Modélisation multiéchelle de l'électro-osmose dans un milieu argileux avec effet de pH

S. Araujo de Lima [1,2], C. Moyne [1], M.A. Murad [2], D. Stemmelen [1]

[1] *LEMTA, UMR 7563 CNRS–INPL–UHP, 2 avenue de la Forêt de Haye, B.P 160, 54504 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

[2] *Laboratório Nacional de Computação Científica, Av. Getúlio Vargas 333, 25651-070 Petrópolis – RJ, Brasil*

Sidarta.Lima@ensem.inpl-nancy.fr, Christian.Moyne@ensem.inpl-nancy.fr, Murad@lncc.br, Didier.Stemmelen@ensem.inpl-nancy.fr

RÉSUMÉ. *Cette communication aborde la question de l'électro-osmose dans les milieux argileux, c'est-à-dire le transport de l'eau au travers de l'argile sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Pour expliquer et examiner l'influence des variations de pH qui accompagnent les mécanismes d'électro-osmose, nous avons réalisé une modélisation s'appuyant sur la méthode d'homogénéisation périodique qui permet d'effectuer le changement d'échelle, de celle microscopique, liée à la taille des particules d'argiles, à celle macroscopique du milieu argileux tout entier. On montre en particulier comment les variations de pH, dues à l'électrolyse de l'eau au contact des électrodes imposant le champ électrique extérieur, viennent modifier la charge électrique à la surface des feuillets d'argile entraînant alors une perturbation complète des paramètres contrôlant le transport électro-osmotique.*

ABSTRACT. *This communication deals with electro-osmosis in clayey materials that is to say the transport of water within the clay under the effect of an external electric field. To explain and to examine the influence of pH variations coming with electro-osmosis mechanisms, a modelling has been developed which uses the periodic homogenisation method to make the up-scaling from the microscopic scale (clay particle size) to the macroscopic one (whole clay sample). It is especially showed how the pH variations due to water electrolysis in contact with the electrodes setting up the electric field, modify the electric surface charge on the clay platelets and lead to a complete disturbance of the electro-osmotic transport parameters.*

MOTS-CLÉS : *électro-osmose, argile, kaolinite, pH, homogénéisation, charges de surface*

KEYWORDS: *electro-osmosis, clay, kaolinite, pH, homogenisation, surface charges*

1. Introduction

L'électro-osmose en milieu poreux est un mécanisme de transport d'eau résultant de l'application d'un champ électrique extérieur sur le matériau poreux dont la matrice solide porte une charge électrique de surface. Ce phénomène est utilisé en génie civil et géotechnique pour la consolidation électro-osmotique des sols (Casagrande, 1949) également pour empêcher les remontées capillaires dans les roches ou matériaux de construction, ou encore dans la dépollution des sols par électro-remédiation (Acar et al.,1993). Au phénomène d'électro-osmose sont souvent associées des variations du pH de la solution saturant le matériau poreux qui ont une forte influence sur l'ensemble des mécanismes de transport (Beddiar et al., 2005 ; Lemaire, 2004). Il est par conséquent primordial d'intégrer la dépendance avec le pH dans le cadre d'une modélisation des transferts électro-osmotiques en milieu poreux.

2. Modélisation de l'électro-osmose à quatre espèces ioniques

Rappelons que l'électro-osmose trouve son origine dans les phénomènes de double couche électrique à l'interface des parois solides électriquement chargées du milieu poreux (feuillets d'argile par exemple). Par souci de simplicité, on s'intéresse à l'écoulement électro-osmotique d'un fluide de viscosité μ_f entre deux plans chargés électriquement, avec une densité de charges σ, sous l'effet d'un champ électrique extérieur $\vec{E}$ appliqué parallèlement aux plans. L'écartement H entre les plans est constant et de l'ordre du micron (échelle microscopique) tandis que la distance parcourue par le fluide entre les plans peut être relativement grande (échelle macroscopique). Cette situation est assez représentative de l'électro-osmose dans une kaolinite (taille des particules de l'ordre du micron) pour laquelle il est légitime de négliger les effets de gonflement et également d'appliquer le modèle de Smoluchowski. Ce dernier consiste, puisque H est grand par rapport à l'épaisseur des doubles couches électriques, à remplacer la condition d'adhérence en paroi par un effet de glissement du fluide :

$$\vec{v}_g = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\mu_f}\zeta\,\vec{E} \qquad [1]$$

avec $\varepsilon\varepsilon_0$ la permittivité du fluide et ζ le potentiel zêta de l'interface.

Le fluide interstitiel est un électrolyte supposé incompressible et newtonien, constitué d'un mélange d'eau et de quatre espèces ioniques : Na^+, Cl^-, H^+ et OH^-. La présence des ions H^+ et OH^- se justifie par la réaction d'électrolyse qui a lieu aux électrodes et qui produit une acidification de l'électrolyte du côté de l'anode et une basification du côté de la cathode suivant les réactions :

à la cathode : $$H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^- \qquad [2]$$

à l'anode : $$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad [3]$$

A l'échelle macroscopique, l'écoulement du fluide entre les plaques chargées est régi par un problème de Stokes où p est la pression du fluide, $\vec{v}$ sa vitesse et $\vec{v}_g$ sa vitesse de glissement à la paroi (donnée par la relation [1]) :

$$\vec{\nabla} . \vec{v} = 0 \quad [4]$$

$$-\vec{\nabla} p + \mu_f \nabla^2 \vec{v} = 0 \quad [5]$$

$$\vec{v} = \vec{v}_g \qquad \text{sur les interfaces fluide-solide} \quad [6]$$

Le transport pour les quatre espèces ioniques en présence est décrit par des équations de Nernst-Planck :

$$\frac{\partial[Na^+]}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left([Na^+]\vec{v}\right) = \vec{\nabla}.\left(D_{Na^+}\left(\vec{\nabla}[Na^+] + \frac{F[Na^+]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right)\right) \quad [7]$$

$$\frac{\partial[Cl^-]}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left([Cl^-]\vec{v}\right) = \vec{\nabla}.\left(D_{Cl^-}\left(\vec{\nabla}[Cl^-] - \frac{F[Cl^-]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right)\right) \quad [8]$$

$$\frac{\partial[H^+]}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left([H^+]\vec{v}\right) = \vec{\nabla}.\left(D_{H^+}\left(\vec{\nabla}[H^+] + \frac{F[H^+]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right)\right) + \dot{m} \quad [9]$$

$$\frac{\partial[OH^-]}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left([OH^-]\vec{v}\right) = \vec{\nabla}.\left(D_{OH^-}\left(\vec{\nabla}[OH^-] - \frac{F[OH^-]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right)\right) + \dot{m} \quad [10]$$

Dans ces équations $[I]$ désigne la concentration molaire de l'espèce ionique I, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température, D_I le coefficient de diffusion de l'espèce I dans l'eau et ϕ le potentiel électrique tel que :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi \quad [11]$$

Par ailleurs, $\dot{m}$ est un terme source correspondant à la production d'ions H^+, respectivement OH^-, suite à la réaction d'hydrolyse de l'eau :

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \quad [12]$$

La constante d'équilibre de cette réaction nous donne une relation supplémentaire :

$$[H^+].[OH^-] = K_w = 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2 \quad [13]$$

Enfin, les concentrations molaires des différentes espèces sont liées par la relation suivante dans laquelle c désigne la concentration saline molaire de l'électrolyte :

$$c = [\mathrm{Na}^+] + [\mathrm{H}^+] = [\mathrm{Cl}^-] + [\mathrm{OH}^-] \qquad [14]$$

Les conditions aux limites sur les plans chargés pour le problème du transport des ions s'écrivent quant à elles :

$$-D_{\mathrm{Na}^+}\left(\vec{\nabla}[\mathrm{Na}^+] + \frac{F[\mathrm{Na}^+]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right).\vec{n}_{fs} = \frac{\partial\Gamma_{\mathrm{Na}^+}}{\partial t} + \frac{\partial\gamma_{\mathrm{Na}^+}}{\partial t} \qquad [15]$$

$$-D_{\mathrm{Cl}^-}\left(\vec{\nabla}[\mathrm{Cl}^-] - \frac{F[\mathrm{Cl}^-]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right).\vec{n}_{fs} = \frac{\partial\Gamma_{\mathrm{Cl}^-}}{\partial t} + \frac{\partial\gamma_{\mathrm{Cl}^-}}{\partial t} \qquad [16]$$

$$-D_{\mathrm{H}^+}\left(\vec{\nabla}[\mathrm{H}^+] + \frac{F[\mathrm{H}^+]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right).\vec{n}_{fs} = \frac{\partial\Gamma_{\mathrm{H}^+}}{\partial t} + \frac{\partial\gamma_{\mathrm{H}^+}}{\partial t} \qquad [17]$$

$$-D_{\mathrm{OH}^-}\left(\vec{\nabla}[\mathrm{OH}^-] - \frac{F[\mathrm{OH}^-]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right).\vec{n}_{fs} = \frac{\partial\Gamma_{\mathrm{OH}^-}}{\partial t} + \frac{\partial\gamma_{\mathrm{OH}^-}}{\partial t} \qquad [18]$$

Γ_{I} désigne la densité molaire surfacique d'ions I contenus en excès dans la double couche électrique au voisinage des parois solides et γ_{I} désigne la densité molaire surfacique d'ions I fixés (chimiquement ou adsorbés) sur la paroi solide. $\vec{n}_{fs}$ est le vecteur normal extérieur au plan chargé (dirigé du fluide vers le solide).

Les quantités d'ions retenus dans les doubles couches électriques se déduisent de la concentration saline c et du potentiel zêta :

$$\Gamma_{\mathrm{I}^\pm} = 2[\mathrm{I}^\pm]L_D\left[\exp\left(\mp\frac{F\zeta}{2RT}\right) - 1\right] \qquad [19]$$

où $L_D = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 RT/2F^2c}$ désigne la longueur de Debye de la double couche électrique.

En revanche, les quantités d'ions fixés sur les parois solides résultent de réactions chimiques ou d'adsorption qu'il est nécessaire de préciser. Sans vouloir entrer dans la complexité des réactions de surface ayant lieu sur les surfaces basales et les bords des feuillets de la kaolinite, nous considérons une unique réaction de protonation de la surface de l'argile en contact avec l'électrolyte :

$$(>\mathrm{S–OH})^{1/2-} + \mathrm{H}^+ \leftrightarrows (>\mathrm{S–OH_2})^{1/2} \qquad [20]$$

Dans la réaction précédente, le signe > indique la liaison avec la structure du feuillet d'argile et S désigne un atome métallique, généralement Si ou Al, en surface de la particule argileuse. La constante d'équilibre K relative à la réaction [20] s'écrit :

$$K = \frac{\{>\mathrm{S-OH}_2\}^{\frac{1}{2}+}}{\{>\mathrm{S-OH}\}^{\frac{1}{2}-}\left[\mathrm{H}^+\right]_0} \qquad [21]$$

où {} indique les densités surfaciques de sites en surface des particules et $\left[\mathrm{H}^+\right]_0$ la concentration molaire de H^+ dans l'électrolyte au contact de la surface.

Les relations [20] et [21] montrent clairement comment la charge locale du feuillet d'argile est susceptible de varier en fonction du pH de l'électrolyte au contact du feuillet. On peut notamment en déduire la densité de charges protonique σ_{H^+} :

$$\sigma_{\mathrm{H}^+} = F\,\gamma_{\mathrm{H}^+} = \frac{F}{2}\,\frac{K\left[\mathrm{H}^+\right]_0 - 1}{K\left[\mathrm{H}^+\right]_0 + 1}\,\gamma_{\max} \qquad [22]$$

où $\gamma_{\max}$ désigne la densité totale de sites disponibles pour la réaction [20] de protonation. Dans le calcul des doubles couches électriques, cette charge protonique doit être ajoutée à la charge intrinsèque σ_0 portée par les feuillets d'argile :

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\mathrm{H}^+} \qquad [23]$$

3. Réduction du modèle d'électro-osmose

Le problème à résoudre se décompose donc en un problème de Stokes pour lequel le champ de vitesse et de pression du fluide dépend des effets de double couche électrique par l'intermédiaire des conditions limites sur les plans chargés et d'un problème de transport pour les quatre espèces ioniques couplé au précédent problème principalement par les termes de vitesse. Nous réécrivons le problème relatif au transport des ions [7-10] de façon à ne conserver que 3 équations : l'une relative à la concentration en ions Na^+, l'une relative à la concentrations en H^+ et la dernière traduisant l'électro-neutralité de la solution ionique.

$$\frac{\partial\left[\mathrm{Na}^+\right]}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left(\left[\mathrm{Na}^+\right]\vec{v}\right) = \vec{\nabla}.\left(D_{\mathrm{Na}^+}\left(\vec{\nabla}\left[\mathrm{Na}^+\right] + \frac{F\left[\mathrm{Na}^+\right]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right)\right) \qquad [24]$$

$$\left(1 + \frac{K_w}{\left[\mathrm{H}^+\right]^2}\right)\left[\frac{\partial\left[\mathrm{H}^+\right]}{\partial t} + \vec{v}.\vec{\nabla}\left[\mathrm{H}^+\right]\right] = \vec{\nabla}.\left(\left(D_{\mathrm{H}^+} + \frac{K_w}{\left[\mathrm{H}^+\right]^2}D_{\mathrm{OH}^-}\right)\left(\vec{\nabla}\left[\mathrm{H}^+\right] + \frac{F\left[\mathrm{H}^+\right]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right)\right) \qquad [25]$$

$$\vec{\nabla}.\left[\left(D_{\mathrm{Na}^+}-D_{\mathrm{Cl}^-}\right)\vec{\nabla}\left[\mathrm{Na}^+\right]+\left(D_{\mathrm{H}^+}-D_{\mathrm{Cl}^-}+\frac{K_w}{\left[\mathrm{H}^+\right]^2}\left(D_{\mathrm{OH}^-}+D_{\mathrm{Cl}^-}\right)\right)\vec{\nabla}\left[\mathrm{H}^+\right]\right]$$
$$+\vec{\nabla}.\left[\left(\left(D_{\mathrm{Na}^+}+D_{\mathrm{Cl}^-}\right)\frac{F\left[\mathrm{Na}^+\right]}{RT}+\left(\left(D_{\mathrm{H}^+}+D_{\mathrm{Cl}^-}\right)+\frac{K_w}{\left[\mathrm{H}^+\right]^2}\left(D_{\mathrm{OH}^-}-D_{\mathrm{Cl}^-}\right)\right)\frac{F\left[\mathrm{H}^+\right]}{RT}\right)\vec{\nabla}\phi\right]=0 \quad [26]$$

REMARQUE. — Nous avons ainsi fait disparaître le terme $\dot{m}$ présent dans les équations [9] et [10] en ne retenant dans notre modélisation que l'équation [25] formée par leur différence. Quant à l'équation [26], elle est obtenue en faisant la différence entre les espèces cationiques et anioniques et elle représente la conservation du courant électrique au travers du milieu.

En supposant la réaction [20] comme unique réaction chimique à la surface des feuillets d'argile, les conditions aux limites associées au problème ci-dessus prennent la forme suivante ($\gamma_{\mathrm{Na}^+}=\gamma_{\mathrm{Cl}^+}=\gamma_{\mathrm{OH}^-}=0$; $\gamma_{\mathrm{H}^+}\neq 0$) :

$$-D_{\mathrm{Na}^+}\left[\vec{\nabla}\left[\mathrm{Na}^+\right]+\frac{F\left[\mathrm{Na}^+\right]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right].\vec{n}_{fs}=\frac{\partial\Gamma_{\mathrm{Na}^+}}{\partial t} \quad [27]$$

$$-\left(D_{\mathrm{H}^+}+\frac{K_w}{\left[\mathrm{H}^+\right]^2}D_{\mathrm{OH}^-}\right)\left[\vec{\nabla}\left[\mathrm{H}^+\right]+\frac{F\left[\mathrm{H}^+\right]}{RT}\vec{\nabla}\phi\right].\vec{n}_{fs}=\frac{\partial\Gamma_{\mathrm{H}^+}}{\partial t}-\frac{\partial\Gamma_{\mathrm{OH}^-}}{\partial t}+\frac{\partial\gamma_{\mathrm{H}^+}}{\partial t} \quad [28]$$

$$-\left[\left(D_{\mathrm{Na}^+}-D_{\mathrm{Cl}^-}\right)\vec{\nabla}\left[\mathrm{Na}^+\right]+\left(D_{\mathrm{H}^+}-D_{\mathrm{Cl}^-}+\frac{K_w}{\left[\mathrm{H}^+\right]^2}\left(D_{\mathrm{OH}^-}+D_{\mathrm{Cl}^-}\right)\right)\vec{\nabla}\left[\mathrm{H}^+\right]\right].\vec{n}_{fs}$$
$$-\left[\left(\left(D_{\mathrm{Na}^+}+D_{\mathrm{Cl}^-}\right)\frac{F\left[\mathrm{Na}^+\right]}{RT}+\left(\left(D_{\mathrm{H}^+}+D_{\mathrm{Cl}^-}\right)+\frac{K_w}{\left[\mathrm{H}^+\right]^2}\left(D_{\mathrm{OH}^-}-D_{\mathrm{Cl}^-}\right)\right)\frac{F\left[\mathrm{H}^+\right]}{RT}\right)\vec{\nabla}\phi\right].\vec{n}_{fs}=0 \quad [29]$$

4. Homogénéisation et simplification du problème

L'homogénéisation du problème dans le cas d'un écoulement entre plaques (Auriault et al., 1996 ; Moyne et al., 2002 ; Lemaire, 2004) conduit à moyenner les grandeurs suivant *y*, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire aux plaques, et à ne retenir que les variations macroscopiques suivant *x*, c'est-à-dire dans le sens de l'écoulement. Cette homogénéisation est rendue possible du fait que l'espacement *H* entre les plaques (de l'ordre du micron) est très petit devant la dimension macroscopique représentée par la longueur *L* des plaques (de l'ordre du cm) :

$$\varepsilon=\frac{H}{L}<<1 \quad [30]$$

La vitesse macroscopique moyenne $\langle v\rangle$ pour le problème de Stokes-Smoluchowski prend alors la forme suivante :

$$\langle v \rangle = -K_P \frac{dp}{dx} - K_E \frac{d\phi}{dx} \qquad \left(K_P = \frac{H^2}{12\mu_f} \text{ et } K_E = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\mu_f} \zeta \right) \qquad [31]$$

Les équations de transport des ions sont également homogénéisées. Pour ce faire, nous supposons que les termes convectifs ne sont pas trop élevés en comparaison des termes diffusifs ce qui correspond à un nombre de Péclet (*Pe*) d'ordre $O(1)$. Il faut en outre faire l'hypothèse (Auriault et al., 1996) que les constantes de Damkohler (*Da*) du problème, qui traduisent le rapport entre le flux d'ions adsorbés sur les parois solides (par réaction chimique ou par fixation dans les doubles couches électriques) au flux d'ions par diffusion, restent petites ($Da = O(\varepsilon)$).

5. Résultats

Afin d'illustrer le problème, nous donnons un premier résultat pour l'écoulement électro-osmotique entre deux plaques planes. La situation a été simplifiée car nous examinons uniquement le problème stationnaire et à pH constant. Dans ce cas, le système à résoudre, déduit du problème homogénéisé, s'écrit sous la forme d'un système différentiel portant sur les variables macroscopiques *p(x)*, $[\mathrm{Na}^+](x)$ et $\phi(x)$:

$$\frac{d}{dx}\left(K_P \frac{dp}{dx} + K_E \frac{d\phi}{dx} \right) = 0 \qquad [32]$$

$$\frac{d}{dx}\left[D_{\mathrm{Na}^+} \frac{d[\mathrm{Na}^+]}{dx} + K_P [\mathrm{Na}^+] \frac{dp}{dx} + \left(K_E + \frac{D_{\mathrm{Na}^+} F}{RT} \right) [\mathrm{Na}^+] \frac{d\phi}{dx} \right] = 0 \qquad [33]$$

$$\begin{aligned} &\frac{d}{dx}\left[(D_{\mathrm{Na}^+} - D_{\mathrm{Cl}^-}) \frac{d[\mathrm{Na}^+]}{dx} \right] + \frac{d}{dx}\left[(D_{\mathrm{Na}^+} + D_{\mathrm{Cl}^-})[\mathrm{Na}^+] \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right] \\ &+ \frac{d}{dx}\left[\left((D_{\mathrm{H}^+} + D_{\mathrm{Cl}^-})[\mathrm{H}^+] + (D_{\mathrm{OH}^-} - D_{\mathrm{Cl}^-}) \frac{K_w}{[\mathrm{H}^+]^2} \right) \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right] = 0 \end{aligned} \qquad [34]$$

Les dimensions et les conditions aux limites choisies pour la simulation sont précisées sur la figure 1.

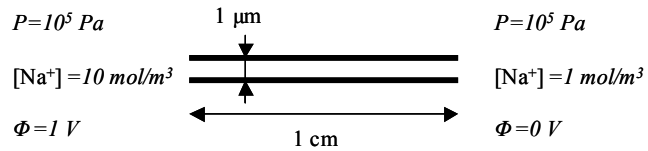

Figure 1. *Géométrie de calcul et conditions aux limites fixées*

Deux simulations numériques sont présentées pour lesquelles nous fixons des valeurs différentes du pH (4 et 7). La constante d'équilibre de la réaction de protonation [21] a été fixée à K=$10^{5,5}$ l/mol et la densité de charge électrique intrinsèque a été prise nulle ($\sigma_0 = 0$) de sorte que la charge électrique sur les plaques est égale uniquement à la charge protonique. Celle-ci change de signe pour pH=5,5. On montre (figure 2) que le passage de pH=7 à pH=4 modifie la répartition et le signe de la charge électrique à la surface des feuillets. L'allure des profils de concentration indique clairement le changement de sens du flux électro-osmotique lorsque l'on passe de pH=7 à pH=4. En outre, les gradients de concentration sont plus élevés à pH=7 qu'à pH=4. Cette observation s'explique aisément par le fait qu'à pH=7 la diffusion et l'électro-osmose agissent suivant la même direction tandis qu'à pH=4, les deux mécanismes jouent en sens opposés.

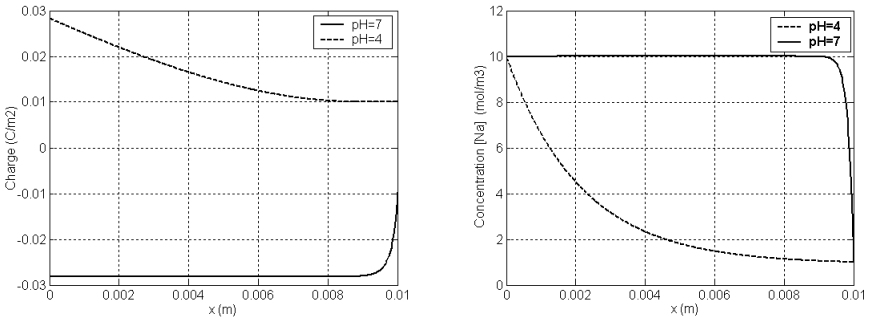

Figure 2. *Profil de densité surfacique de charge et profil de concentration.*

Bibliographie

Acar Y.B., Alshawabkeh A.N., « Principles of electrokinetic remediation », *Environ. Sci. Technol.,* 27, p. 2638-2647, 1993.

Auriault J.L., Lewandowska J., « Diffusion/adsorption/advection macrotransport in soils », *Eur. J. Mech., A/Solids,* 15,(4), p. 681-704, 1996.

Beddiar K., Fen-Chong T., Dupas A., Berthaud Y., Dangla P., « Role of pH in electro-osmosis: experimental study on NaCl–water saturated kaolinite ». *Transport in Porous Media*, 61, p. 93-107, 2005.

Casagrande L., « Electro-osmosis in soils », *Geotechnique,* 1, p. 159-177, 1949.

Lemaire T., Couplages électro-chimio-hydro-mécaniques dans les milieux argileux. Thèse INPL – Nancy, 241 p., 2004.

Moyne C., Murad M.A., « Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro homogenisation procedure ». *Int. J. Solids Struct*., 39, p. 6159-6190, 2002.