VI.2 : Transport du plomb pendant le traitement électrocinétique à travers la kaolinite + solution du plomb 0.1 M

VI.1.1.2. Kaolinite + 40% CaCO₃ + solution du plomb 0.1 M

Selon la Figure VI.3, la migration se fait généralement de l'anode vers la cathode pour les deux tests 1 et 2. Le plomb migre sous la forme cationique Pb²⁺, PbHCO₃⁺ ou PbOH⁺ (faible quantité formée < 5%). Dans certains cas, la migration se fait de la cathode vers l'anode :

- Pour le test 1, après 96 heures de traitement, le plomb est présent dans le sol sous la forme anionique PbCit⁻ et migre de D3 à D2.
- Pour le test 2, A 96 heures, le plomb est présent dans le sol sous la forme anionique PbEDTA²⁻, PbCit⁻ et migre de D4 vers D3.
- Après 168 heures de traitement, le plomb est présent dans le sol sous la forme anionique PbEDTA²⁻, PbCit⁻ et migre de D5 vers D4.

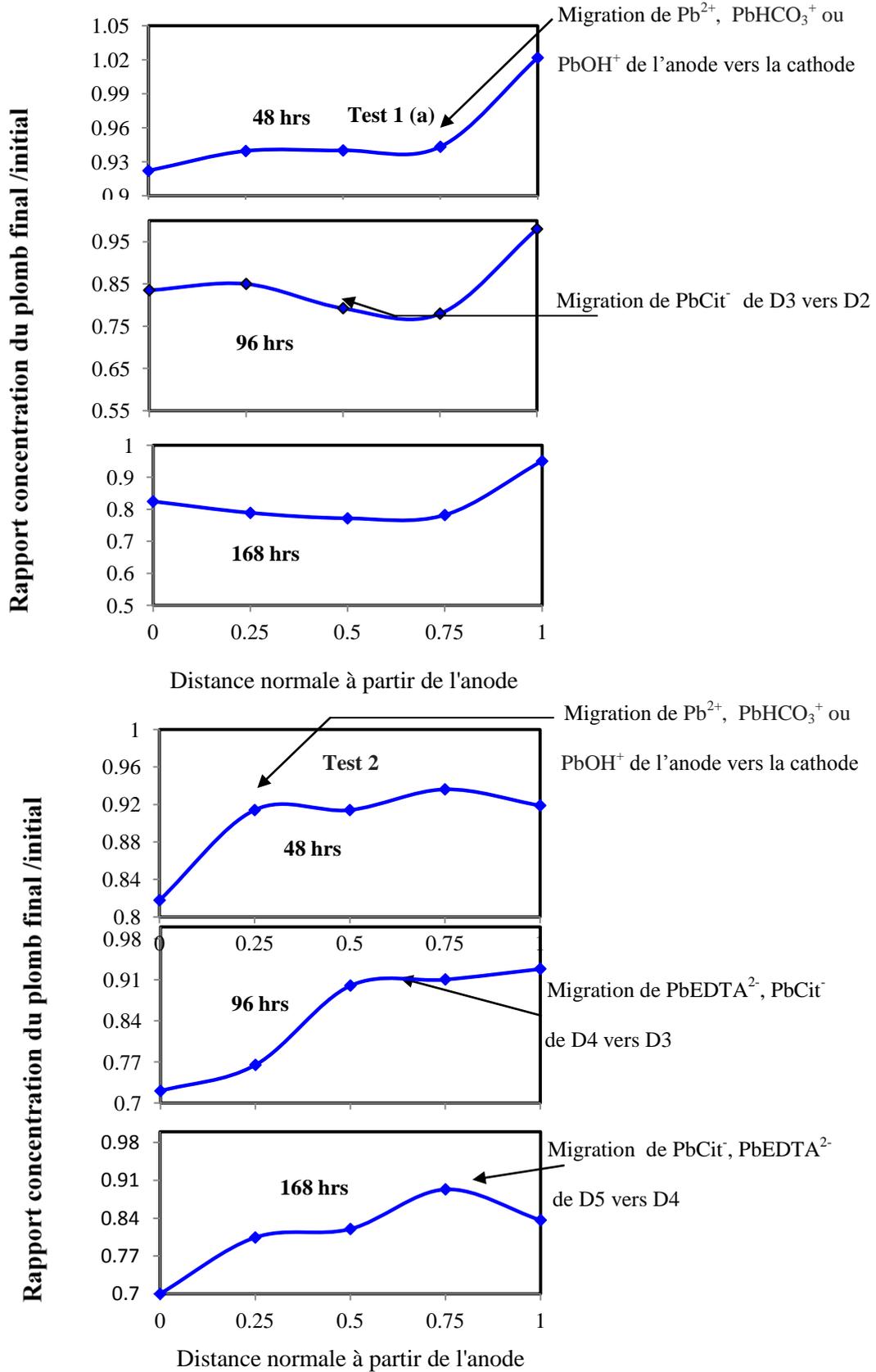


Figure VI.3 : Transport du plomb pendant le traitement électrocinétique à travers la kaolinite + 40% $CaCO_3$ + solution du plomb 0.1 M

VI.1.1.3. Kaolinite + NaCl + solution du plomb 0.1 M

Selon la Figure VI.4, la migration se fait généralement de l'anode vers la cathode pour les deux tests 1 et 2. Le plomb migre sous la forme cationique Pb^{2+} ou PbH_2Cit^+ .

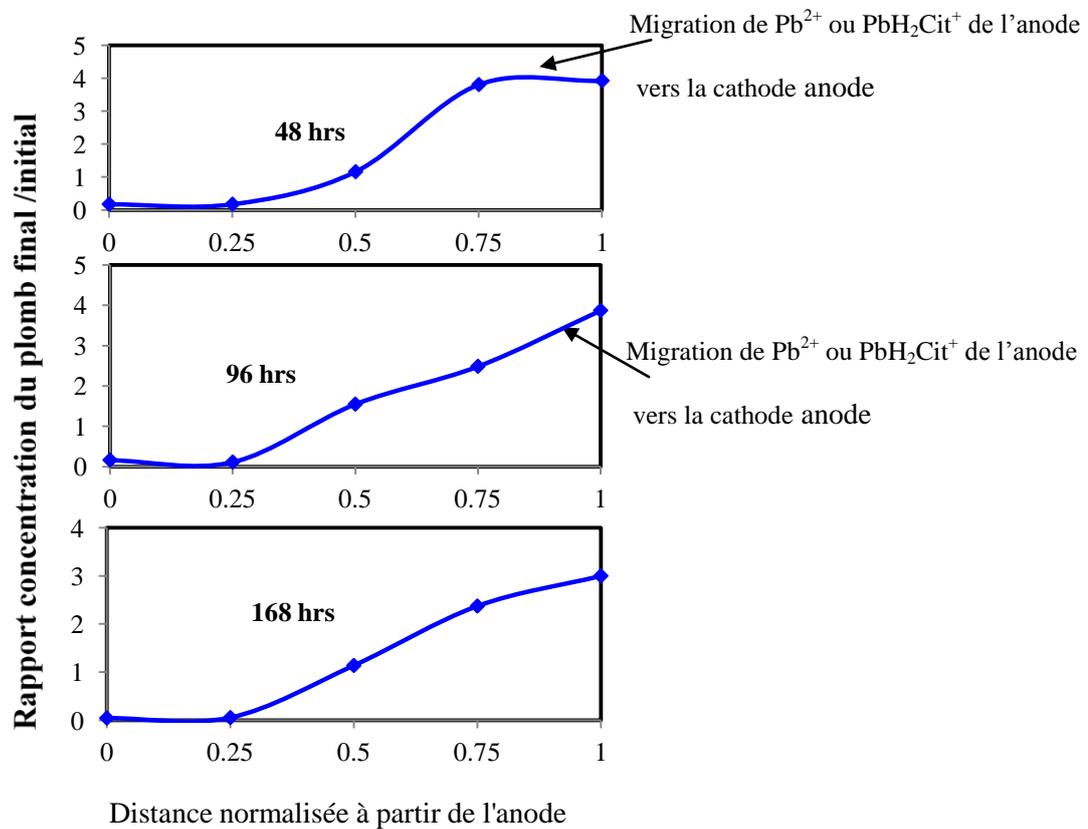


Figure VI.4 : Transport du plomb pendant le traitement électrocinétique à travers la kaolinite + 0.1 M NaCl + solution du plomb 0.1 M

VI.2. Calcul des coefficients de diffusion:

Afin de valider les données expérimentales et leurs fiabilités, les modèles mathématiques sont élaborés à partir de données expérimentales et les équations suivantes:

- Le coefficient de diffusion est calculé en utilisant l'équation générale de la concentration dans un milieu infini. Le coefficient de diffusion est calculé à partir des données expérimentales ($C_{(x, t)}$, C_0 , x et t) et en utilisant l'équation *Eq.VI.10* (Ramakrishna et al., 2011):

$$\frac{c_{(x,t)}}{c_0} = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{Eq.VI.10}$$

Où,

$C_{(x,t)}$: Concentration du plomb extraite du sol (mole / m³),

C_0 : Concentration initiale de plomb dans le sol (mole m⁻³),

D_{Pb} : Coefficient de diffusion du plomb (m² s⁻¹),

t : Temps de traitement,

x : Distance de l'anode (cm).

Les coefficients de diffusion calculés sont tracés en fonction du temps et de la distance. La meilleure courbe ayant un coefficient de régression égal ou proche de 1, est exploitée (voir figures VI.5, 6 et 7).

Les équations empiriques (Eq.VI.11, 12 et 13) relatives aux courbes exploitées, représentent les modèles mathématiques décrivant les coefficients de diffusion du plomb à travers le sol pendant le traitement électrocinétique pour les trois (03) types de sols.

VI.2.1. Coefficient de diffusion de la kaolinite + solution du plomb 0.1 M

a) Test 1

La meilleure équation est obtenue avec un coefficient de régression $R^2 = 0,98$:

$$D_{Pb(test1)} = at^{-b} \quad \text{Eq.VI.11}$$

$$a = 10^{-6}x^4 - 2 \cdot 10^{-6}x^3 + 1 \cdot 10^{-6}x^2 + 3 \cdot 10^{-7}x + 3 \cdot 10^{-8}$$

$$b = -2.972x^3 + 3.495x^2 - 0.65x + 1$$

Où a et b sont des polynômes en fonction de la distance.

b) Test 2

La meilleure courbe est obtenue avec un coefficient de régression $R^2 = 0,99$:

$$D_{Pb(test2)} = at^{-b} \quad \text{Eq.VI.12}$$

$$a = 710^{-7}x^4 - 1 \cdot 10^{-6}x^3 + 9 \cdot 10^{-7}x^2 - 2 \cdot 10^{-7}x + 3 \cdot 10^{-8}$$

$$b = 21.94x^4 - 41.72x^3 + 23.485x^2 - 3.6x + 1$$

Où a et b sont des polynômes en fonction de la distance.

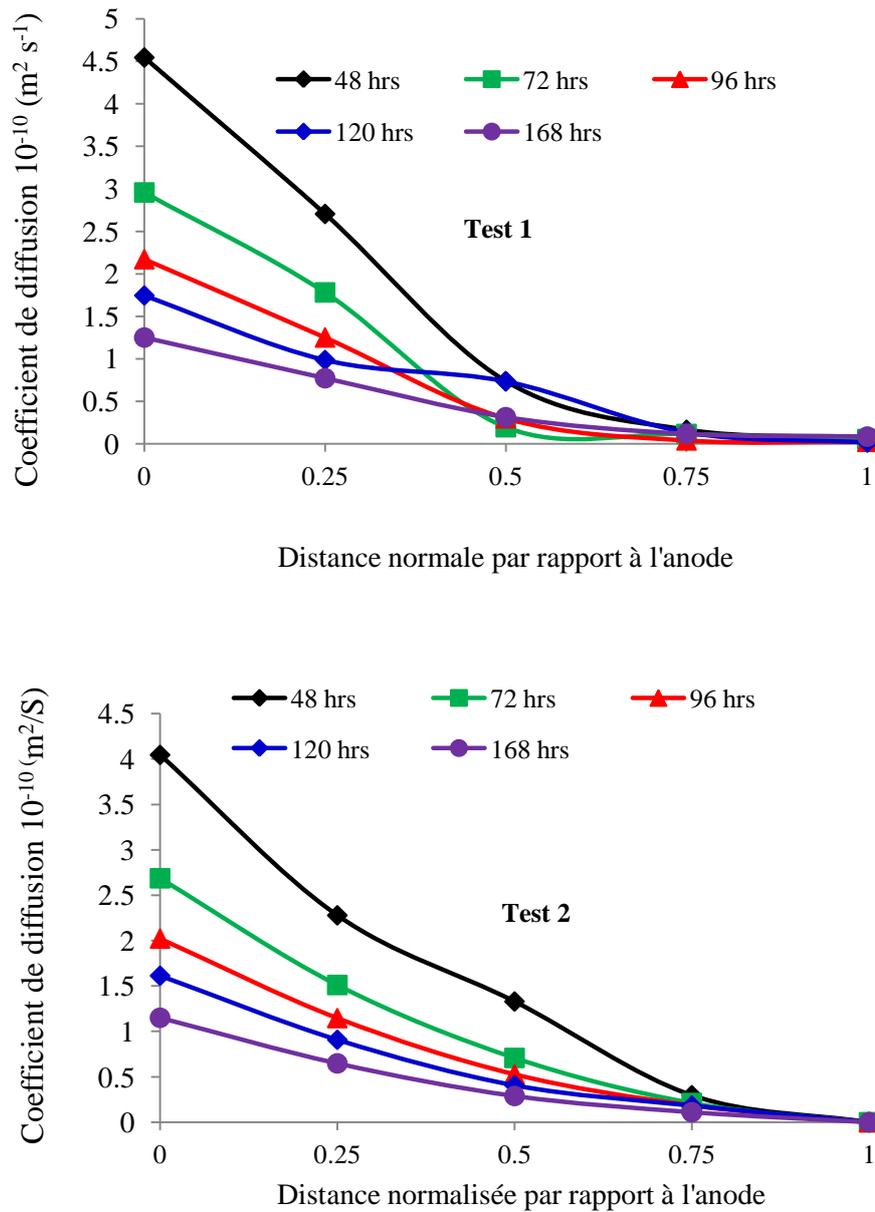


Figure VI.5 : Coefficient de diffusion du plomb pendant le traitement électrocinétique du sol : kaolinite + solution du plomb 0.1 M

La comparaison entre les valeurs proches du coefficient de diffusion théoriques et celles obtenues dans cette étude confirme la fiabilité de l'approche adoptée :

- Pour les premières 48 heures, les valeurs révèlent que le plomb est sous la forme cationique Pb^{2+} dans la zone anodique, pour les tests 1 et 2. La comparaison entre le coefficient de diffusion théorique ($3,78 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) et expérimental ($4,5 \cdot 10^{-10}$ et $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le test 1 et 2), montre que les deux valeurs sont proches.

- Pour le test 1, loin de l'anode, la comparaison entre les coefficients de diffusions expérimentaux (en fonction du temps et de la distance) ne peut pas être réalisée vu que le plomb est sous sa forme neutre PbHCit ;
- Pour le test 2, après 48 heures de traitement, à la distance D3, la valeur expérimentale du coefficient de diffusion est de $1.33 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, elle est proche de la valeur théorique de PbHEDTA^- . Le diagramme de pH confirme l'existence de cette espèce dans cette gamme de pH [5.5 - 6.5]. Alors qu'à la distance D4, la valeur du coefficient de diffusion $0.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ confirme l'existence de l'espèce PbEDTA^{2-} .

VI.2.2. Coefficient de diffusion du sol kaolinite + CaCO_3 + solution du plomb 0.1 M

a) Test 1 :

La meilleure équation est obtenue avec un coefficient de régression $R^2 = 0.997$

$$D_{\text{Pb}(\text{Test } 1)} = a t^{-b} \quad \text{Eq. VI. 13}$$

$$a = 10^{-8}(-8x + 7)$$

$$b = 0.16x^3 - 0.342x^2 + 0.192x + 1$$

b) Test 2 :

La meilleure équation est obtenue avec un coefficient de régression $R^2 = 1$

$$D_{\text{Pb}(\text{Test } 2)} = a x^2 + b x + c \quad \text{Eq. VI. 14}$$

$$a = -7.21 \cdot 10^{-4} x^2 + 1.7 \cdot 10^{-1} x - 6.43$$

$$b = -3 \cdot 10^{-5} x^2 - 0.01 x + 4.589$$

$$c = 7.12 \cdot 10^{-4} x^2 - 0.148 x + 1.13$$

- Les premières 48 heures, les valeurs des coefficients de diffusion révèlent que le plomb est sous la forme cationique Pb^{+2} dans la zone anodique, pour les tests 1 et 2. La comparaison entre le coefficient de diffusion théorique ($D = 3,78 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) et expérimental ($D = 3.66 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), montre que les deux valeurs sont proches ;
- Pour le test 1 : après 168 heures de traitement, le coefficient de diffusion expérimental près de l'anode est égal à $1.82 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, proche de la valeur théorique de PbHCO_3^+ .

Le diagramme de pH de Brgm (2004) confirme l'existence de cette espèce dans cette intervalle de pH [5 - 7].

- Pour le test 2, après 168 heures de traitement, à la distance D3, la valeur expérimentale du coefficient de diffusion est de $0.45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; proche de la valeur théorique de PbEDTA^{2-} . Le diagramme de pH confirme l'existence de cette espèce dans cette gamme de pH [6.5-7.5].

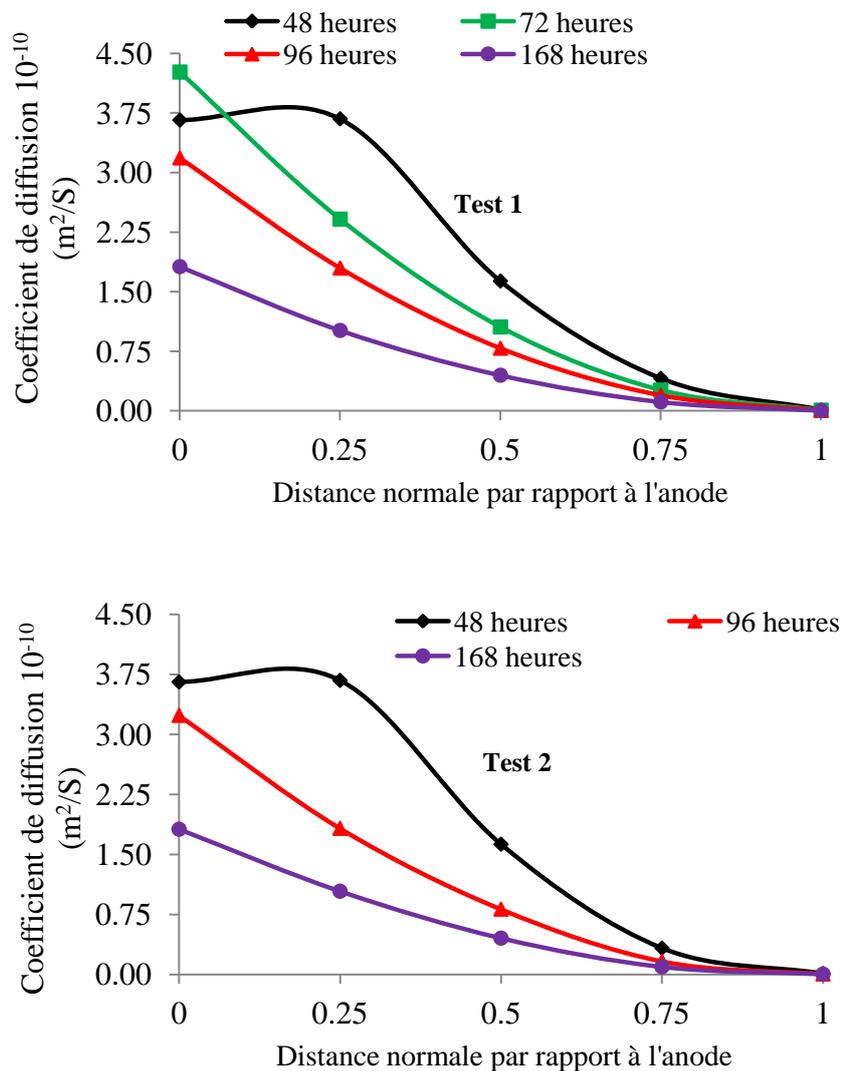


Figure VI.6 : Coefficient de diffusion du plomb pendant le traitement électrocinétique du sol : kaolinite + 40% CaCO_3 + solution du plomb 0.1 M

VI.2.3. Coefficient de diffusion du sol kaolinite + NaCl + solution du plomb 0.1 M

La meilleure équation est obtenue avec un coefficient de régression $R^2 = 0.98$:

$$D_{pb} = a t^{-b} \quad \text{Eq.VI. 15}$$

$$a = -8.039 x^4 + 1.37 \cdot 10^4 x^3 - 6.245 \cdot 10^3 x^2 + 2.818 \cdot 10^2 x + 293$$

$$b = -15.44 x^4 + 27.79 x^3 - 14.07 x^2 + 1.942 x + 1.03$$

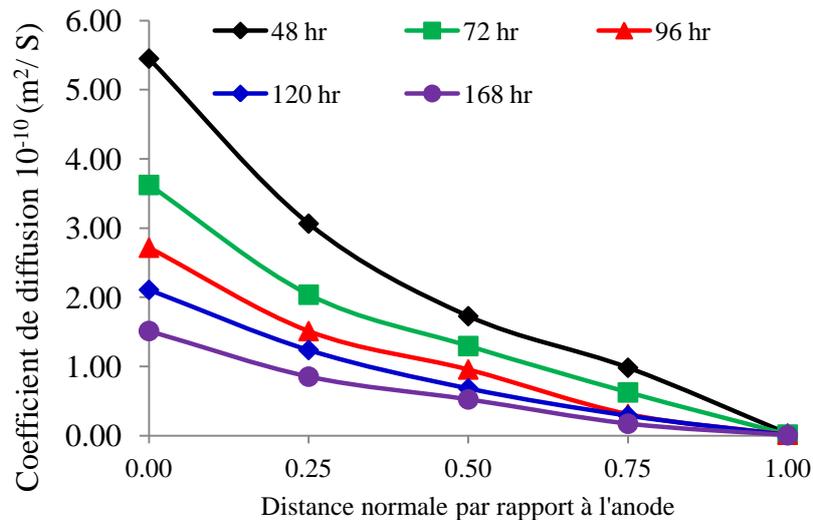


Figure VI.7: Coefficient de diffusion du plomb pendant le traitement électrocinétique du sol : kaolinite + +0.1 M NaCl + solution du plomb 0.1 M

- Les premières 72 heures, les valeurs des coefficients de diffusion révèlent que le plomb est sous la forme cationique Pb^{2+} dans la zone anodique. La comparaison entre le coefficient de diffusion théorique ($D = 3,78 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) et expérimental ($D = 3.62 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), montre que les deux valeurs sont proches.
- Après 120 heures de traitement, le coefficient de diffusion expérimental à D2 est égal à $1.24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, proche de la valeur théorique de PbHEDTA^- . Le diagramme de pH confirme l'existence de cette espèce dans cette gamme de pH [2 - 2.5].

VI.3. Evaluation Economique

Afin d'exploiter le traitement électrocinétique à l'échelle industrielle, il est indispensable de compléter cette étude par une partie économique dédiée à la détermination des coûts énergétiques et des coûts des produits chimiques consommés.

L'énergie électrique est un facteur important pour la réalisation pratique du traitement électrocinétique. Son estimation est essentielle pour évaluer la viabilité économique du traitement.

L'énergie consommée correspond à l'intégration dans le temps du voltage appliqué au sol par le courant qui y circule. Elle est calculée en utilisant l'équation suivante Eq.VI.16 (Beaulieu, 1999) :

$$P = \int \frac{V}{V_s} I dt \quad \text{Eq.VI.16}$$

Où,

P : Energie consommée (kWh m⁻³),

V : Tension appliquée (V),

I : Courant (A),

Vs : le volume de sol (m³).

Les résultats relatifs à l'évolution de la consommation énergétique durant le traitement électrocinétique sont représentés sur les figures suivantes :

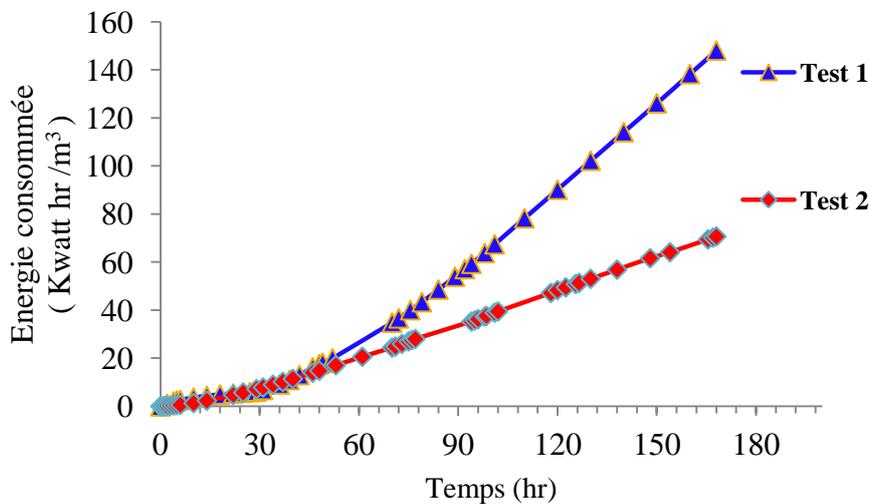


Figure VI.8 : Energie consommée pour la kaolinite + solution du plomb 0.1 M

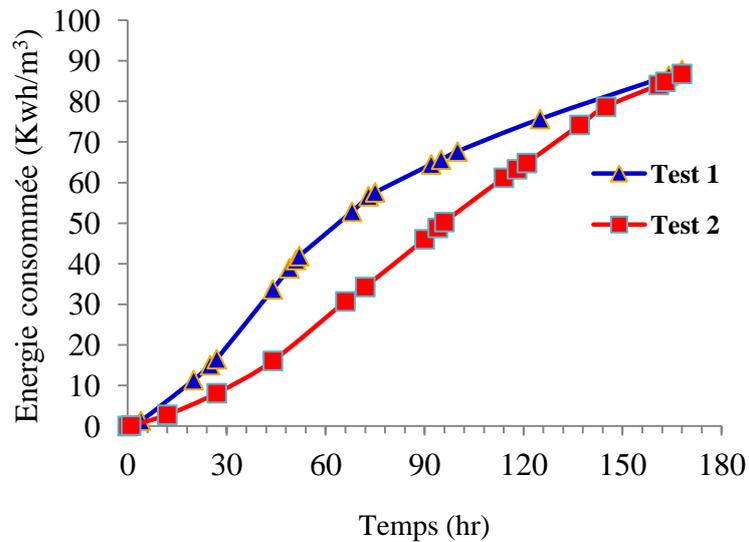


Figure VI.9 : Energie consommée pour la kaolinite + 40% CaCO₃ + solution du plomb 0.1 M

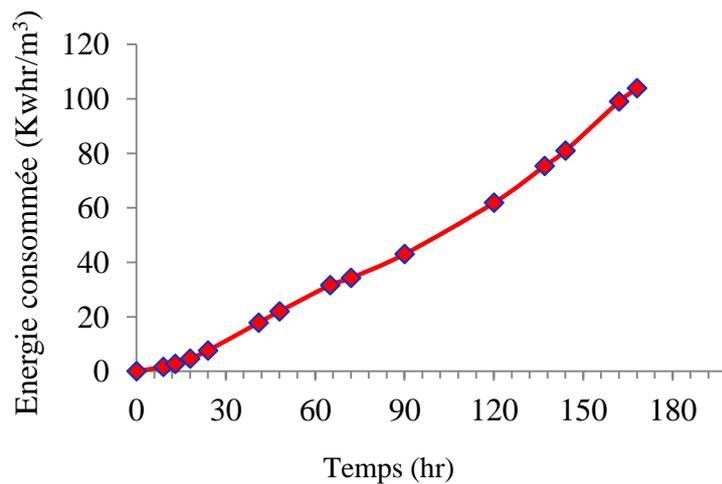


Figure VI.10 : Energie consommée pour la kaolinite + 0.1 M NaCl + solution du plomb 0.1 M

Les résultats montrent qu'au cours du temps il y a eu augmentation à la fois de l'efficacité d'élimination de plomb et de la consommation d'énergie électrique :

- Pour la kaolinite, pendant le traitement électrocinétique, la consommation cumulée de l'énergie électrique, augmente progressivement durant les premières 54 heures pour les tests 1 et 2, puis augmente considérablement pour le test 1. La consommation d'énergie nécessaire pour enlever 1% de plomb est de 3.524 et 1,24 (kWh /m³) pour les tests 1 et 2 respectivement. La consommation d'énergie totale à 168 heures est de 148 et 70,7 (kWh /m³) pour les essais 1 et 2 respectivement.

- Pour le mélange kaolinite + 40% CaCO_3 , l'énergie consommée pendant 168 heures de traitement électrocinétique pour éliminer 17.64% (Test1) et 18.92% (Test 2) du Plomb est 68.77 (Kw h/m^3) pour les deux tests. A cet effet, nous pouvons conclure que l'énergie nécessaire pour éliminer 1% du plomb pour les tests 1 et 2 égale à 3.898 (Kw h/m^3) et 3.635 (Kw h/m^3) respectivement.
- Pour la kaolinite + 0.1 M NaCl, l'énergie consommée pendant 168 heures de traitement électrocinétique pour éliminer 35.5% du Plomb est de 103.88 (Kw h/m^3). Par conséquent, l'énergie nécessaire pour éliminer 1% du plomb est égale à 2.93 (Kw h/m^3).

Les coûts pour traitement électrocinétique pour tous les sols sont regroupés dans le Tableau VI.3. Les résultats trouvés jusqu'à présent:

- Suggèrent que la nature des agents chélateurs affecte le coût du traitement électrocinétique.
- Montrent également que l'effet du traitement électrocinétique pour la kaolinite polluée pendant 96 heures pour le test 2 est meilleur que celui du test 1 pendant 168 heures de traitement. A cet effet, le type des fluides des deux réservoirs anodique et cathodique, à une grande influence économique pendant le traitement électrocinétique des sols contaminés :
 - Pour le mélange kaolinite + 40% CaCO_3 , le coût d'élimination de 1% de plomb égal à 167.80 DA pour le test 1 et 221.82 DA pour le test 2 ;
 - Pour le mélange kaolinite + 0.1 M NaCl, le coût d'élimination de 1% de plomb est égal à 119,36 DA.
- La composition du sol influe sur l'efficacité d'extraction du métal pendant le traitement électrocinétique ; ce paramètre joue un rôle important sur le coût et la durée du traitement.

Tableau VI.3. Evaluation économique du système

	% Plomb éliminé	Energie consommée (kw h m ⁻³)	Coût d'énergie (DA/kWhr m ⁻³)	Coût produits Chimiques (DA m ⁻³)	Coût total (DA m ⁻³)	Coût pour éliminer 1% Pb (DA)
Kaolinite	Test 1 42%	148	340.20	A Cit : 1379.19 A Cit : 1379.19	3103	74
	Test 2 57%	70.7	162.52	A Cit : 1379.19 EDTA : 2619.32	4068.6	71.4
Kaolinite + 40% CaCO ₃	Test 1 17.64%	68.77	199.45	A Cit : 1379.19 A Cit : 1379.19	2957.22	167.6
	Test 2 18.92%	68.77	199.45	A Cit : 1379.19 EDTA :2619.32	4197.35	221.8
Kaolinite + 0.1 M NaCl	Test 2 35.5%	103.88	239.06	A Cit : 1379.19 EDTA : 2619.32	4237.57	119.3

Conclusion et Recommandations



L'objectif de la thèse était de faire une recherche sur la décontamination des sols par le traitement électrocinétique. Cette méthode se base sur la désorption du plomb et le transport de ce métal à travers le sol. Le champ électrique permet d'extraire les métaux lourds sous forme ionique dans l'eau interstitielle ou dans la partie mobile de la double couche des sols. Puisque la majorité des métaux lourds sont plutôt sorbés, ils doivent d'abord être mis en solution pour que le procédé électrocinétique puisse les extraire. Cette solubilisation se fait par acidification du sol qui provient des protons produits à l'anode par électrolyse de l'eau et aussi par le contrôle du pH à la cathode et à l'anode. Dans un premier temps, la présente étude s'est focalisée sur la possibilité d'appliquer ce traitement sur la kaolinite polluée par le plomb, et de son efficacité à acidifier ce sol. Cette acidification a été le résultat de la progression du front acide de l'anode vers la cathode et par conséquent la désorption et la solubilisation du plomb du sol.

Le pH du sol est le paramètre clé pendant le traitement électrocinétique ; ce dernier contrôle la forme du plomb dans le sol (ionique, complexes, adsorbé ou précipité). La diminution du pH favorise la dissolution et la migration du plomb chargé positivement et négativement vers l'électrode opposée.

La migration est le phénomène qui gère le transport du plomb pendant le traitement électrocinétique. L'électro-osmose (ou volume électro osmotique) n'a pas de grande influence sur le traitement du sol pendant l'électro-migration ; ce résultat est induit à partir du deuxième sol (kaolinite + 40 % CaCO_3) où les valeurs de pH étaient élevées alors que l'efficacité d'extraction du plomb était très faible.

Pour la kaolinite polluée par le plomb, la dépollution a abouti à une extraction de plomb de 26,22 % avec un coût de 3103 DA pour le test 1 (acide citrique comme solution anodique et cathodique) et 57% avec un coût de 4068.6 DA pour le test 2 (EDTA comme solution anodique et acide citrique comme solution cathodique). Ce résultat illustre le rôle du type du fluide de contrôle anodique dans le transport et la mobilisation du plomb. Aussi, l'utilisation de l'EDTA comme solution anodique (Test 2) peut économiser près de 76,3 % de l'énergie et de 72,85 % de temps et qui s'exprime par une réduction des coûts d'exploitation pour obtenir le même effet de traitement que pour le test 1 (acide citrique comme solution anodique).

Pour le mélange (kaolinite + 40 % CaCO₃), l'efficacité de cette technique sera plus faible à cause de l'augmentation du pH qui favorise la précipitation ou la sorption du plomb dans le sol. L'efficacité d'extraction après 168 heures de traitement atteint des valeurs de 16,8 % pour le test 1 avec un coût de 2957.22 DA et 18.5% pour le test 2 avec un coût de 4197.35 DA.

Pour la kaolinite + 0.1 M NaCl, l'utilisation de l'EDTA comme solution anodique et de l'acide citrique comme solution cathodique, a abouti à une extraction de 44.6 % après 168 heures avec un coût de 4237.57 DA.

Comme pour toute recherche, les travaux réalisés ont permis de soulever certaines préoccupations dont on doit accorder un intérêt particulier telles que :

- Acidification des sols décontaminés et une méthode de neutralisation de cette acidité devrait être mise au point ;
- Influence de la distance inter électrodes sur l'efficacité et le coût du traitement électrocinétique ;
- Optimisation des coûts de traitement par la réduction des consommations énergétiques et voir la possibilité de substituer l'EDTA par un autre agent chélatant moins coûteux ;
- Les relations développées dans ce travail pour des argiles à l'échelle laboratoire devront être évaluées pour d'autres types de sol mais également à échelle industrielle.

References

A

Acar, Y.B., Gale, R.J., Putnam, G.A., Hamed, A.N. and Wong, R.L. (1990) Electrochemical processing of soil: theory of pH gradient development by diffusion migration and migration and linear convection. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 25, 687-714.

Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N. (1993) Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technologie*, 27, 2638–2647.

Acar, B. Y. and Alshawabkeh, N. A. (1997) Theoretical and Experimental Modeling of Multi-Species Transport in Soils Under Electric Fields, September EPA/600/R-97/054, Electrokinetics, Inc. Baton Rouge.

Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N. and Randy, A. (1997) Project Summary, United States National Risk Management, Environmental Protection Research Laboratory.

Al-Hamdan, A. Z., and Reddy, K. R. (2008) Geochemical Assessment of Metal Transport in Glacial Till during Electrokinetic Remediation. *Environment Monitoring Assessment*, 139, 137-149.

Alloway B. J. (ed.) 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professionals, pp. 368

Alshawabkeh, A.N. and Acar, Y.B. (1992) Removal of contaminants from soils by electrokinetic: A theoretical treatise. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 27, 1835-1861.

Altin, A. and Degirmenci, M. (2005) Lead (II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation. *Scienc of the Total Environment*, 337, 1-10.

Allen, H.E. and Chen, P.H. (1993) Remediation of metal contaminated soil by EDTA incorporating electrochemical recovery of metal and EDTA. *Environmental Progress*, 12, 284-293.

Amarate, S. and Akretche, D.E. (2005) Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation lead contaminated soils. *Chemosphere*, 60, 1376-1383.

Atkins, P. W. (1990) *Physical Chemistry*, 4th ed. Oxford University Press.

Azzam, R. and Oey, W. (2001) The utilization of electrokinetics in geotechnical and environmental engineering. *Transport of Porous media*, 42, 293–314.

B

Bacon, J.R., Farmer, J.G., Dunn, S.M., Graham, M.C. and Vinogradoff, S.I. (2006) Sequential extraction combined with isotope analysis as a tool for the investigation of lead mobilisation in soils: Application to organic-rich soils in an upland catchment in Scotland. *Environmental Pollution*, 141, 469- 481.

Baes, C.F. and Mesmer, R.E. (1976) *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, Inc, New York.

Baize, D., King, D. And Jamagne M. (2002) The Référentiel Pédologique a sound reference base for soils, In *Soil Classification*. pp. 85- 92.

Bard, A.J. and Faulkner, L. R. (1983) *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons Inc. New York.

Beddiar, K., Fen-Chong, T., Dupas, A., Burthand, Y. and Dangla, P. (2005) Role of PH in electro-osmosis: Experimental Study on NaCl – Water Saturated Kaolinite. *Transport of Porous Media*, 61, 93-107.

Beaulieu J.F. (2000) *Décontamination électrocinétique des sols pollués par les métaux lourds par activités industrielles : Etablissement de paramètres et optimisation du traitement*. These de doctorat, Sherbrooke (Quebec), Canada.

Beauregard, C. (1996), *Impact des carbonates, du chrome, et du changement d'échelle sur la décontamination des sols par électrocinétique*, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke.

Bittel, J.R. and Miller, R.J. (1974) Lead, Cadmium and Calcium selectivity coefficients on Montmorillonite, Illite and Kaolinite. *Journal Environmental Quality*, 3, 250-253.

Bockris, J. (1974), *An introduction to electrochemical science*, Springer, New York.

Bonilla, A., Cuesta, P., Zubiaga, R., Saenz de Baranda, M. and Igleas, J. (2000) Electrokinetic remediation of contaminated soils using acid and alkaline media: Laboratory experiments with synthetic soil. *Land Contamination and Reclamation*, 8, 33-39.

Boscus, J. (2005) Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable. - Application au gel d'agar-agar. *Mécanique des matériaux*. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc. France, These.

Bourg, A. (1988) Metal in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilization. In *Chemistry and biology of solid waste*, 3-30.

Bruemmer, G. W., Gerth, J. and Herms, U. (1986) Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 149 (4), 382–398.

Buatier, M. D., Monnin, C., Früh-Green, G. L. and Karpoff, A. M. (2001) Fluid-sediment interactions related to hydrothermal circulation in the eastern flank of the Juan de Fuca Ridge. *Chemical Geology*, 175, 343-360.

C

Canton, M., Anschutz, P., Naudet, V., Molnar, N., Mouret, A., Franceschi, M., Naessens, F. and Poirier, D. (2010) Impact of solid waste disposal on 4 nutrient dynamics in a sandy catchment. *Journal Contaminant Hydrology*, 116, 1–15.

Chamayou, H. and Legros, J.P. (1989) Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. *Technique vivante*. Presses universitaires de France. Paris. p 212-213.

Chamley, H. (1989). *Clay sedimentology*. Berlin: Springer, p. 623.

Chang, H.I. and Kang, B.H. (1999) Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Engineering Geology*, 53, 139-150.

Chang, J.H. and Liao, Y.C. (2006) The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, B129, 186-193.

Cherifi, M., Hazourli, S., Pontvianne, S., Leclerc, J.P. and Lapicque, F. (2011) Electrokinetic removal of aluminum from water potabilization treatment sludge. *Desalination*, 281, 263.

Cherifi, M. (2013) Décontamination électrocinétique d'une boue d'eau potable contenant de l'aluminium. Thèse de doctorat. Université de Badji Mokhtar de Annaba. Algérie.

Chuang, M.C., Shu, G.Y. and Liu, J.C. (1996) Solubility of heavy metal in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air and Soil Pollution*, 34, 543-556.

Clarke, R. L., Lageman, R., Schawartzkopf, R. and Smedley, S. (1995) Electrokinetic remediation of soils, sludges and groundwater, Electro-synthesis symposium, Clearwater beach, Florida, Electro-synthesis corp. Lancaster N.Y.

Cotter-Howells, J. D., Champness, P. E., Charnock, J. M. and Pattrick. R. A. (1994) Identification of pyro- morphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS. *European Journal of Soil Science*, 45, 393-402.

Couture, C. (1994) Efficacité comparative de l'électrocinétique et d'un simple lessivage pour le traitement des sols contaminés au plomb, Thèse, Université de Sherbrooke, Canada.

D

Das, A.K., Chakraborty, R., Cervera, M.L. and DeLaGuardia, M. (1995) Metal speciation in solid matrices. *Talanta*, 42, 1007-1030.

Dean, J.A. (1973) *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York 11th ed.

Diyab, C. (2005) Influence des plantes (Pois et Tomate) et des amendements phosphates (solide ou soluble) sur la spéciation et la phytodisponibilité des métaux (Pb et Zn) dans un sol contaminé par les retombées atmosphériques d'une usine pyrométallurgique. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris. France.

Do- Hyung, K., Byung-Gon, R., Sung-Woo, P., Chang-II, S. and Kitae, B. (2009) Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil. *Journal of Hazardous Material*, 165, 501-509.

Duchaufour, P. (1965) *Précis et Pédologie*, 2ed. entièrement refondue, Paris, Masson, p. 481

Dumas, F., Duckely, M., Pelczar, P., Van Gelder, P. And Hohn, B. (2001) An Agrobacterium channel for T-DNA transport into plant cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences Journal*, 7040–7045.

E

Elzahabi, M. (1998) Contribution à la définition d'une norme des sites pollués. Elaboration d'une méthodologie pour l'évaluation d'une contamination d'un sol par éléments traces. These INPL.

Elzahabi, M., Yong, R.N. (2001) pH influence on sorption characteristics of heavy metal in the vadose zone. *Engineering Geology*, 60, 61–68

Ernst, W. (1996) Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry*, 11, 163-167.

Evans, L.J. (1989) Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*, 23, 1046–1056.

G

Genc, A. and Ulupinar, E. (2010) Transport of lead (Pb²⁺) ions through silty-clayey soils under acidic conditions, *Transport of Porous media*, 84, 699–709.

Gordan, C.C. and Shuen-Long L. (1998) Removal of lead from a silt loam soil by electrokinetic remediation. *Journal of Hazardous Material*, 58, 285-299.

Gray, D.H. and Mitchell J.K. (1967) Fundamental aspects of electro-osmosis in soils, *Journal of Soil Mechanics and Foundation Engineering*, 93, 209–36.

Guzman, D.C., Swartzbaugh, J.T. and Weisman, A.W. (1990) The use of electrokinetics for hazardous waste site remediation, *Journal of Air Waste Management Association*, 40, 1670–1676.

H

Hamed, J., Acar, Y.B. and Gale, R.J. (1991) Pb(II) Removal from kaolinite by electrokinetics. *Journal Of Geotechnical Engineering*, 117, 241–271.

Hamed, J, T. and Ashish, B. (1997) Influence of current density and pH on electrokinetics. *Journal of Hazardous Material*, 55, 197-294.

Harrison, R.M., and Wilson, S.J. (1985) The chemical composition of highway drainage waters, Major ions and selected trace metals. *Science of the Total Environment*, 43, 63–77.

Harter, R.D. (1983) Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 47-51.

Hatira, A., Gallali, T., Rouiller, J. and Guillet, B. (1990) Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques. *Science du Sol*, 28, 123-135.

Hazourli, A. (2010) Transport électrocinétique des nitrates et des phosphates dans un sol argileux. Thèse de doctorat. Université de Badji Mokhtar de Annaba. Algérie.

Helmholtz, H. (1917) Studien uber elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie*, 7(S), 337–382.

Hesslein, R. H. and Turner, M. A. (1987) Exchange of nutrients between sediments and water after 15 years of experimental eutrophication. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 44 26-33.

Hinsinger, P., Gilkes, R.J., Babic, M. (1997) Average balance equations for granular materials. *International Journal of Engineering Science*; 35(5).

Hubbard, C., West, L., Morris, K., Kulesa, B., Brookshaw, D., Liyod, J. and Shaw, S. (2011) In search of experimental evidence for the biogeochemistry. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 116, 1-11.

Hunter, R.J. (1981) Zeta potential in colloid science: Principles and applications. Academic Press, London.

I

Iliona, H., Iso, C., Christian, I. and Kretzschmar, R. (2005) Competitive Sorption of Proton and Metal Cations onto Kaolinite : Experiment and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 270-282.

J

Jacobs, R. A., Sengun, M. Z, Hicks, R. and Probstein, R. F. (1994), Model and Experiments on Soil remediation by Electric Field. *Journal of Environmental Science and Health*, 29, 1933-1955.

Jang, A., Lee, S.-W., Seo, Y., Kim, K.-W., Kim, I. S. and Bishop, P. L. (2007) Application of mulch for treating metals in urban runoff: batch and column test. *Water Science and Technology*, 55, 95-103.

Juillot, F. (1998) Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb, du zinc dans les sols contaminés, comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb. Thèse université de Paris 7, p 227.

Just, M. A., Carpenter, P. A. (1980) A theory of reading: From eye fixations to comprehension, *Psychological Review*, 87(4), 329-354.

K

Klarke, R.L., Lageman, R., Schawartzkopf, S.H. and Smedley, S.I. (1995) Electrokinetic Remediation of Soils, Sludge and Groundwater. Proc, Electrosynthesis Symposium. Electrosynthesis Corp, Tampa, Fa., USA.

Kinniburgh, D. G. and Milne C. J. (1996) Metal ion binding by humic acid: Application of the Nica- Donnan model. *Environmental Science and Technology*, 30, 1687- 1698.

Kot, A. and Namiesnik J. (2000) The role of speciation in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 69-79.

L

Lackovic, K., Angrove, M.J., Wells, J.D. and Johnson, B.B. (2004) Modeling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, 37-45.

Lamy, I., Ducaroir, J., Sterckeman, T. and Douay F. (2002) Réactivité des matières organiques. Les éléments métalliques dans les sols : Approches fonctionnelles et spatiales, INRA-Editions, 269-282.

Lara-Cazenave, M.B., Castetbon, A. and Potin-Gautier, M. (1994) Pollution d'eaux de ruissellement par les métaux lourds en zone urbaine. *Environmental Technology*, 15, 1149-1159.

Leaist, D.G. and Hao, L. (1994) Tracer diffusion of some metal ions and metal-EDTA complexes in aqueous sodium chloride solutions. *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions*, 90, 133-136.

Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H. and Proix, N. (1996) Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, EDP Sciences, 1996, 16 (4), 201-215.

Lee, H. and Yang, J. (2000) A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation. *Journal of Hazardous Material*, 77, 227-240.

Li, D., Xue-Ying, T., Xin-Da, W., Chen, P. and Ping, X. (2014) Effects of electrolyte characteristics on soil conductivity and current in electrokinetic remediation of lead-contaminated soil. *Separation and Purification Technology*, 135 14–21.

Liang, Y., Lea, A.S., Baer, D.R., Engelhard, M.H. (1996) Structure of the cleaved CaCO₃ surface in an aqueous environment. *Surface Science*, 351 (1-3), 172-182.

Liator, M. I. (1988) Review of soil solution samplers. *Water Resources Research*, 24, 727-733.

Lide, D.R. (1998) *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed. CRC Press, pp. 5-92–5-95.

Lindgren, E. R., Rao, R. and Finlayson, B. A. (1993), Numerical simulation of electrokinetic phenomena, *Industrial and Engineering Chemistry Special Symposium on Emerging Technologies in Hazardous Waste Management*, Atlanta, Georgia, 49-62.

M

Maineult, A., Bernabe, Y. and Ackerer, P. (2006 a) Detection of advected, receding redox fronts from self-potential measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, 86, 32–52.

Maineult, A., Jouniaux, L. and Bernabé, Y. (2006b) Influence of the mineralogical composition on the self-potential response to advection of KCl concentration fronts through sand. *Geophysical Research Letters*, 33, 1-5.

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

Martinez-Villegas, N., Flores-Velez, N. and Domingez, O. (2004) Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in Mexico. *Chemosphere*, 57, 1537–1541.

Matthiessen, P. (2002) Contaminants and their effects on estuarine and coastal organisms in the United Kingdom in the late twentieth century. *Environmental Pollution*, 120: 739-757.

McBride, M.B. and Blasiak, J. (1979) Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Science Society of America Journal*, 43, 866-870.

Meng, X., Hongjie, W., Di, Lei., Dan, Q., Yujia, Z. and Yili, W. (2013) Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behaviour and mechanism. *Journal of Environmental Science*, 25, 479-548.

Mikac, N., Niessen, S., Ouddane, B. and Wartel, M. (1999) Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary (France). *Applied Organometallic Chemistry*, 13,715-725

Mitchell, J.K. (1993) Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. *Geotechnical*, 41, 299-340.

Morin, J.P., Moreteau, B., Petavy, G., David, J.R. (1999). Divergence of reaction norms of size characters between tropical and temperate populations of *Drosophila melanogaster*. *Journal of Evolutionary Biology*, 12(2), 329--339.

N

Naidu, Y.M. (1994) Role of scatter factor in the pathogenesis of AIDS-related Kaposi sarcoma. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 91, 5281-5285.

Newman, J.S. (1991) *Electrochemical Systems*, Prentice Hall, Englewood cliffs, New jersey, p. 561.

Niinae, M. (2008) Removal of lead from contaminate soils with chelating agents. *Material Transaction*, 49, 2377-2382.

Nriagu, J. O. (1978) In *Biogeochemistry of Lead in the Environment*, Elsevier, 137–184.

O

O'Reilly, R. C. and Norman, K.A. (2002) Hippocampal and neocortical contributions to memory: advances in the complementary learning systems framework. *TRENDS in Cognitive Sciences*, 6, 505-510.

P

Pamukcu,S. and Wittle, J.K. (1992) Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil. *Environmental Progress*, 11, 241–250.

Pagotto, C. (1999). Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. PhD. Thesis, Poitiers University, France.

Pearson, R. G. (1963) Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of American Chemical Society*, 85, 3533–3539.

Patra M., Bhowmick N., Bandopadhyay B., Sharma A. (2004) Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, 52, 199-223.

Pitter P. (1999) *Hydrochemistry (in Czech)*. Editor VSCHT, Prague. Pp. 568.

Plassard, J. (1999) *Rouffignac, le sanctuaire des mammouths*. Ed. Seuil.

Polcaro, M., Vacca, A., Mascia, M. and Palmas, S. (2007) Electronic removal of 2,6-dichlorophenol and diuron from kaolinite and humic acid – clay system. *Journal of Hazardous Material*, 148, 505-512.

Popov, K., Kolosov, A., Ermakov, Y., Yachmenev, V., Yusipovich, A., Shabanova, N., Kogut, B. and Frid, A. (2004) Enhancement of clay zeta potential by chelating agents. *Colloids Surface A*, 244, 25-29.

Probstein, R.F. and Hicks, R.E. (1993) Removal of contaminants from soils by electric field. *Science*, 260, 498–503.

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

Q

Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Ure, A. and Muntau, H. (1997) Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205, 223-234.

Qian, N. and Andersen, R.A. (1994) Transparent motion perception as detection of unbalanced motion signals. *The Journal of Neuroscience*, 14, 7367-7380.

R

- Raksasataya, M., Langdon, A.G. and Kim, N.D.** (1996) Assesment of the extend of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analytica Chimica Acta*, 332, 1-14.
- Ramakrishna, C. H., Naik, M., Sumalatha, J. and Sivapullaiah, P.V.** (2011) Diffusion coefficient of ions in migration through soil liners. *International Journal of Physical Sciences*, 6, 7044 – 7054.
- Reed, B.E., Berg, M.T., Thompson, J.C. and Hatfield, J.H.** (1995) Chemical conditioning of electrode reservoirs during electrokinetic soil flushing of Pb-contaminated silt loam. *Journal of environmental Engineering*, 121, 805-815.
- Reddy, K.R., Chinthamreddy, S. and Hamdan, A.A.** (2001) Synergistic effects of multiple metal contaminants on electrokinetic remediation of soils. *Journal of Environmental Cleanup costs Technologies*, 11, 85–109.
- Reddy, K.R., Saichek, R. E., Kranti, M. and Prasanth, A.** (2002) Effet of soil moisture and heavy metal concentrations on electrokinetic remediation. *Indian Geotechnical Journal*, 32, 258-288.
- Reddy, K.R., Maturi, K. and Cameselle, C.** (2009 b) Sequential electrokinetic remediation of mixed contaminants in low permeability soils. *Journal of Environmental Engineering*, 135, 989–998.
- Rhoades, J.D., Manteghi, N.A., Shouse, P.J. and Alves, W.J.** (1989) Soil electrical conductivity and soil salinity: New formulations and calibrations. *Soil Science Society America Journal*, 53, 433-439.
- Rickard, D.T. and Nriagu, J.E.** (1978) Aqueous environmental chemistry of lead. In the *Biogeochemistry of lead in the environment . Part A. Ecological Cycles*. JO. Nriagu Eds. 219-284, Elsevier, North-Holland, New- New-York.
- Ringbom, A.** (1963) *Complexation in Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons Inc.
- Rodsand, T., Acar, Y.B. and Breedveld, G.** (1995) Electrokinetic extraction of lead from spiked Norwegian marine clay, characterisation, containment. *Geotechnical Special publication*, 2, 1518-1534.
- Robert, M. and Juste, C.** (1999). *Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol*. In Club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. *Spéciation des métaux dans le sol*. Paris: CRIN.

Robert, M. (1996) le sol: une interface dans l'environnement, ressource pour le développement ; Masson Ed, p.241

S

Saichek, R.E. and Reddy, K.R. (2003) Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*, 51, 273–287.

Sarret, G., Vangronsveld, J., Manceau, A., Musso, M., D'Haen, J., Menthonnex, J.J. and Hazemann, J.L. (2001) Accumulation forms of Zn and Pb in *Phaseolus vulgaris* in the presence and absence of EDTA. *Environmental Science Technology*, 35, 2854–2859

Sauvé, S., McBride, M. and Hendershot, W. (1998) Soil solution speciation of lead: effects of organic matter and pH. *Soil Science Society of America journal*, 62, 618-621.

Sayer, J.A., Cotter-Howells, J.D., Watson, C., Hilier, S. and Gadd, G.M. (1999) Lead mineral transformation by fungi. *Current Biology*, 9, 691-694.

Schackelford, C.D. and Daniel, D.E. (1991) Diffusion in saturated soil. I. Background. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117, 467–84.

Schmoluchowski, M. (1921) Elektrische Endosmose, in: Graetz, L. (ed.), *Handbuch der Elektrizität und Magnetismus*, (Johann Ambrosius Barth), Leipzig p. 366–428.

Schramel, O., Michalke, B. and Kettrup, A. (2000) Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Science of the Total Environment*, 263, 11-22.

Shang, H.S. (1994) A yeast nuclear gene encoding a protein showing homology to mouse and containing a putative leucine-zipper motif. *Genome*, 151(1-2), 197-201.

Shapiro, A.P. and Probstein, R.F. (1993) Removal of contaminants from saturated clay by Electroosmosis. *Environmental Science and Technologie*, 27, 283–91.

Shaw, D.J. (1980) *Introduction to colloid and surface chemistry*, 3 ed., Butterwoths, Boston.

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

Sistat, P. and Pourcelly, G. (1997) Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers. *Journal of Membrane Science*, 123, 121.

Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J. (1990) *Analytical chemistry : an introduction*, 5th Edn. Saunders college publishing, Philadelphia.

Soulier, A. (1995) Les formes solides du fer en milieu hydromorphe. Approches géochimiques, morphologiques et minéralogiques. Thèse de l'ENSA de Rennes, 260 p.

Sparks, D.L. (1995) Kinetics of metal sorption reactions. p. 35-58. In H.E.

Sposito, G. (1989) *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford: Oxford University Press pp. 277.

Steelink, C. (1985) Implications of elemental characteristics of humic substances. pp.457-476. Stevenson, F. J. (1994) *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reaction*. Second Ed. Wiley, New York.

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

Stevenson, F. J. (1982) *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, New York.

Stumm, W. and Morgan, J. (1996): *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 1022

Subramanian, A., Prokop, A., Yamamoto, M., Sugimura, K., Uemura, T., Betschinger, J., Knoblich, J.A. and Volk, T. (2003). Shortstop recruits EB1/APC1 and promotes microtubule assembly at the muscle-tendon junction. *Current Biology*, 13, 1086-1095.

T

Tanaka, Y. (2007) *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, first edition. Elsevier, Linacre house, Jordan Hill, Oxford UK.

Tardy, Y., Boucquier, G., Paquet, H. and Millot, G. (1973) Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. *Geoderma*, 10: 271-284.

Tessier, A., Campbell, P.G. and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.

Tesoriero, A. J. and Pankow, J.F. (1996) Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1053-1063.

Tipping, E., Woolf C. and Kelly M. (1995) Solid-solution distribution of radionuclides in acid soils; application of the WHAM chemical speciation model, *Environmental Science and Technology*, 29, 1365- 1372.

V

Vane, L.M. and Gwen, Z. (1997) Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta and electroosmotic permeability: implications for electrokinetic soil remediation processes. *Journal Hazardous Material*, 55, 1-22.

Veeresh, H., Tripathy, S., Chaudhuri, D. and Hart, B. (2003) Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India. *Applied Geochemistry*, 18, 1723-1731.

Virkutyte, J., Sillanpaa, M. and Latostenmaa, P. (2002) Electrokinetic Soil Remediation Critical Overview. *Science of The Total Environment*, 289, 97-121.

W

Weng, C. (2004) Modeling Pb(II) adsorption onto sandy loam soil. *Journal of Colloid Interface Science*, 272, 262–270.

West, L.J., and Stewart, D. (1995) Effect of zeta potential on soil electrokinesis. *Geoenvironmental* 2000, 2, 1535–1549.

Wong, J.S., Hicks, R.E. and Probestein, R.F. (1997) EDTA – enhanced electroremediation of metal – contaminated soils. *Journal of Hazardous Material*, 55, 61-79.

X

Xuefeng, C. (1997) Modeling electrokinetically enhanced transport of multispecies in porous media under transient electrical field. *Theses and Dissertations*. Paper 490.

Y

Yanling, W., Yueshe, W. and Li, B. (2011) Non-equilibrium molecular dynamics simulation of electrokinetic effects on heterogeneous ionic transport in nano-channel. *Chemical Engineering Science*, 66, 2807-2816.

Young, A.T., Scott, T.B., Gopinath, S., Menon, R.M. and Hsu, C. (1997) Design, fabrication and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies. *Geotechnical Test Journal*, 20, 199-210.

Yu, J. W. and Neretnieks, I. (1996) Modeling of transport and reaction processes in a porous medium in an electrical field. *Chemical Engineering Science*, 51, 4355-4368.

Z

Zachara J. M., Cowan C. E. and Resch C T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1549-1562.

Zimdahl, R.L. and Hassett, J.J. (1977) Lead in soil. In: *Lead in environment*. (eds), Boggess WR and Wixson BG, National Science Foundation, Washington, D. C. USA. NSF/RA-770214. pp. 93-98.

Zhou, D.M., Zorn, R. and Czurda, K. (2003) Electrochemical remediation of copper contaminated kaolinite by conditioning anolyte and catholyte pH simultaneously. *Journal Environmental Sciences*, 15, 396-400.

Zhou, A.N., Alshwabkeh, D.M., Deng, C.F., Cang, L. and Si, Y.B. (2004) Electrokinetic removal of chromium and copper from contaminated soils by adding lactic acid in cathode chamber as an enhancing reagents. *Journal Environmental Sciences*, 16, 529-532.

Annexe A1

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide noté H_3X ou H_3Cit

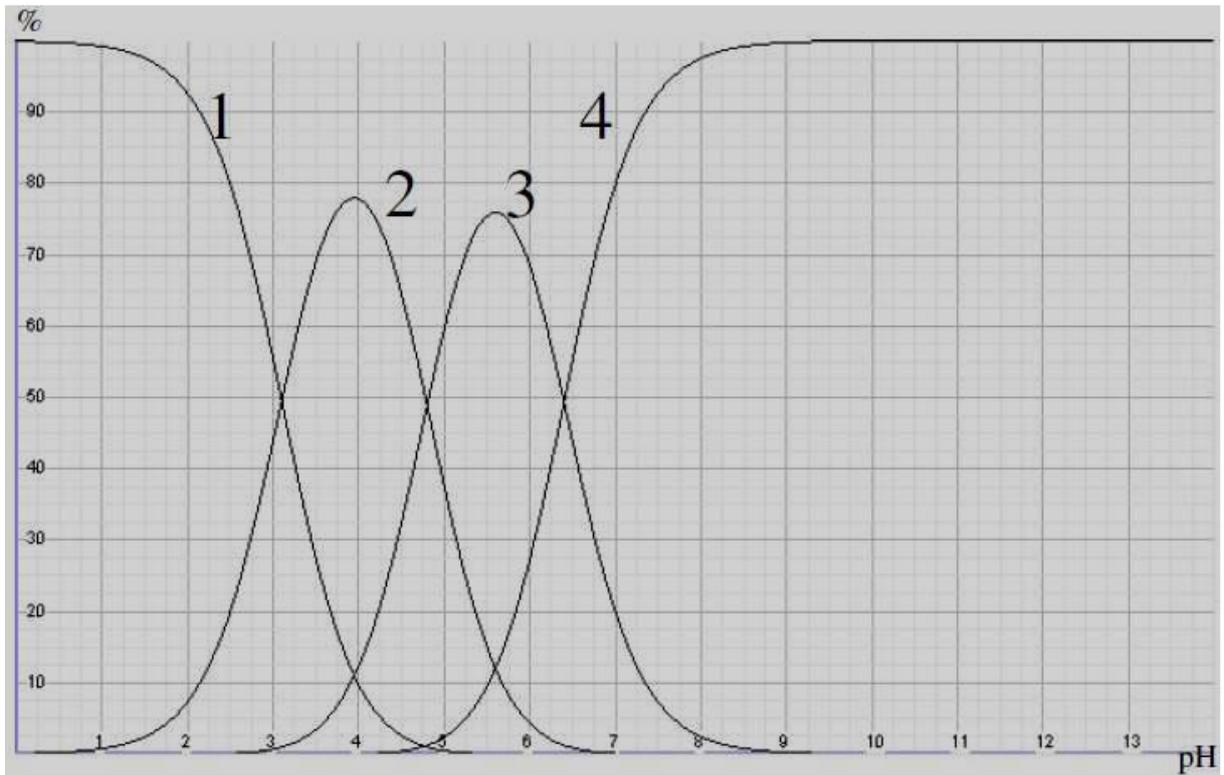


Diagramme de distribution de l'acide citrique

(1) : H_3Cit , (2) : H_2Cit^- , (3) : $HCit^{2-}$ (4) : $EDTA^{-3}$,

Annexe A2

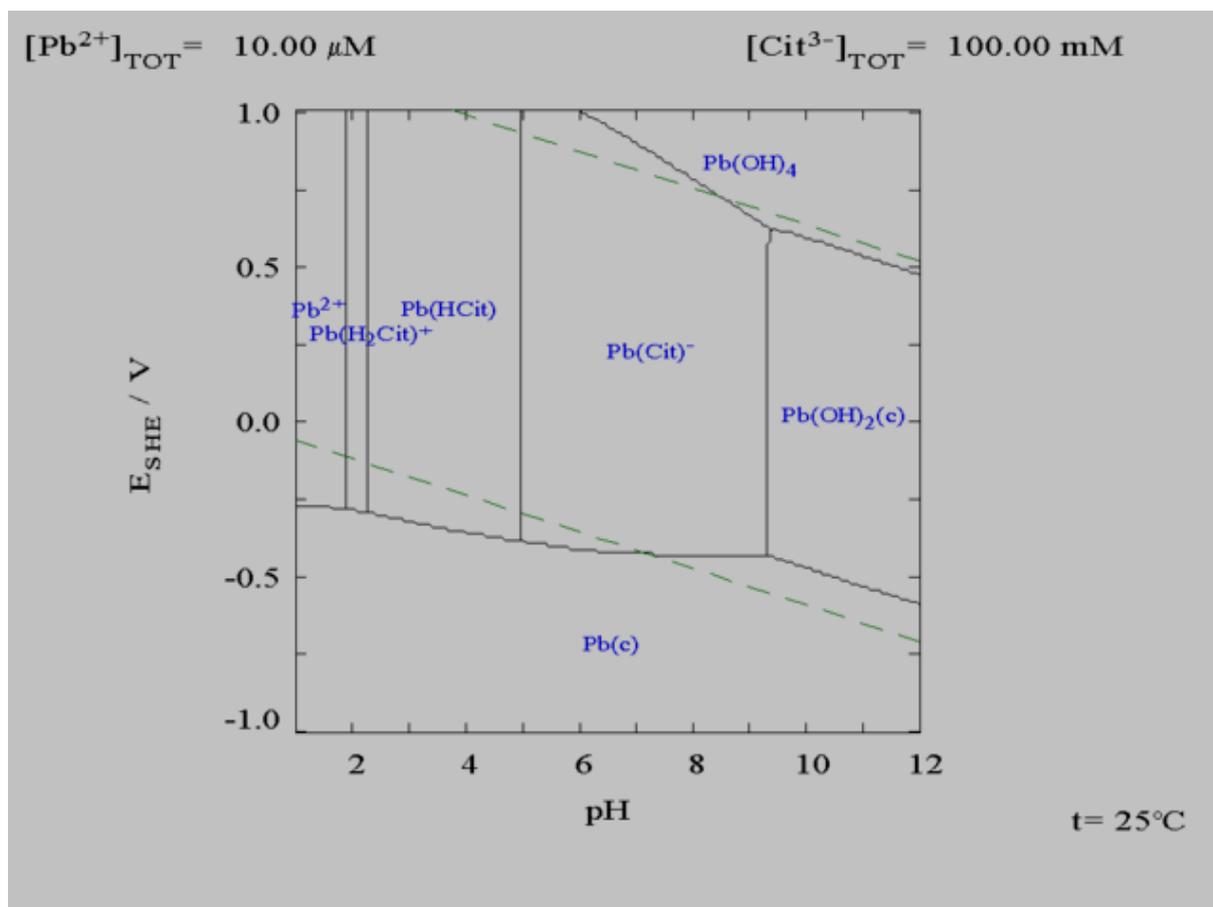


Diagramme de prédominance des espèces PbII/H₃Cit

ANNEXE B1

L'EDTA (acide éthylène diammine tétraacétique) est un tétraacide noté H_4Y ou H_4EDTA

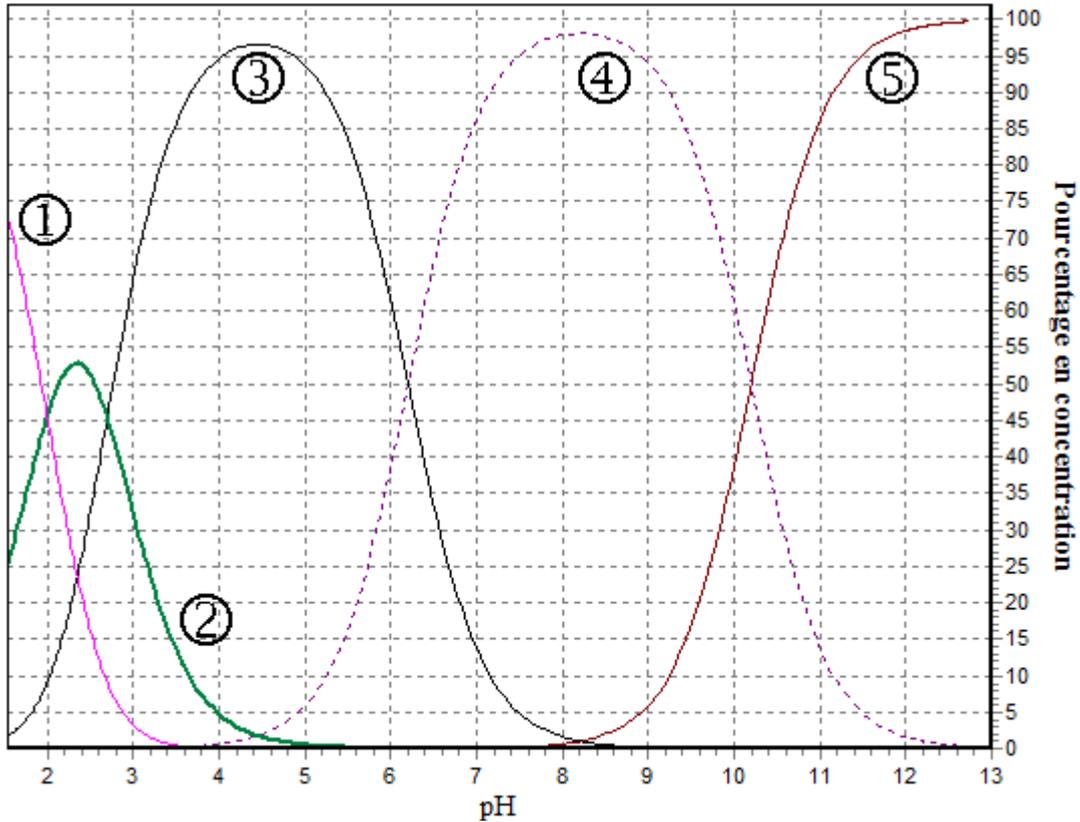
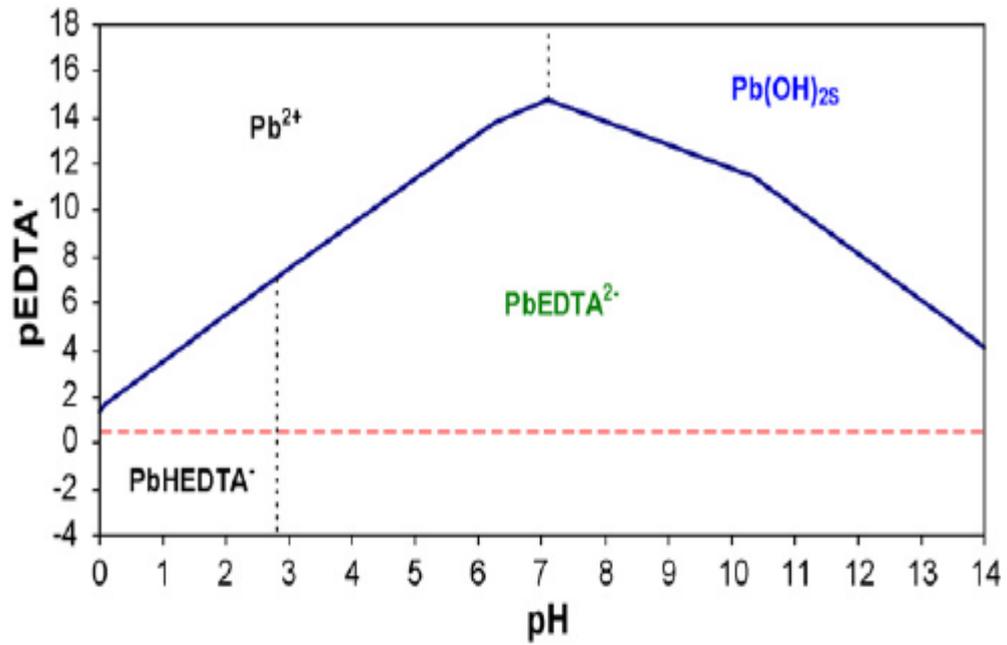


Diagramme de distribution de l'EDTA

(1) : H_4EDTA , (2) : H_3EDTA^- , (3) : H_2EDTA^{2-} (4) : $HEDTA^{3-}$, (5) : $EDTA^{4-}$,

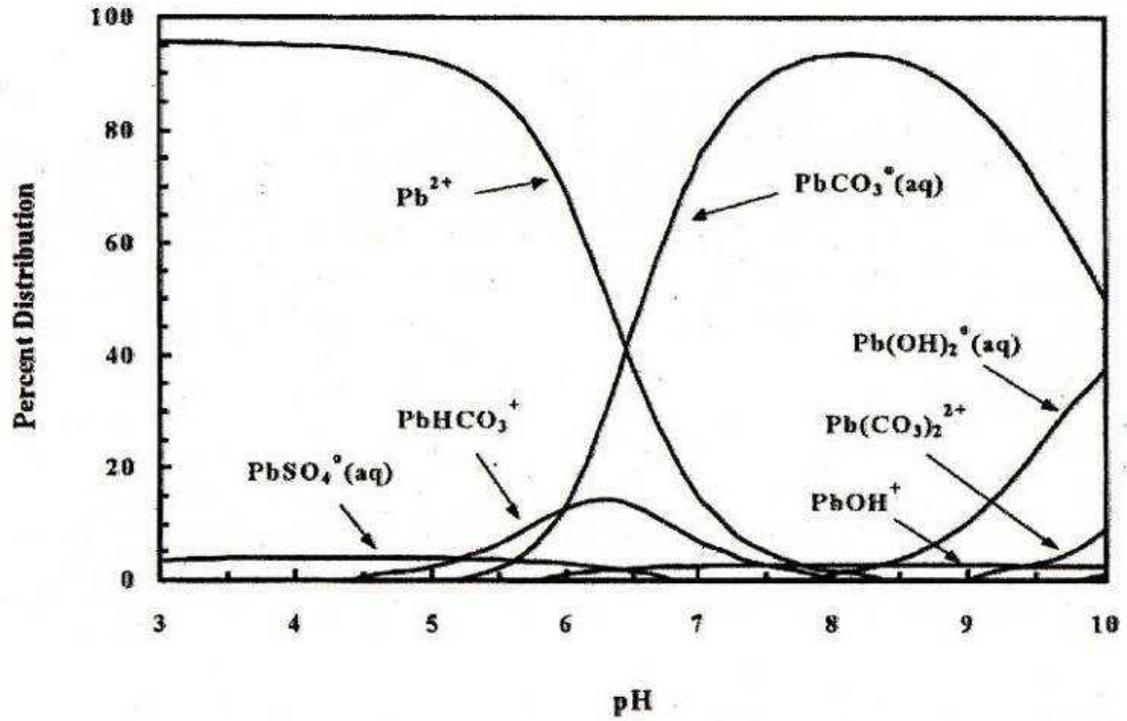
$pK_a(H_4EDTA/H_3EDTA^-) = 2,0$
 $pK_a(H_3EDTA^-/H_2EDTA^{2-}) = 2,7$
 $pK_a(H_2EDTA^{2-}/HEDTA^{3-}) = 6,2$
 $pK_a(HEDTA^{3-}/EDTA^{4-}) = 10,3$

ANNEXE B2



Prédominance diagramme de pH pour le système Pb(II)/EDTA.

ANNEXE C1



Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH (d'après Brgm, 2004)

ANNEXE D

Mode opératoire :

Avant de procéder à l'essai, il est indispensable de réaliser les opérations suivantes :

- 1- régler la hauteur de la chute de la coupelle à l'aide d'une cale de 10 mm de hauteur ;
- 2- mettre une quantité (m) du sol à imbiber dans un récipient d'eau à température ambiante pendant 24 heures;
- 3- malaxer le sol à l'aide d'une truelle ou une spatule afin d'obtenir une pâte homogène ;
- 4- étaler une masse de sol (environ 70 g) dans la coupelle propre et sèche, avec un centre ayant une épaisseur comprise entre 15 et 20 mm ;
- 5- partager la pâte en deux en utilisant l'outil de Casagrande, la rainure doit être réalisée en tenant l'outil perpendiculairement à la surface de la coupelle et en présentant la partie biseautée face à la direction du mouvement ;
- 6- fixer délicatement la coupelle sur le support métallique de l'appareil de Casagrande et la soumettre à une série de chocs (à la cadence de deux chocs par seconde) ;
- 7- Le nombre de chocs nécessaire pour que la rainure se ferme sur la longueur de 1 à 1.5 cm, est noté :
 - Si N est inférieur à 15, le processus est recommencé avec un matériau plus sec ;
 - Si N est supérieur à 35, le processus est renouvelé en humidifiant la pâte ;
 - Si le nombre de coups est compris entre 15 et 35, une quantité de 5 g est relevé au niveau de la rainure et la teneur en eau correspondante est déterminée.
- 8- déterminer la teneur en eau : la quantité du sol prélevée est placée dans une capsule de masse connue, l'ensemble (sol + capsule) est pesé juste avant d'être introduit dans une étuve réglée à une température de 110°C (NF P 94 – 050) ;
- 9- répéter l'essai au moins 4 fois sur la même pâte en modifiant la teneur en eau (par séchage ou humidification) ;
- 10- tracer la courbe de teneur en eau en fonction du nombre de coups ;
- 11- déterminer la limite de liquidité du sol, sachant que la teneur en eau pour laquelle la rainure se ferme conventionnellement est atteinte au bout de 25 chocs.



Electro-remediation of lead contaminated kaolinite: An electro-kinetic treatment



O. Ait Ahmed^{a,*}, Z. Derriche^a, M. Kameche^a, A. Bahmani^b, H. Souli^c, P. Dubujet^c, J.M. Fleureau^d

^a Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement (LPCME), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran—USTOMB, BP 1505 Oran, El-Mnouer-31035, Algérie

^b Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et Applications LCMI, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran—USTOMB, BP 1505 Oran, El-Mnouer-31035, Algérie

^c Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, (ECL/ENISE/CNRS UMR 5513) Ecole Nationale des Ingénieurs de Saint Etienne, 58 rue Jean Parot, 42023 Saint Etienne Cedex 02, France

^d Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux, Ecole Centrale Paris, (CNRS UMR 8579) Grande voie des vignes, 92295 Châtenay-Malabry cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2015

Received in revised form 19 November 2015

Accepted 6 December 2015

Available online 8 December 2015

Keywords:

Soil
Electroremediation
Lead
Kaolinite
Modelling

ABSTRACT

Electroextraction is an innovating separation process which removes in situ heavy metal contained in soil, under the application of an electric field. The paper reports the remediation of kaolinite contaminated with lead by electro-kinetic treatment using a three compartment cell. As a consequence of intensive water dissociation, the high concentration of hydroxyl ions led to precipitation of lead from the soil and formed non-conducting species such as $Pb(OH)_2$. The two chelating agents Citric acid and EDTA are used as anode reservoir to produce protons which exchanged lead cation. Meanwhile, they were also used as cathode reservoir to neutralize hydroxyl anions generated at the electrode, to avoid the formation of the solid species. After seven days, EDTA allowed complete lead removal twice than citric acid, with low energy consumption. The ion migration and the concentration gradient were described by Nernst-Planck equations. In contrast to long period experiments, the ion migration inside the soil progressed from cathode toward anode for short periods. This finding was well supported by pH values.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Soil contamination is caused by the presence of chemicals or other alteration. It is typically caused by industrial activity, agricultural chemicals, or improper disposal of waste. There are many remediation technologies available for treating contaminated soils such as thermal desorption, excavation, solidification and electro-kinetic [1–7]. Indeed, the electro-kinetic remediation is one of the most promising methods and has been shown to be quite effective in removing both organic [8] and inorganic contaminants [2,6,1,9].

This process is a primary emerging in-situ technology for extracting metals and inorganic contaminants from soils [10–14]. Indeed, electro-kinetic extraction is an emerging technology that can be used to remove in situ contaminants from soil or industrial sludge by application of an electric field [15].

This method utilizes the response of charged molecules and particles to an applied voltage gradient to move the pollutants. Previous studies regarding electro-kinetic remediation have shown that the principal mechanisms causing the contaminant migration are electro-osmosis and electro-migration [16–23].

Electro-osmosis is the movement of the pore fluid which contains dissolved ionic and non-ionic species, relative to the stationary soil mass, towards the cathode due to the application of a low direct current or voltage gradient to the electrodes [21,24,25].

Electro-osmosis is more effective for the removal of cationic contaminants than anionic ones. The electro-osmotic flow moves through the soil and desorbs contaminants into pore-liquid. However, electro-migration is the movement of the dissolved ionic species present in the pore fluid, including H^+ and OH^- ions produced by water electrolysis, towards the opposite electrode [26]. For inorganic contaminants such as heavy metals, the electro-migration is considered to be the dominant transport mechanism at high concentrations of ionic species [26], while electro-osmosis is more pronounced at lower concentrations [27].

* Corresponding author.

E-mail address: aitourida2002@yahoo.fr (O. Ait Ahmed).

Numerous electrochemical reactions and soil contaminant interactions, such as electrolysis, sorption/desorption of contaminants onto and from a clay particle surface, acidification of soil by the transport of the hydrogen ion, precipitation of inorganic species, occur simultaneously [26,28,29].

For mobilization of lead, Bonilla et al. [30], showed that pH values below 6 would be sufficient to dissolve and remove it from the soil. Also Polcaro [8] reported that precipitation reactions were minimum for pH below 4.

The purpose of this paper is to mobilize lead under acidic condition and to investigate the effects of application of two different chemicals, as anodic solutions (citric acid or EDTA). In effect, the transport and removal of lead can be achieved by electro-kinetic process through two different ways:

1) Changing the acidity of the anodic reservoir was adopted by using 0.1 M of citric acid in both the cathode and anode reservoirs [30–36].

The increase in pH at the cathode reservoir due to the electrolysis of water precipitates the metallic cationic contaminant at the cathode leading to a reduction in removal of contaminants from the soil. Weak acids, such as citric acid, may be introduced at the anode to depolarise the hydroxyl ions generated by the cathode reaction.

The acid front H^+ advanced across the soil specimen towards the cathode by electro-osmosis or migration and exchanges with adsorbed cation Pb^{+2} in the electric double layer of contaminated soil particles.

2) Forming complexes by using 0.1 M of citric acid as catholyte and 0.1 M of EDTA as anolyte solutions [9,37].

Chelating agents such as citric acid (test 1) or EDTA (test 2) can readily form soluble complexes with lead ions, reducing the quantity of metals retained by the soils particles, thereby increasing heavy metals mobility and easily removing metals bound by soils.

The use of two chelating agents provided information on the transport of lead in ionic or complex forms and allowed to identify the main transport of lead during the electro-kinetic treatment.

2. Experimental

2.1. Reagents

Citric acid, H_4EDTA , lead nitrate, and others chemical compounds used in this work were all reagent grade.

2.2. Soil sample

The material used was P300 kaolin, marketed by Dousselin (the Rhone, France). It was an industrial clay containing about 95% of pure kaolinite [38–40]. It was chosen for its low buffering soil and simple physico-chemical properties. Soil samples were prepared by mixing 80 ml of a solution of lead nitrate (0.1 M) to 1 kg of kaolinite, to obtain a specimen at water content of 40% (limit of liquidity of kaolinite). Even though lead nitrate $Pb(NO_3)_2$ was soluble in water, and under acid pH (below pH 5.5), lead speciation was almost totally Pb^{+2} in aqueous solutions [41,42]. In this study, artificially contaminated soil was prepared by mixing the soil with $Pb(NO_3)_2$ solution to create Pb contaminated soil with desired contamination level.

2.3. Experimental set up

The cell was made of Plexiglas to avoid electricity danger. The soil sample was placed in an acrylic cylindrical cell of 12 cm in length and 3.4 cm in diameter. Alongside the longitudinal axis of the cylindrical cell, two holes at 10 cm apart were drilled in which two platinum electrodes were put for voltage measurements (Fig. 1). The cell was linked to anodic and cathode reservoirs, by two graphite electrodes fixed, at the ends of the soil cell. Filter pieces of propylene were used to prevent soil particles from penetrating into the electrolyte solution. The plate type electrodes of graphite (2.8 cm × 12 cm × 0.43 cm) were partly immersed in the anodic and the cathode reservoir fluid and connected to a direct-current power supply (0–300 V, 0–1 A). An ammeter was placed in series to measure applied current. The ends of anode and cathode of the cell were connected to graduated reservoirs of volume

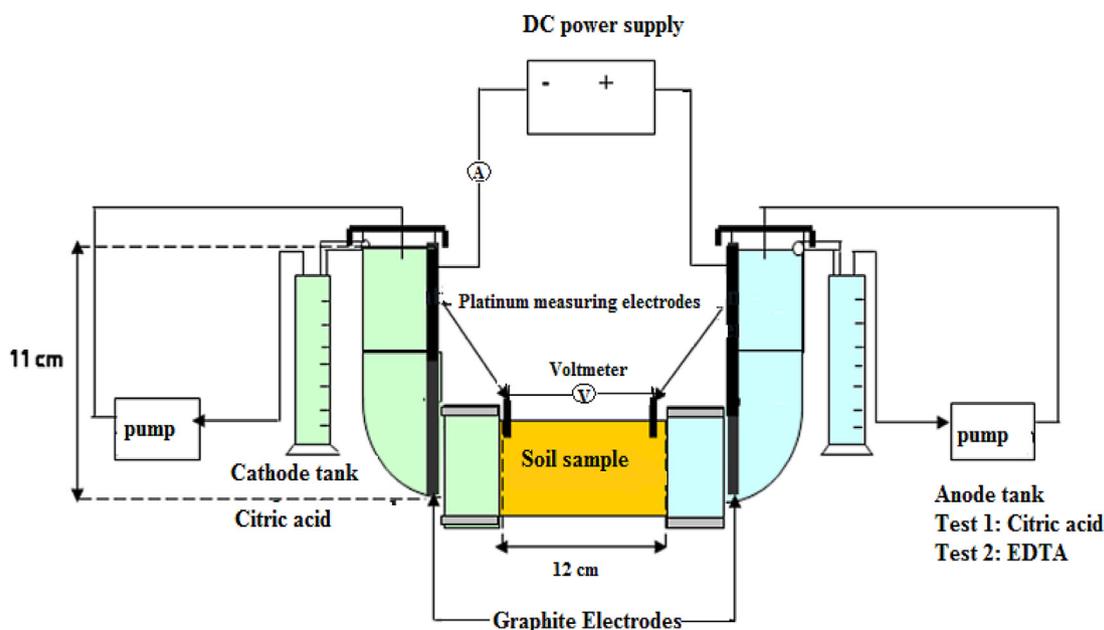


Fig. 1. Schematic diagram of electrokinetic experimental apparatus used in this work.

250 ml. The graduated reservoirs facilitated electro-osmotic volume measurements.

The circulation of the catholyte and anolyte solutions was carried out by a peristaltic pump from graduated reservoirs at a flow rate of 1.2 ml/min.

2.4. Electro-kinetic method

The kaolinite lead solution was mixed mechanically at 25 °C with a stirrer; the adsorption equilibrium was established in one hour. After equilibrium, the contaminated soil samples were placed into the specimen cylinder and compacted into electro-kinetic cell. The soil samples were then subjected to an external voltage of 25 V corresponding to an electric field of 2 V/cm. The physico-chemical parameters pH, current, voltage, electro-osmotic volume, conductivity and the lead concentration were all measured to investigate the soil changes.

The physico-chemical parameters current, voltage and electro-osmotic volume, were all measured during the electrokinetic treatment to investigate the soil changes.

At the end of the treatment, the soils at various normalized distances of 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1 from the anode, were tested for the soil pH, soil conductivity and the lead concentration as a result of chemical-electrokinetic process after durations 48, 72, 96, 120 and 168 h. The normalized distance is defined as the distance of the testing point from anode, over the total distance between the electrodes. Protocols determining each of these parameters are detailed as follow:

The soil pH: each part of the soil was carried out by mixing in water at a solid (g)/liquid (ml) ratio of 1:2.5; pH was measured by introducing the electrode of a pH-meter into the soil water.

The soil conductivity $CE_{1/5}$ was measured in water at a solid (g)/liquid (ml) ratio of 1:5.

The determination of the lead concentration of the soil specimen was performed by atomic absorption spectrometer. Each part of the soil was carried out by mixing 10 g of soil with 100 ml of 0.1 M HCl for one hour at 120–180 rpm. The soil slurry was filtered with whatman N°42 filter paper, then the filtrate was analysed for the determination of lead concentration.

3. Results and discussion

3.1. Modeling of cations and anions migration

The diffusion coefficients, mobility and velocity of all ionic species present in the soil were determined using theoretical and experimental data. The diffusion coefficient is one of the parameters characterizing the movement of ions. The diffusion coefficients of lead-citric and lead-EDTA species (D_i) are not available in the literature, excepted for the species mentioned in Table 1 [43]. The values of (D_i) are constant in very dilute conditions. Eq. (1) shows that if the diffusion coefficient D_i of one ionic species is known, the diffusion coefficient of each of the other

ionic species can be easily calculated [43,44],

$$D_i = \frac{[(Z_+ - Z_-)D_+D_-]}{[(Z_+D_+) - (Z_-D_-)]} \quad (1)$$

where D_i is the diffusion coefficient of the species i ($m^2 s^{-1}$) and z_i charge of cation or anion.

Eqs. (2)–(3), can be used to calculate the ionic mobility and the ionic conductivity for all the species [9]:

$$\lambda_i = \frac{D_i F^2 z_i}{RT} \quad (2)$$

$$\mu_i = \frac{D_i F z_i}{RT} \quad (3)$$

where λ_i is the ionic conductivity of species i ($mS m^2 mol^{-1}$), μ_i their mobilities ($m^2 V^{-1} s^{-1}$), F the Faraday constant, R the gas constant and T the absolute temperature.

However, the effective ionic mobility μ_i^* and effective diffusion coefficient D_i^* of ions in soil are usually considerably lower. These parameters can be estimated in soil by introducing τ and assuming the equations:

$$D_i^* = D_i \tau \quad (4)$$

$$\mu_i^* = \mu_i n \tau \quad (5)$$

where τ is the tortuosity factor equal to 0.4; n the porosity equal to 0.48; D_i the diffusion coefficient of species in very dilute conditions ($m^2 s^{-1}$); μ_i the ionic mobility in very dilute conditions ($m^2 V^{-1} s^{-1}$).

Under the application of the electric field, the Pb-cations and anions move towards the opposite electrode and acquiring a velocity and thus a kinetic energy. The migration velocity of lead cations and anions across the cell are proportional to the potential gradient.

$$v = \mu E \quad (6)$$

Eqs. (7)–(8) were used to determine the experimental migration velocity v_i [46]:

$$v_i = \frac{\mu_i^* \Delta V}{L} \quad (7)$$

$$T_m = \frac{L}{v_i} \quad (8)$$

where T_m is the migration time (h); L the distance between the two platinum electrode equal to 10 cm; v_i the velocity (cm/h). The results obtained for effective ionic mobility, diffusion coefficient and migration velocity are summarized in Tables 1 and 2.

Table 1

Effective diffusion coefficients, effective mobilities, electric conductivities and migration velocities of anions and cations during fixed duration.

	D^* ($m^2 s^{-1}$) 10^{-10}	μ^* ($m^2 V^{-1} s^{-1}$) 10^{-9}	λ^* ($mS m^2 mol^{-1}$)	T_m (h)	v_i (cm/h)
Pb ⁺² (test1)	3.78	14.14	2.84	48.14	0.249
Pb ⁺² (test2)	3.78	14.14	2.84	43.82	0.2738
H ₂ EDTA ⁻² [45]	2.32	8.98	1.74	69.01	0.17388
Cit ⁻³	2.49	13.97	1.87	48.73	0.246
H ⁺ (test1)	37.21	69.60	27.98	9.779	1.227
H ⁺ (test2)	37.21	69.60	27.98	8.9	1.34

Table 2

Calculated values of effective diffusion coefficients, Effective mobilities and velocities of anions and cations during fixed duration.

	D^* (m^2/s) 10^{-10}	μ^* ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 10^{-9}	λ^* ($\text{mS m}^2\text{mol}^{-1}$)	T_m (h)	v_i (cm/h)
H_2Cit^-	3.19	5.967	2.399	114	0.105
HCit^{-2}	1.1279	4.219	0.848	161.31	0.0744
PbH_2Cit^+	3.365	6.293	2.53	108.148	0.111
PbCit^-	3.129	5.587	2.354	116.27	0.103
HEDTA^{-3}	0.63	3.537	0.474	133.58	0.0898
H_3EDTA^-	6.377	11.94	4.795	98.13	0.122
PbEDTA^{-2}	0.359	0.67	0.27	616.747	0.01946
PbHEDTA^-	1.167	2.183	0.878	189.76	0.063
EDTA^{-4}	0.1279	0.717	0.0961	577.6	0.02

The basic governing equation for electrokinetic enhanced transport is that of Nernst–Planck [47–49]:

$$J_i = -D_i^* \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \mu_i^* \frac{\partial v_i(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (9)$$

where J_i is the total flux of species i ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$); D_i^* is the effective diffusion coefficient of species i (m^2s^{-1}); C_i is the concentration of species, (mol m^{-3});

V_i is the electric potential at point x (V); μ_i^* is the effective ionic mobility ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$); v is the advection velocity (m s^{-1}).

The transport of the metal during the electro-kinetic treatment is represented in Fig. 2(a and b) [50]. These figures represent four phenomena that describe the transport of lead during electro-kinetic treatment. The advection is negligible, however diffusion, electro-osmosis and electro-migration phenomena are the main phenomena describing the metal transport. By comparing the shapes of the figures given by Ref. [50] and our experimental results (Fig. 3(a and b)), we find that both curves are approximately similar to each other. Moreover, from Fig. 3(a and b), we can

conclude that the electro-migration phenomenon is the main transport during the electrokinetic treatment. As shown in Fig. 3(a and b), lead generally migrates from the anode to the cathode, either as Pb^{2+} or PbH_2Cit^+ for both tests 1 and 2. In some cases the lead migrates from the cathode to the anode. For test 1, at 48 h of treatment, lead in the form PbCit^- migrates from 0.75 to 0.5 normalized distance from the anode. For test 2, at 48 h, lead in the form PbHEDTA^- migrates from 0.75 to 0.5 normalized distance from the anode. At 168 h, lead in the form PbEDTA^{2-} migrates from 1.0 to 0.75 normalized distance from the anode.

3.2. Computation of physical parameter diffusion coefficients

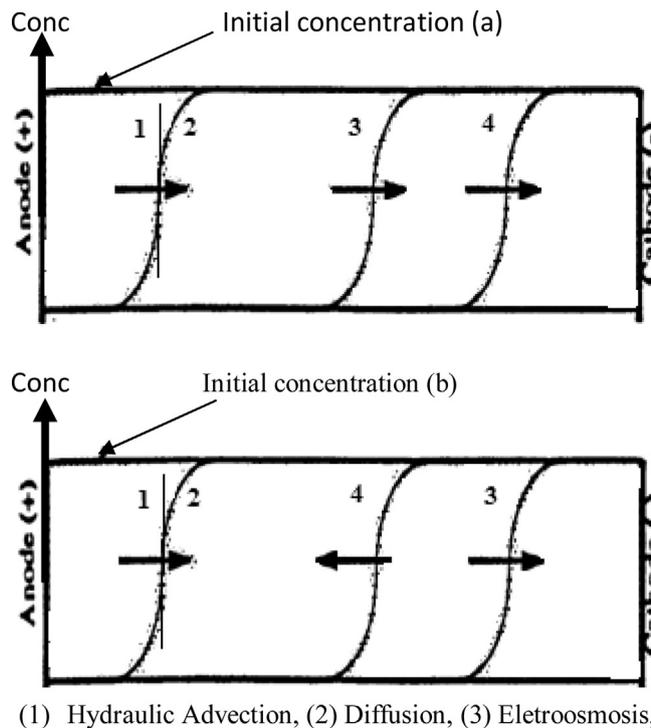
In order to validate the experimental data and their reliability, mathematical models were developed from experimental data and equation shown below.

The diffusion coefficient could be calculated using the general equation for the concentration profile in any infinite medium. The diffusion coefficient was calculated from the experimental data ($C_{(x,t)}$, C_0 , x and t) using Eq. (10) [51] and presented in Fig. 4(a and b):

$$\frac{C_{(x,t)}}{C_0} = \frac{1}{2} \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (10)$$

$C_{(x,t)}$ is the concentration of $C_{(x,t)}$ is the concentration of removal lead from the soil (mol/m^3); C_0 the initial concentration of lead in soil (mol m^{-3}); D_{pb} the diffusion coefficient of lead (m^2s^{-1}); t the time of treatment; x the distance from anode (cm).

Calculated diffusion coefficients were plotted against time and distance. The best curve having a determination coefficient equal or close to 1, was chosen. An empirical relationship between these three parameters was determined. Eqs. (11) and (12) are mathematical empirical models describing diffusion coefficients and migration of lead inside the soil during the electrokinetic treatment.



(1) Hydraulic Advection, (2) Diffusion, (3) Electroosmosis, (4) Ion Migration

Fig. 2. A schematic diagram of concentration profiles in transport of (a) positively charged and (b) negatively charged species.

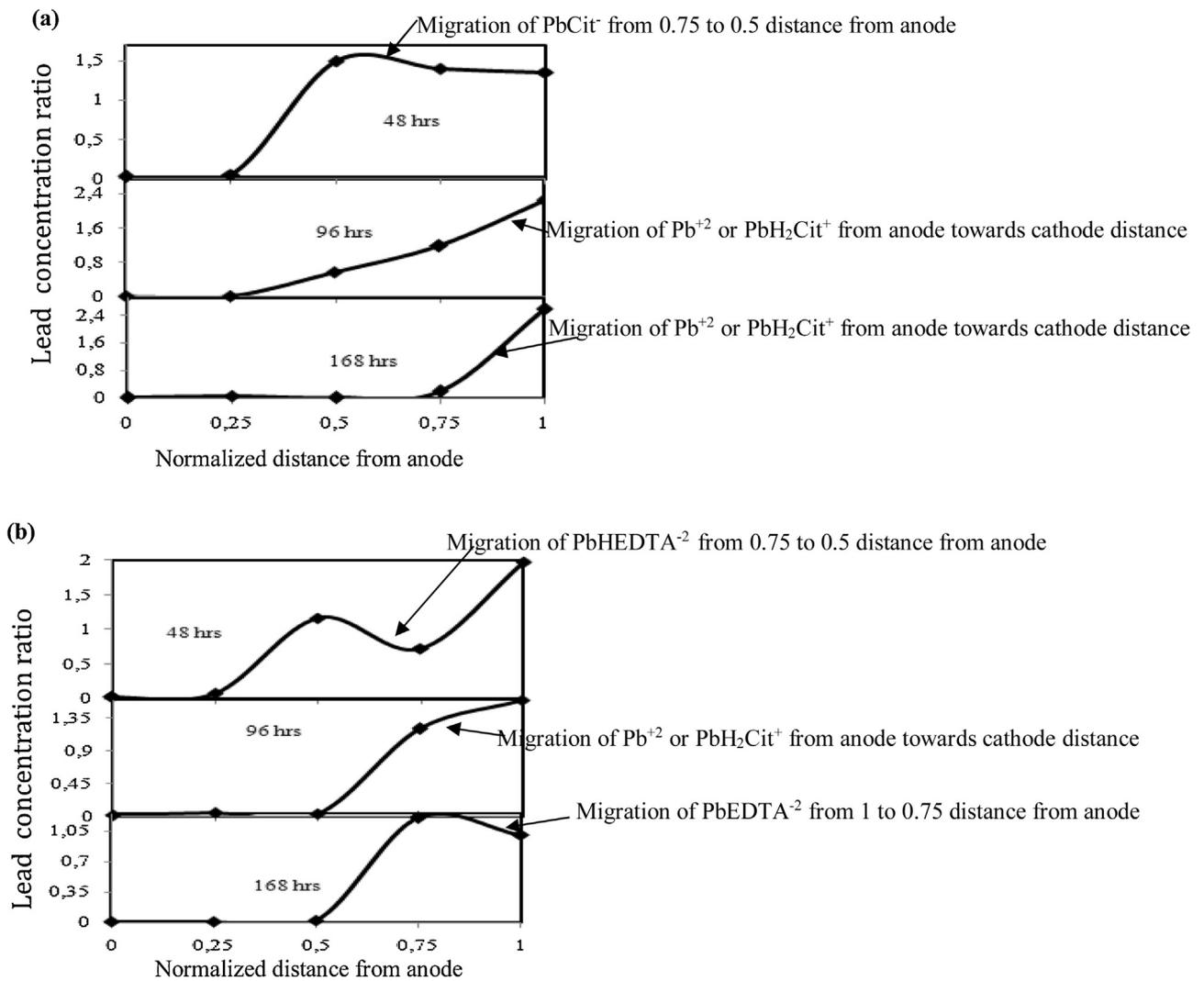


Fig. 3. Lead transport during electrokinetic for tests 1 and 2.

3.2.1. Diffusion coefficient for test 1

The best fitting equation was obtained at regression coefficient $R^2 = 0.98$:

$$D_{Pb(test\ 1)} = at^{-b} \tag{11}$$

$$a = 10^{-6}x^4 - 210^{-6}x^3 + 110^{-6}x^2 + 310^{-7}x + 310^{-8}$$

$$b = -2.972x^3 + 3.495x^2 - 0.65x + 1$$

where a and b are also fitted polynomial depending on the distance.

3.2.2. Diffusion coefficient for test 2

The best fitting equation was obtained at regression coefficient $R^2 = 0.99$:

$$D_{Pb(test\ 2)} = at^{-b} \tag{12}$$

$$a = 710^{-7}x^4 - 110^{-6}x^3 + 910^{-7}x^2 - 210^{-7}x + 310^{-8}$$

$$b = 21.94x^4 - 41.72x^3 + 23.485x^2 - 3.6x + 1$$

where a and b are also fitted polynomial depending on the distance.

The comparison between the experimental and the theoretical values of the coefficient diffusion confirm the reliability of the calculated diffusion. Comparing the calculated and the theoretical diffusion coefficients during the first 48 h reveals that lead is in ionic form in the anodic zone, for tests 1 and 2. The values of the theoretical ($78 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) and experimental values ($4.5 \cdot 10^{-10}$ and $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ for tests 1 and 2) approximately re close to each other. Experimental diffusion coefficients for test 1 for the other points (during the time and different distance) are not comparable to the theoretical values because lead was present almost as $PbHCit$ form.

For test 2, after 48 h of treatment, at 0.5 normalized distance from anode the value of the diffusion coefficient is $1.33 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; this value is close to the theoretical value of $PbHEDTA^{-2}$. The pH diagram confirms the existence of this species in this pH range. Whilst, at 0.75 normalized distance from anode the value is $0.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ confirming the existence of $PbEDTA^{-2}$ species.

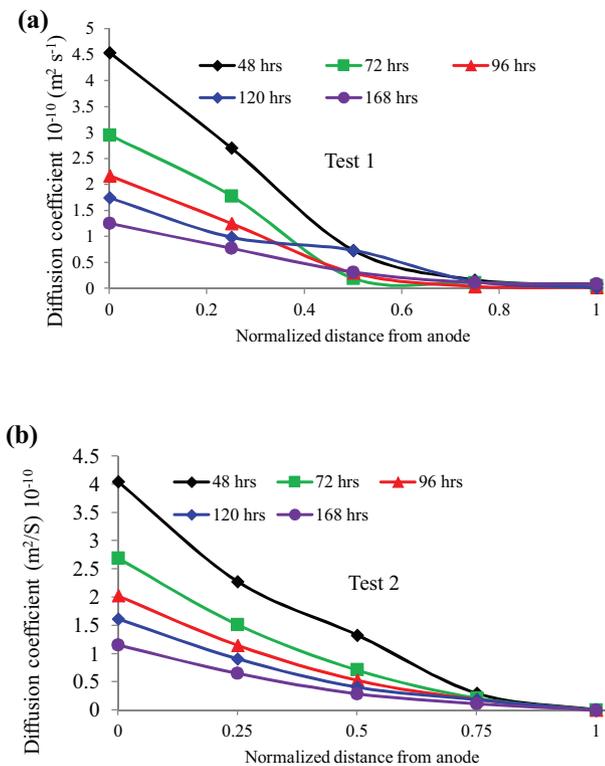


Fig. 4. Experimental diffusion values of Pb species during electrokinetic treatment.

3.3. Effect of soil pH

The pH profiles across the soil specimen by different operating durations are shown in Fig. 5. During electrokinetics, the acid front H^+ advances specifically from anode towards the cathode while the base front OH^- generated at the cathode advances towards the anode.

The initial pH of kaolinite contaminated with lead before applying the electric potential was 5.18, at the beginning of the experiment for test 1. A slight increase of soil pH was observed at the cathode, due to the production of hydroxyl ions OH^- not entirely neutralized by the cathodic solution. The final distributions of the soil pH value across the soil specimen decreased generally with an increase in the operating time. However, this decrease was less pronounced near the cathode.

Owing to the fact that the mobility of H_3O^+ is higher than that of OH^- ($\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} = 362.5 \cdot 10^{-5}$ and $\mu_{\text{OH}^-} = 205.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$) [43], the proton was transported with electro-osmotic flow, induced an decrease of soil pH from the cathode to the anode during the course of the experiment.

For test 2, the soil pH was low compared to test 1, because of the comments given below:

a) After 1 h of treatment, the acid fronts were at distances 1.227 cm and 1.34 cm for tests 1 and 2 respectively.

b) Ethylenediaminetetraacetic acid is tetraprotic acid (abbreviated as H_4Y and Y denotes the ethylenediaminetetraacetic ion EDTA^{4-}). It presents different acid dissociation constants pK_a : $\text{pK}_{\text{H}_4\text{Y}} = -2.07$, $\text{pK}_{\text{H}_3\text{Y}} = -2.75$, $\text{pK}_{\text{H}_2\text{Y}} = -6.24$, $\text{pK}_{\text{HY}} = -10.34$ [52].

Citric acid is triprotic acid (abbreviated as H_3X and X denotes the citrate ion Cit^{3-}). Different acid dissociation constants of citric acid pK_a are: $\text{pK}_{\text{H}_3\text{X}} = -2.85$, $\text{pK}_{\text{H}_2\text{X}} = -4.15$, $\text{pK}_{\text{HX}} = -5.82$ [52]. The relatively low values of pK_a for EDTA ($\text{pK}_{\text{H}_4\text{Y}}$, $\text{pK}_{\text{H}_3\text{Y}}$) compared with the citric acid ($\text{pK}_{\text{H}_3\text{X}}$) signify that EDTA is stronger than the citric acid. The stronger acid has a great tendency to lose its proton,

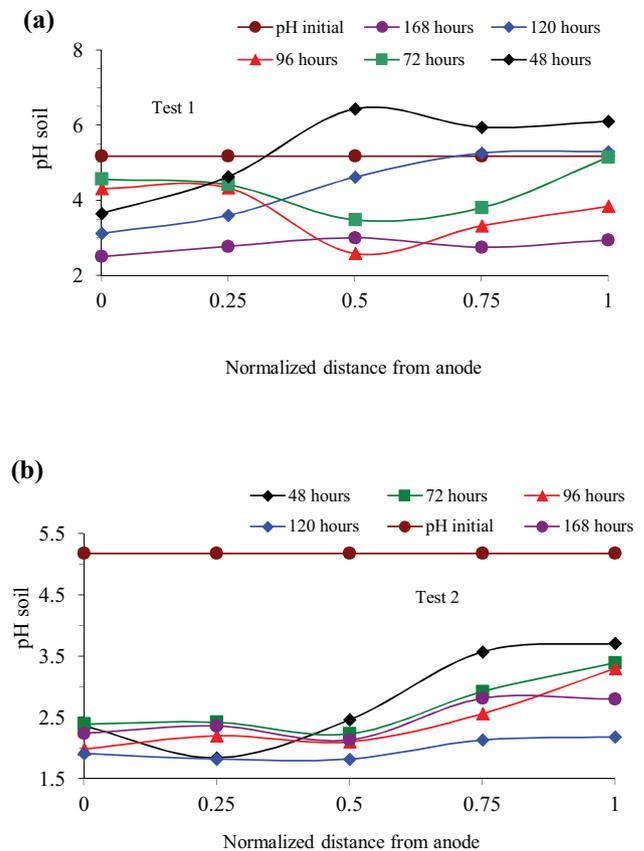
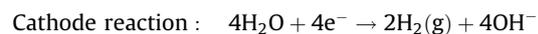
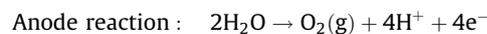


Fig. 5. pH soil during electrokinetic.

therefore, the concentration of hydrogen ions increases in the pore solution leading to reduction in soil pH.

c) At pH 2.5–6, the solution of citric acid is represented mainly by the species H_3Cit and H_2Cit^- . Therefore the formation of complex with lead PbCit^- gives a maximum of 3 hydrogen ions (H^+). At pH 2–4, the EDTA solution is represented by the species H_4EDTA or H_3EDTA^- . When EDTA species reacts with lead ions, 4 or 3 hydrogen ions (H^+) are formed, leading to the decrease in soil pH.

The final value of soil pH shows the acidification of sample during the electrokinetic with an increase in the operating time. The electrokinetic soil remediation process is governed by the electrode reactions which are inherent to the process. These reactions are typically the electrolysis of water at the electrodes which can be described by the following redox reactions:



The hydrogen ions H^+ produced at the anode and the hydroxide ions OH^- generated at the cathode, migrate towards the opposite electrode. Compared to H^+ ions, OH^- ions have lower mobility, as a result the acid front H^+ usually migrates faster through the soil [25], leading to the reduction in the soil pH.

3.4. Electric current and voltage

The variation of electric current and voltage across the soil specimen during electrokinetics at different operating durations is presented in Fig. 6. Results show that the current values for the two tests exhibited different trends. For test 1, the current decreased, then increased and finally converged towards stable or residual

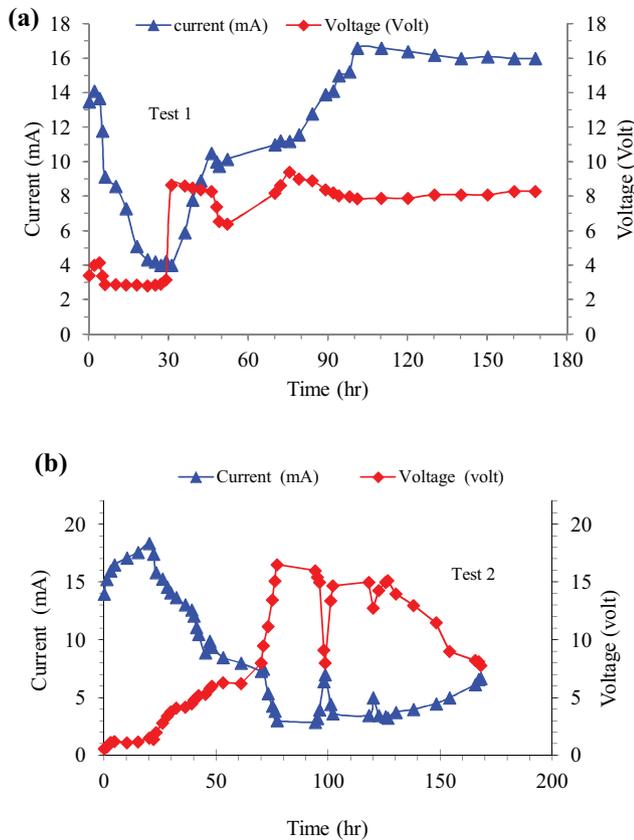


Fig. 6. Evolution of voltage and electrical current during electrokinetic.

current value after about 101 h. After 48 h, the increase of the current can be explained by the formation of negatively charged lead complex $PbCit^-$ at pH 5–7. After 72 h, the increase of the current resulted in increase in the concentration of ionic species present in the pore fluid due to the reduction of soil pH [15]. After 100 h, the current did not change because the solution conductivity remained stable and constant. For test 2, the current increased during the first 18 h, then decreased and converged towards stable or residual current value after about 77 h with two abrupt variations at 99 h and 120 h successively. Finally, the current increased after 130 h.

The electric current passing across the soil is related to the concentration of mobile ions in the soil; the metal ions contribute highly to the variation of the current [25]. For test 2, the current reached a peak after about 18 h because the concentration of ions in the pore solution was high due to the dissolution of salts that were added to the dry soil particles [53–55]. The increase in current is an indication of an increase of the cations and anion in the pore solution as a result of the reduction in soil pH. Krishna et al. found that the current was proportional to the ionic strength of the pore solution. Furthermore, the dissolved ionic heavy metal

contaminants that were present in the soil also contributed to increasing the electric current [4]. Dong et al. [56] found that the increase of electric current could be attributed to desorption of ions from soil particles, and introduction of ions from the electrolyte to soil, which resulted in an increased electric conductivity. Furthermore, the desorbed lead ions that were present in soil also contributed to increasing the ionic strength [4]. Also, the current increased due to the strong ionic concentration of cations and anions which were electro-migrating towards their respective electrodes. However, the current gradually decreased after 1 h and 18 h for tests 1 and 2, respectively. The decrease in current intensity caused by depletion of mobile ions in soil; therefore, the decrease in electric current.

The products of the electrolysis reaction and initial chemical species may reduce the current by neutralizing the migrating ions. In effect, H^+ ions migrated towards the cathode were neutralized by OH^- ions migrated towards the anode, forming water and decreasing the number of ions in the pore solution. The formation of H_4EDTA and H_3Cit by the neutralization of H^+ by H_3EDTA^- or H_2Cit^- also decreased the current. In addition, the ionic concentration decreased when adsorption of lead occurred in the soil due to increase soil pH near the cathode regions leading to the formation of high resistivity zone responsible for the reduction of the electric current [6].

The increase of current after 130 h in test 2, was possibly due to the mechanism of desorption of compounds of lead by reducing the soil pH through acidification.

3.5. Electro-osmotic volume

The electro-osmotic flow is proportional to the zeta potential, which is a complex function of soil properties and chemical composition of pore water [3]. The zeta potential of most charged particles depends on ionic strength, type of ionic species and soil pH. The electro-osmotic flux can be modelled by the following Helmholtz–Smolouahowski equation [53,54]:

$$Q_e = K_e I_e A \quad (13)$$

$$K_e = -\zeta \frac{\epsilon}{(4\pi\eta)} \quad (14)$$

Q_e is the electro-osmotic flow (cm^3/s), (K_e) the electro-osmotic permeability coefficient (cm^2/Vs), I_e the potential gradient (V/cm), A the cross sectional area cm^2 , η the kinetic viscosity of pure liquid (Ns/cm^2), ϵ the dielectric constant of pure liquid ($V\ cm$), ζ the soil zeta potential (V).

In this work the electro-osmotic flow Q_e was determined as follows:

$Q_e = Vol/t$ (Q_e : electro-osmotic flow, Vol : electro-osmotic volume, t : time of electro-kinetic treatment). While the electro-osmotic permeability coefficient (K_e) was determined from the equation $K_e = Q_e/(I_e A)$, I_e was taken from experiments (A circular area πR^2) in cm^2 . The results are grouped in Table 3.

Table 3
Evolution of electroosmotic permeability coefficient k_e and electroosmotic flow Q_e during fixed periods.

	Time (h)	0–48	48–72	72–96	96–120	120–168	0–168
Test 1	Q_e (ml/s)	$4.63 \cdot 10^{-5}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-4}$	$8.68 \cdot 10^{-5}$	$9.92 \cdot 10^{-5}$
	K_e (cm^2/Vs)	$2.55 \cdot 10^{-6}$	$7.65 \cdot 10^{-6}$	$7.65 \cdot 10^{-6}$	$8.29 \cdot 10^{-6}$	$4.78 \cdot 10^{-6}$	$5.46 \cdot 10^{-6}$
Test 2	Q_e (ml/s)	$1.16 \cdot 10^{-4}$	$9.26 \cdot 10^{-5}$	$8.10 \cdot 10^{-5}$	$1.97 \cdot 10^{-4}$	$9.26 \cdot 10^{-5}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$
	K_e (cm^2/Vs)	$6.38 \cdot 10^{-6}$	$5.10 \cdot 10^{-6}$	$4.46 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$5.10 \cdot 10^{-6}$	$6.19 \cdot 10^{-6}$

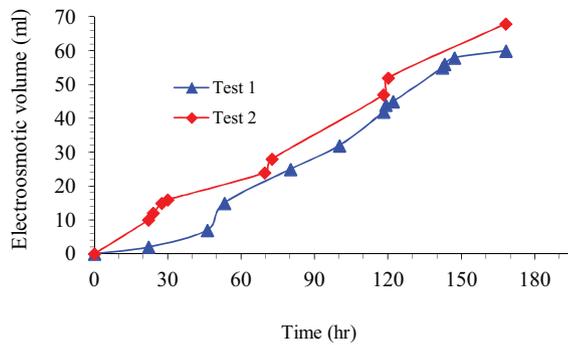
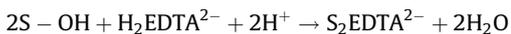
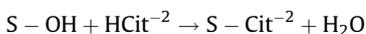
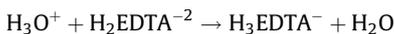
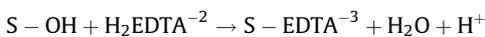


Fig. 7. Electroosmosis volume versus time.

The accumulated volume of electro-osmosis was measured in the graduated cathode reservoir and presented in Fig. 7. In the two tests (at different times), the electro-osmotic flow was directed towards the cathode from the anode. As the ions electro-migrated towards the electrodes, they transferred momentum to the solution molecules and the flow was related to the net amount of ionic migration towards an electrode location. Furthermore, since the flow in the tests was directed towards the cathode, this suggests that dominant ions present in the soils were in the cationic form.

During the first hours, the electro-osmotic flow was insignificant and the soil particle surfaces possess less negative charges due to the high concentration of lead resulting in the reduction of the zeta potential [54]. After 24 h the electro-osmotic flow started to occur without interruption until the end of the test and the electro-osmotic volume increased cumulatively. The electro-osmotic volume in test 1 was lower than in test 2, making in evidence the significant increase of electro-osmotic volume in the presence of EDTA:

a) The addition of the chelating agents to the clay samples increased the zeta potential. Generally, strong complexing agents like EDTA provided significantly higher increase of zeta potential than a weaker one such as citric acid [57–59]. Thus, the adsorption of this ligand leads to the formation of their negatively charged surface-bound complexes, the interaction may be presented as follows [60]:



b) As indicated in (Eq. (13)), the electro-osmotic flow rate is proportional to coefficient of electro-osmotic permeability (k_e). The electro-osmotic permeability coefficient values vary during electro-kinetics processing; this variation was due to the modification of the charge of soil surface [40]. The overall values of electro-osmotic permeability coefficient (k_e) were evaluated to $5.466 \cdot 10^{-5}$ and $6.194 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{VS}$ and those of electro-osmotic flow to $9.92 \cdot 10^{-5}$ and $1.12 \cdot 10^{-4} \text{ ml/s}$, for tests 1 and 2 respectively (Table 3).

The results show that the coefficient of electro-osmotic permeability (k_e) for test 2 is higher than that of test 1, showing the higher value of electro-osmotic volume for test 2. Therefore,

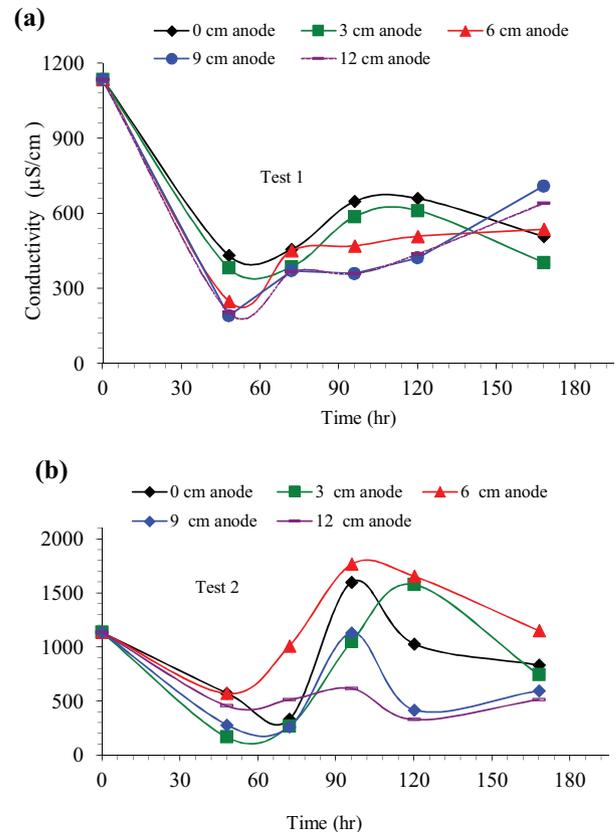


Fig. 8. Conductivity of soil during electrokinetic.

the effects of the chelating agent on the zeta potential of soil particle surfaces have significant impact on the electro-osmotic flow.

3.6. Soil conductivity

Soil conductivity after electrokinetic treatment is presented in Fig. 8. It depends on the concentration of ionic species present in the pore fluid and is related to surface charges of soil mineral particles [61,62]. The presence of ionic species in soil depends on soil pH variations. In acid medium, soil conductivity increases as a result of the presence of more cationic and anionic form in the pore water. Thus, the conductivity increases because of an increase in the concentration of H^+ . For citric and EDTA agents, the variation in soil pH during the electrokinetic treatment influences on the form of ionic species present in the soil. The existing forms of citric and EDTA species in soil, are dominated by pH values. The soil conductivity is affected by the presence of these species according to their concentrations.

For test 1, the decrease in the soil conductivity resulted in higher sorption of the lead by the soil in cathodic area. The soil conductivity decreases also by the neutralization of citrate species with the lead ions to form $PbHCit$ complex. After 168 h of treatment, the average conductivity at the cathode end ($642 \mu\text{S/cm}$) suggests that lead is sorbed to soil surface, or bound by citrate to form neutral complexes $HPbCit$. For test 2, after 96 h near the anode, lead was completely removed from the soil, whereas soil conductivity was higher. The highest conductivity values are obtained from the EDTA species. After 168 h of treatment, the low soil conductivity value near the cathode supports the hypothesis that lead is sorbed onto the soil surface, or is bound by citrate species to form PbH_2Cit^+ complex.

In order to examine the effects of lead concentration, conductivity, pH and time during the electrokinetic treatment, an empirical relationship between these parameters was determined from the experimental data. The best fitting equation was obtained with the regression coefficient $R^2 = 0.97$.

$$\text{For test 1, at } x=0 \quad \frac{-C_{pb}}{\ln(\text{pH}/\text{cond})} = 7 \cdot 10^{-8}t^2 - 2 \cdot 10^{-5}t + 0.001 \quad (15)$$

For $x=0$, the first term of Eq. (15) varies at time.

$$\text{at } 0 < x \leq 1 \quad \frac{C_{pb}}{\ln(\text{cond}/\text{pH})} = ax + b \quad (16)$$

$$a = 10^{-5}t^2 - 1.7 \cdot 10^{-3}t + 0.1287 + 15.3$$

$$b = 310^{-6}t^2 + 3.65 \cdot 10^{-4}t - 0.024$$

For $0 < x \leq 1$, the first term of Eq. (16) varies as distance, but with coefficients a and b depending upon time.

$$\text{For test 2, } \frac{\ln(1/C_{pb} \times \text{pH})}{\text{cond}} = at^4 \times bt^3 + ct + d \quad (17)$$

$$a = 6.10^{-9}(x-1), b = 3.10^{-6}(1-x), c = 2.3 \cdot 10^{-2}(1-x), d = 0.489(x-1)$$

The first term of Eq. (17) varies as time, but with coefficients a , b , c and d depending on the distance.

The soil conductivity depends on the soil pH variations which control the chemical species present in the soil. The analysis of correlation between the soil conductivity and the concentration of lead in soil indicated weak relationship between t values. Li et al. [63] found that the soil conductivity is most probably a function of t H^+ and OH^- ions and that other ions are minor constituents. Although the conductivity values are sensitive indicators of H^+ and OH^- ions, the desorbed lead Pb ions in the pore solution contribute also in the soil conductivity but with less effect. The influence of the concentration of lead in the soil conductivity depends on the form of lead present in the soil as adsorbed, ionic or complex form.

3.7. Concentration profiles: lead extraction

The lead profiles concentrations in the soil for different times are illustrated in Fig. 9. The figure shows that lead is progressively advanced from the anode to the cathode as time elapses. The lead accumulation occurred near the cathode, while it decreased in the area close to the anode for tests 1 and 2.

At the cathodic compartment, the high concentration of the hydroxyl ions OH^- leads to precipitation of the coming lead from the anodic section. While at the anodic compartment, the high concentration of H^+ leads to the desorption of lead from the mineral surface and its transport in the kaolinite is therefore easier. Sari et al. [64] found that the lead extraction from the soil was highly dependent on hydrogen ion concentration of pore solution. In addition, under acidic condition, Sari et al. [64] had established that lead was lowly adsorbed in the kaolinite, this observation was due to increase in positive charge (protons) density on the surface sites and thus, electrostatic repulsion occurred between the metal ions (Pb^{2+}) and the edge groups with positive charge ($SiOH_2^+$) on the surface as follows:

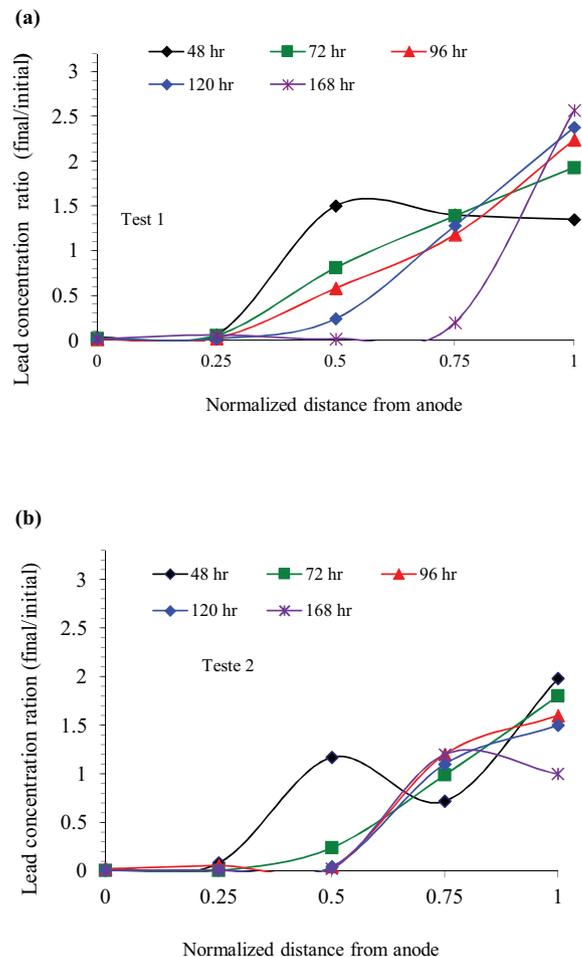
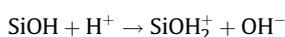
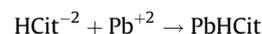


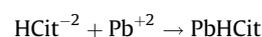
Fig. 9. Residual lead concentration ratio distributions in soil.

After several hours of treatment, lead was completely removed from the anode section while its major part was found at the cathode. At the beginning of the experiment, the process was instable and presented a peculiar behavior. It started to stabilize after 72 h of functioning. As shown in Fig. 9(a and b) soil was completely depleted of lead at 25% normalized distance from anode on the presence of citric acid. However, with EDTA, the depletion was complete for a distance even higher i.e., 50%, which means that chelating agent is more efficiently. The depleted lead from anode side, moved and accumulated towards cathode and increased substantially, the more closer to cathode, the higher the concentration. The residual lead concentration near the anode end in the soil specimen decreased resulting in a removal efficiency of 96% and 98% for tests 1 and 2 respectively. Possible mechanisms explaining desorption and transports of lead are described as follows:



Citric acid was used to provide H^+ at the anode. Hence, under acid medium, the lead which was sorbed onto the soil particles, was desorbed into the pore fluid. Citric acid affects transport mechanisms of lead by formation of complexes:

- Soluble complex as lead citrate $PbHCit$ at soil pH 2.5–5 or a complex charged negatively $PbCit^-$ at soil pH 5–7, which are transported towards the cathode by electro-osmosis.



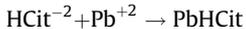
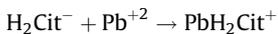
Between 72 h and 96 h, under the soil pH range (2.8–5), the dominant species was PbHCit . This complex was transported towards the cathode by electro-osmosis. Thus, the removal of lead was not found to be effective due to low electro-osmotic flow.

- After 48 h of treatment, the soil pH was in the range is 5–7, then, the high concentration of lead at middle of the specimen was due to the formation of negatively charged complexes PbCit^- migrating towards this zone with a velocity of 0.1032 cm/h. The stability of this complex was markedly dependent on pH. This complex was stable in alkaline soil pH, but near the anode PbCit^- complexes decomposed under acid condition.
- Transport of lead after 168 h of treatment, may be enhanced by reducing the soil pH. Sorption increased with increasing pH. At pH levels below 2.3, Pb^{2+} and PbH_2Cit^+ become the dominants. The migration velocities of these species toward the cathode are 0.249 and 0.11 cm/h respectively.

The acid soil pH has resulted in removal efficiency of lead of 80% up to 0.75 normal distances from anode. At the cathode end, the concentration of lead has increased at the cathode end (up to 50 times the initial lead concentration).

For test 2:

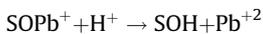
When citric acid was added at the cathode, citrate species ($\mu_{\text{H}_2\text{Cit}^-} = 5.967 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$, $\mu_{\text{HCit}^-} = 4.219 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) migrated into the system and created soluble lead citrate complexes. The lead could be transported by electroosmosis towards the cathode if soluble salt as lead citrate PbHCit or positively charged complex $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Cit})^+$ were formed at pH 1.9–2.5.



The positively charged complex $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Cit})^+$ also migrated by electro-migration toward the cathode end with a velocity of 0.16 cm/h.

When H_4EDTA was added to the anodic reservoir, it moved into the soil either by electro-osmosis or by ionic migration if EDTA was in cationic form ($\mu_{\text{H}_3\text{EDTA}^+} = 11.94 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$, $\mu_{\text{H}_2\text{EDTA}^0} = 3.537 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$).

When the soil pH values decreased, the proportion of exchangeable form for Pb increased. Moreover, growth of pH values resulted in higher adsorption of heavy metals by the soil. The tests indicated that the soil pH values for test 2 were lower. Also the presence of EDTA as anodic solution increased Pb/H^+ exchange fraction in soil, the exchanged lead was transported towards the cathode by electro-migration or electro-osmosis:



The soil has pH around 2–4, and as a result, EDTA species were in the forms of H_3EDTA^- and $\text{H}_2\text{EDTA}^{-2}$ [65]. After 48 h of treatment, the minor metal removal observed at 0.5 normalized distance reflected migration of positively charged complexes $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Cit})^+$ towards the cathode and migration of negatively charged complexes PbHEDTA^{-2} towards the anode. The two complexes $\text{Pb}(\text{H}_2\text{Cit})^+$ and PbHEDTA^- , in this sequence, moved with a velocity of 0.16 and 0.063 cm/h, respectively and were converging towards 0.5 normalized distances. They led to an excessive increase of lead levels in this zone.

The contaminant removal can be explained by the fact that EDTA mobilized and complexed contaminated metals as soon as it was flushed through the soil. When entering into the soil, EDTA combined lead to form negatively charged complex PbEDTA^{-2} which was transported towards the anode by electro-migration.

Consequently, after 168 h of treatment, the residual lead concentration increased 1.2 times than the initial lead concentration at 0.75 normalized distance from anode; the lead removal efficiency was 97.1% up to 0.5 normalized distances from anode. The low concentration of this heavy metal in the anodic zone was due to the low velocity of PbEDTA^{-2} through soil (0.0165 cm/h).

Besides, according to Ref. [5], the stability of the lead EDTA complex was governed by soil pH which decreased stability of the lead EDTA complex when pH was low. From the results, it is considered that the lead in ionic form (Pb^{+2}) or in form of positively charged complexes PbH_2Cit^+ ($\mu_{\text{PbH}_2\text{Cit}^+} = 6.293 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$), contributed significantly to its elimination in acid medium ($\text{pH} < 3$) and the transport of negatively charged complex PbEDTA^{-2} was low. The removal percentages of lead from the soil for different times were presented in Fig. 10. After 48 h of treatment, the efficiency of lead removal were 13.13% and 20.5% for tests 1 and 2 respectively, while, the coefficient of electro-osmotic permeability (k_e) was less than $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Table 3). Subsequently, the transport mechanism of lead by electro-osmosis was minor [66], but by electro-migration was major. Its removal was therefore efficient.

Many researchers agree with this result [25,36,67] and have found that electro-migration is considered to be the dominant transport at high concentration of inorganic contaminant such as heavy metals, while [26] found that for a low heavy metal concentration, the electro-osmosis is the dominant transport.

In addition, the results show that the use of EDTA as anolyte was more effective than citric acid. After 168 h of treatment, the removal lead efficiency is 26.22% and 57% for tests 1 and 2 respectively. These results can be explained by the migration velocity of lead ions Pb^{+2} which was higher for test 2 (0.249 cm/h) than test 1 (0.2728 cm/h). In addition, lead/proton ion exchange mechanism $\text{Pb}^{+2}/\text{H}^+$ increased with reduction in soil pH. Heidmann et al., 2005 [65] published ratio of 1 and 1.3 at pH 5–6 and 4 respectively.

3.8. Economical evaluation

Electric energy consumption is an important factor for practical application of electrokinetic treatment. The estimation of the power consumption prior to an electrokinetic treatment is critical to evaluate the economic viability of the treatment. The energy consumption during the electrokinetic period was calculated using the following Eq. (18) [68] and presented in Table 4:

$$P = \int \frac{V}{V_s} Idt \quad (18)$$

where P , V , I , and V_s are the mean power consumption (kWh m^{-3}), applied voltage (V), currents (A), and the volume of soil (m^3), respectively.

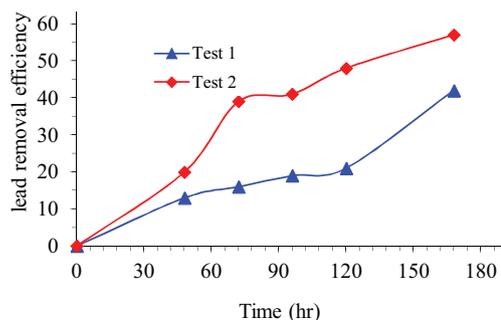


Fig. 10. lead removal efficiency versus time.

Table 4

The power consumption for the system.

	Lead removal efficiency	Energy consumption (kWh m ⁻³)	Energy expenditure (€/kWh m ⁻³) ^{EA}	Chemicals costs (€ m ⁻³)	Total costs (€ m ⁻³)
Test 1	42%	148	2.96	A Cit: 12 A Cit: 12	27
Test 2	57%	70.7	1.414	A Cit: 12 EDTA: 22.79	35.4

EA: considering the electricity fee in Algeria which is estimated approximately 0.02 € per kWh.

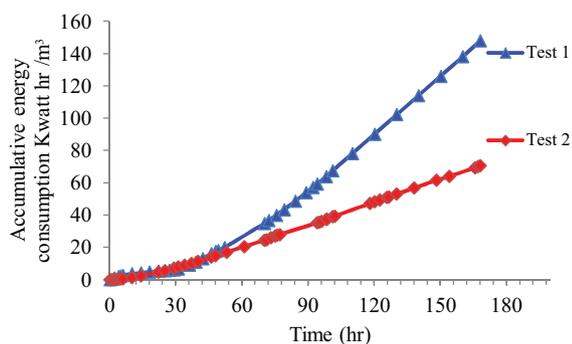
**Fig. 11.** Accumulative energy conception durig electrokinetic.

Fig. 11 shows the accumulated energy consumption during the electrokinetic treatment. The increase in treatment period results in an increase in both: the lead removal efficiency and the electric energy consumption. During the electrokinetic treatment, the accumulated electrical energy consumption increased very gradually until 54 h for tests 1 and 2, after which the consumption increased sharply for test 1. The energy consumption required to remove 1% soil lead decreased from 3.524 to 1.24 kWh/m³ for tests 1 and 2 respectively. The electric energy consumption until 168 hrs was 148 and 70.7 kWh/m³ for tests 1 and 2. Total costs of soil electrokinetic treatment are presented in Table 4. The results suggest that the choice of the chelating agents affected the charge of electrokinetic treatment. They also show that treatment effect during 96 h in test 2 was better than that of 168 h in test 1. It shows great economic superiorities to remedy soils contaminated by using EDTA as anodic reservoir using of citric acid.

4. Conclusion

Citric acid or EDTA was used as the conditioning agents in anodic reservoir, while citric acid was used as cathodic reservoir fluid for the electrokinetic treatment of soil.

This investigation shows the role of the solution of anodic reservoir in the variation of the soil pH and therefore its impact in the transport and mobilization of lead. The soil pH is the most important parameter during the electrokinetic treatment, because it controls the form and the mobility of lead in the soil. The statistical analysis of experimental data reveals that the reduction in soil pH during the electrokinetic treatment increases the lead removal efficiency.

The selection of citric acid as solution of anodic and cathodic reservoirs led to a serious accumulation of lead or its compounds near the cathodic zone of the soil.

The use of EDTA and citric acid as solution of anodic and cathode reservoir respectively, led to accumulation of the compounds of lead between normalized distances of 0.75–1 from the anode. However, the lead was completely removed up to 0.75 normalized distances from anode for the two tests.

The use of EDTA as anodic fluid was more effective than citric acid. The lead removal efficiency after 168 h reached 57% and 26.22% for EDTA and citric acid respectively. Thus, test 2 can save nearly 76.3% of energy and 72.85% of time to achieve the same electromigration effect.

The successive use of two chelating agents such as anode fluid (citric acid or EDTA) allowed the control of the evolution of soil pH, which limited the nature of the chemical species of lead in the soil and their mobilization.

Acknowledgements

One of us (O.A.A) wishes to thank all members of National School of Engineering Saint-Etienne for their support and assistance during the realization of this research work.

References

- [1] S. Amarate, D.E. Akretche, Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation lead contaminated soils, *Chemosphere* 60 (2005) 1376–1383.
- [2] A.Z. Al-Hamdan, K.R. Reddy, Geochemical assessment of metal transport in glacial till during electrokinetic remediation, *Environ. Monit. Assess.* 139 (2008) 137–149.
- [3] K.R. Reddy, S. Chinthamreddy, A.A. Hamdan, Synergistic effects of multiple metal contaminants on electrokinetic remediation of soils, *J. Environ. Cleanup Costs Technol.* 11 (2001) 85–109.
- [4] K.R. Reddy, R.E. Saichek, M. Kranti, A. Prasanth, Effect of soil moisture and heavy metal concentrations on electrokinetic remediation, *Indian Geotech. J.* 32 (2002) 258–288.
- [5] M. Niinae, Removal of lead from contaminate soils with chelating agents, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2377–2382.
- [6] J.T. Hamed, B. Ashish, Influence of current density and pH on electrokinetics, *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 279–294.
- [7] Yanling Wang, Yueshe Wang, B. Li, Non-equilibrium molecular dynamics simulation of electrokinetic effects on heterogeneous ionic transport in nano-channel, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 2807–2816.
- [8] M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, Electronic removal of 2,6-dichlorophenol and diuron from kaolinite and humic acid–clay system, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 505–512.
- [9] J. Virkutyte, M. Sillanpaa, P. Latostenmaa, Electrokinetic soil remediation critical overview, *Sci. Total Environ.* 289 (2002) 97–121.
- [10] M. Canton, P. Anschutz, V. Naudet, N. Molnar, A. Mouret, M. Franceschi, F. Naessens, D. Poirier, Impact of solid waste disposal on 4 nutrient dynamics in a sandy catchment, *J. Contam. Hydrol.* 116 (2010) 1–15.
- [11] C. Hubbard, L. West, K. Morris, B. Kulesa, D. Brookshaw, J. Liyod, S. Shaw, In search of experimental evidence for the biogeochemistry, *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 116 (2011) G04018.
- [12] A. Maineult, Y. Bernabe, P. Ackerer, Detection of advected, recating redox fronts from self-potential measurements, *J. Contam. Hydrol.* 86 (2006) 32–52.
- [13] A. Maineult, L. Jouniaux, Y. Bernabé, Influence of the mineralogical composition on the self-potential response to advection of KCl concentration fronts through sand, *Geophys. Res. Lett.* 33 (2006) 1–5.
- [14] Y.B. Acar, R.J. Gale, G.A. Putnam, A.N. Hamed, R.L. Wong, Electrochemical processing of soil: theory of pH gradient development by diffusion migration and migration and linear convection, *J. Environ. Sci. Health A* 25 (1990) 687–714.
- [15] M. Cherifi, S. Hazourli, S. Pontvianne, J.P. Leclerc, F. Lapique, Electrokinetic removal of aluminum from water potabilization treatment sludge, *Desalination* 281 (2011) 263.
- [16] A.N. Alshwabkeh, Y.B. Acar, Removal of contaminants from soils by electrokinetic: a theoretical treatise, *J. Environ. Sci. Health A* 27 (1992) 1835–1861.
- [17] A.T. Yeung, T.B. Scott, S. Gopinath, R.M. Menon, C. Hsu, Design, fabrication and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies, *Geotech. Test. J.* 20 (1997) 199–210.

- [18] A. Genc, E. Ulupinar, Transport of lead (Pb²⁺) ions through silty-clayey soils under acidic conditions, *Transp. Porous Media* 84 (2010) 699–709.
- [19] R. Azzam, W. Oey, The utilization of electrokinetics in geotechnical and environmental engineering, *Transp. Porous Media* 42 (2001) 293–314.
- [20] S. Pamukcu, J.K. Wittle, Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil, *Environ. Prog.* 11 (1992) 241–250.
- [21] R.F. Probst, R.E. Hicks, Removal of contaminants from soils by electric field, *Science* 260 (1993) 498–503.
- [22] C.D. Schackelford, D.E. Daniel, Diffusion in saturated soil in background, *J. Geotech. Eng.* 117 (1991) 467–484.
- [23] D.C. Guzman, J.T. Swartzbaugh, A.W. Weisman, The use of electrokinetics for hazardous waste site remediation, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 40 (1990) 1670–1676.
- [24] A.P. Shapiro, R.F. Probst, Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 283–291.
- [25] Y.B. Acar, A.N. Alshawabkeh, Principles of electrokinetic remediation, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2638–2647.
- [26] D.H. Gray, J.K. Mitchell, Fundamental aspects of electro-osmosis in soils, *J. Soil Mech. Found. Eng.* 93 (1967) 209–236.
- [27] T. Rodsand, Y.B. Acar, G. Breedveld, Electrokinetic extraction of lead from spiked Norwegian marine clay characterisation, containment, *Geotech. Spec. Publ.* 46 (1995) 1518–1534.
- [28] B.E. Reed, M.T. Berg, J.C. Thompson, J.H. Hatfield, Chemical conditioning of electrode reservoirs during electrokinetic soil flushing of Pb-contaminated silt loam, *J. Environ. Eng.* 121 (1995) 805–815.
- [29] S.K. Puppala, A.N. Alshawabkeh, Y.B. Acar, R.J. Gale, M. Bricka, Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil, *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 203–220.
- [30] A. Bonilla, P. Cuesta, R. Zubiaga, M. Saenz de Baranda, J. Igleas, Electrokinetic remediation of contaminated soils using acid and alkaline media: laboratory experiments with synthetic soil, *Land Contam. Reclam.* 8 (2000) 33–39.
- [31] H. Lee, J. Yang, A new method to control electrolyte pH by circulation system in electrokinetic soil remediation, *J. Hazard. Mater.* 77 (2000) 227–240.
- [32] D.M. Zhou, R. Zorn, K. Czarda, Electrochemical remediation of copper contaminated kaolinite by conditioning anolyte and catholyte pH simultaneously, *J. Environ. Sci.* 15 (2003) 396–400.
- [33] A.N. Zhou, D.M. Alshawabkeh, C.F. Deng, L. Cang, Y.B. Si, Electrokinetic removal of chromium and copper from contaminated soils by adding lactic acid in cathode chamber as an enhancing reagent, *J. Environ. Sci.* 16 (2004) 529–532.
- [34] A. Altin, M. Degirmenci, Lead(II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation, *Sci. Total Environ.* 337 (2005) 1–10.
- [35] C.C. Yang Gordan, Shuen-Long Lin, Removal of lead from a silt loam soil by electrokinetic remediation, *J. Hazard. Mater.* 58 (1998) 285–299.
- [36] J.S. Wong, R.E. Hicks, R.F. Probst, EDTA-enhanced electroremediation of metal-contaminated soils, *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 61–80.
- [37] H.E. Allen, P.H. Chen, Remediation of metal contaminated soil by EDTA incorporating electrochemical recovery of metal and EDTA, *Environ. Prog.* 12 (1993) 284–293.
- [38] K. Beddiar, T. Fen-Chong, A. Dupas, Y. Burthand, P. Dangla, Role of pH in electro-osmosis: experimental study on NaCl-water saturated kaolinite, *Transp. Porous Media* 61 (2005) 93–107.
- [39] J. Hamed, Y.B. Acar, R.J. Gale, Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics, *J. Geotech. Eng.* 117 (1991) 241.
- [40] C. Weng, Modeling Pb(II) adsorption onto sandy loam soil, *J. Colloid Interface Sci.* 272 (2004) 262–270.
- [41] N. Martinez-Villegas, N. Flores-Velez, O. Domingez, Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in Mexico, *Chemosphere* 57 (2004) 1537–1541.
- [42] Meng Xu, Hongjie Wang, Di Lei, Dan Qu, Yujia Zhai, Yili Wang, Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: adsorption behavior and mechanism, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 479–486.
- [43] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 11th ed., McGraw-Hill, New York, 1973.
- [44] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed., CRC Press, 1998 pp. 5-92–5-95.
- [45] D.G. Leaist, L. Hao, Tracer diffusion of some metal ions and metal-EDTA complexes in aqueous sodium chloride solutions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 133.
- [46] C. Peng, J.O. Almeida, A. Abou-Shady, Enhancement of ion migration in porous media by the use of varying electric fields Changsheng, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 591–597.
- [47] P. Sistas, G. Pourcelly, Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers, *J. Membr. Sci.* 123 (1997) 121.
- [48] Y. Tanaka, *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, 1st ed., Elsevier, Linacre house, Jordan Hill, Oxford UK, 2007.
- [49] C. Xuefeng, Modeling electrokinetically enhanced transport of multispecies in porous media under transient electrical field, *Theses and Dissertations.* (1997) Paper 490.
- [50] B.Y. Acar, N.A. Alshawabkeh, Theoretical and Experimental Modeling of Multi-Species Transport in Soils Under Electric Fields, (1997) September EPA/600/R-97/054, Electrokinetics, Inc., Baton Rouge.
- [51] C.H. Ramakrishna, M. Naik, J. Sumalatha, P.V. Sivapullaiah, Diffusion coefficient of ions in migration through soil liners, *Int. J. Phys. Sci.* 6 (2011) 7044–7054.
- [52] A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., 1963.
- [53] J.K. Mitchell, Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice, *Geotechnique* 41 (1993) 299–340.
- [54] R.L. Klarke, R. Lageman, S.H. Schawartzkopf, S.I. Smedley, Electrokinetic remediation of soils, sludge and groundwater, *Proc. Electrosynthesis Symposium*, Electrosynthesis Corp., Tampa, FL, USA, 1995.
- [55] J.H. Chang, Y.C. Liao, The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics, *J. Hazard. Mater.* B 129 (2006) 186–193.
- [56] Z. Dong, W. Huang, D. Xing, H. Zhang, Remediation of soil contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 399–408.
- [57] L.J. West, D. Stewart, Effect of zeta potential on soil electrokinesis, *Geoenvironment* 2000 2 (1995) 1535–1549.
- [58] L.M. Vane, Gwen Zang, Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta and electroosmotic permeability: implications for electrokinetic soil remediation processes, *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 1–22.
- [59] K. Popov, A. Kolosov, Y. Ermakov, V. Yachmenev, A. Yusipovich, N. Shabanova, B. Kogut, A. Frid, Enhancement of clay zeta potential by chelating agents, *Colloids Surf. A* 244 (2004) 25–29.
- [60] B. Nowack, L. Sigg, Adsorption of EDTA and Metal-EDTA complexes onto goethite, *J. Colloid Interface Sci.* 177 (1996) 106–121.
- [61] J.D. Rhoades, N.A. Manteghi, P.J. Shouse, W.J. Alves, Soil electrical conductivity and soil salinity: new formulations and calibrations, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53 (1989) 433–439.
- [62] H.I. Chang, B.H. Kang, Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination, *Eng. Geol.* 53 (1999) 139–150.
- [63] D. Li, T. Xue-Ying, W. Xin-Da, P. Chen, X. Ping, Effects of electrolyte characteristics on soil conductivity and current in electrokinetic remediation of lead-contaminated soil, *Sep. Purif. Technol.* 135 (2014) 14–21.
- [64] A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, M. Soyulak, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 283–291.
- [65] Iliona Heidmann, Iso chrisl, Christian Ieu, Ruben Kretzschmar, Competitive sorption of proton and metal cations onto kaolinite: experiment and modelling, *J. Colloid Interface Sci.* 282 (2005) 270–282.
- [66] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Analytical Chemistry: An Introduction*, 5th ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1990.
- [67] K. Do-Hyung, R. Byung-Gon, P. Sung-Woo, S. Chang-II, B. Kitae, Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 501.
- [68] K.R. Reddy, S. Chinthamreddy, Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils, *J. Environ. Eng.* 130 (2003) 442–455.