

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -
Tasdawit Akli Muḥend Ulḥağ - Tubirett -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أولحاج
- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

Département : Génie des procédés

Filière : Environnement

Mémoire de MASTER

Présenté par

BOUKAMOUM Lamia
CHALLAL Mellyssa

Thème :

*Investigation sur l'électroremédiation de
Sol pollué cas de Zinc et de Chrome*

Encadré par :

Professeur. Mr LOUNICI H

Année Universitaire : 2023/2024

Dédicace

*À mes parents bien-aimés, dont le soutien infaillible a illuminé
chaque étape de mon parcours académique,
à mes chères snurs, pour leur amour et leur encouragement
constant, et à toute ma famille, dont les sacrifices et l'affection
ont été ma source de motivation.*

*À tous les enseignants, pour leur sagesse et leur dévouement, et
à mes camarades étudiants, pour leur camaraderie et leurs défis
stimulants.*

Je dédie ce mémoire à chacun d'entre vous.

*Enfin, à toutes les âmes bienveillantes qui, de près ou de loin,
ont contribué à la réalisation de ce travail : votre aide précieuse
et votre inspiration sont gravées dans chaque
page de ce mémoire.*

Lamia

Dédicace

*je dédie ce modeste travail aux deux lumières qui ont illuminé
ma vie.*

*À ma mère, la plus tendre et aimante, pour sa douceur et son
affection inébranlables.*

*À mon père, qui m'a toujours encouragé et qui m'a enseigné le
sens de la vie.*

Je dédie également ce travail à :

*Mes chers frères
toute ma famille*

Mellyssa

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Département des Sciences et Sciences Appliquées de l'Université de Bouira. Nous souhaitons tout d'abord exprimer notre profonde gratitude à Dieu, qui nous a donné la force et la détermination nécessaires pour mener à bien ce modeste projet.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre encadrant, M. LOUNICI Hakim, Directeur de ce mémoire, pour son accompagnement constant et ses précieux conseils tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous adressons également notre gratitude aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail. Nous exprimons notre reconnaissance à tous nos enseignants qui nous ont soutenus tout au long de notre cursus, témoignant ainsi de notre respect et de notre gratitude.

Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail

Sommaire

Partie I. Synthèse Bibliographique

1	Chapitre I : pollution du sol	5
1.1	Définition du sol	5
1.2	Caractéristiques générales des phases du sol	6
1.2.1	La phase solide du sol.....	6
1.2.2	La phase gazeuse du sol.....	6
1.2.3	La phase liquide du sol	7
1.3	Pollution des sols	7
1.3.1	Les polluants présents dans le sol.....	7
1.3.2	Polluant minéraux.....	8
1.3.3	Polluants organiques	8
1.3.4	Polluant métalliques et non métalliques.....	8
1.3.5	Autres types des polluants.....	9
1.4	Les effets de la pollution de sol	9
1.4.1	Agricole	9
1.4.2	Industriel	9
1.4.3	Urbain	9
1.4.4	Écologique	9
2	Chapitre II. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)	12
2.1	Les métaux lourds.....	12
2.2	Les propriétés communes des métaux	13
2.3	Les origines des métaux lourds dans les sols	14
2.3.1	Sources naturelles de contamination.....	14
2.3.2	Sources anthropiques de contamination.....	15
2.3.3	Les contaminations diffuses	15
2.3.4	Les contaminations ponctuelles.....	15
2.4	Formes et localisations des métaux lourds dans les sols.....	16
2.5	Facteurs modifiant la mobilité des métaux lourds.....	17
2.6	Impact des Métaux Lourds.....	18

2.7	Métaux lourds - sol	19
2.8	Étude de Cas de Métaux Lourds Spécifiques	20
2.8.1	Zinc	20
2.8.1.1	Le zinc dans le sol	20
2.8.1.2	L'origine de Zinc	20
2.8.2	Toxicité	21
2.8.3	Chrome	21
2.8.3.1	Le Chrome dans le sol	21
2.8.3.2	L'origine de Chrome	22
2.8.3.3	Toxicité.....	22
2.9	Les terrains contaminés par des métaux lourds.....	23
3	Chapitre III. Décontamination par électrochimie (électrocinétique) des sols contaminés par des métaux toxiques	25
3.1	Les techniques de réhabilitation des sols pollués par des métaux toxiques	25
3.2	Décontamination électrocinétique des sols pollués Par des métaux toxiques.....	27
3.2.1	Concept scientifique	27
3.3	Facteurs influençant le traitement électrocinétique	30
3.3.1	Effet du pH.....	30
3.3.2	La texture de sol	30
3.3.3	Les électrodes	31
3.3.4	Intensité de courant électrique.....	31
3.3.5	Temps de traitement	32
3.3.6	Effet de l'électrolyte	32
3.4	Objectif général, objectifs spécifiques	33
3.4.1	Objectif général	33
3.4.2	Objectifs spécifiques.....	33
Partie expérimentale		
Chapitre I : matériels et méthodes.....		36
1.1	Méthode expérimentale.....	36
1.2	Matériels et produits chimiques et le montage expérimental	36

1.2.1	Matériels	36
1.2.2	Montage expérimental	40
1.2.3	Produits et réactifs chimiques.....	40
1.3	Procédure expérimentale	41
1.3.1	Préparation du sol	41
1.3.2	préparation de la solution Electrolyte	42
1.3.3	Préparation des solutions polluantes.....	42
1.4	Préparation et conditions expérimentales.....	43
Chapitre I : Résultats et Discussion.....		45
2.1	Résultats et Discussions	Error! Bookmark not defined.
2.2	Interprétations.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.1	Effet de la charge des polluants sur l'électroremédiation des sols.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.2	Effet de la concentration de NaCl dans le compartiment électrolyte.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.3	Effet de la tension Appliquée.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.4	Electroremédiation simultanés des deux polluants Zn et Cr.....	58
Conclusion.....		60
Références bibliographiques.....		61

Listes des figures

Partie théorique

Chapitre 01

Figure 1-1:Structure d'un sol.....	5
------------------------------------	---

Chapitre 02

Figure 2-1:Des métaux.....	12
Figure 2-2:Origine et distribution des éléments traces (Robert et Juste, 1997).	14

Figure 2-3:zinc	20
Figure 2-4:chrome	21

Chapitre 03

Figure 3-1 : Les techniques in situ pour la réhabilitation environnementale des sols	26
Figure 3-2: Réacteur électrocinétique pour la décontamination des sols pollués par les métaux lourds	29

Partie expérimentale

Chapitre 01

Figure 1-1 : Réacteur.....	37
Figure 1-2 : .Générateur de Courant Continu.....	37
Figure 1-3 :électrodes en graphite.....	38
Figure 1-4 : Filtre en Fibre de Verre (Whatman N°93).....	38
Figure 1-5 :L'étuve.....	39
Figure 1-6 : Une balance précise.....	39
Figure 1-7 : une pipette graduée	39
Figure 1-8 : un bécher.....	39
Figure 1-10 : montage d'un reacteur.....	40
Figure 1-11 :Préparation du sol.....	41
Figure 1-14 : Préparation des échantillons de sol.....	43
Figure 1-15 : le montage de l'expérience.....	44

Chapitre 02

Figure 2-1 : Evolution des teneurs en Cr $2+$ dans le compartiments électrolyte a	48
Figure 2-2 : Evolution des pH des compartiments électrolytes en cours du processus d'électroremédiation de métal du Chrome , Conditions opératoires NaCl = 1g/L, V 30 Volt	49
Figure 2-3 : Evolution des teneurs en Zinc dans le compartiments électrolyte a différentes charges de zinc	50
Figure 2-4 : Evolution des pH des compartiments electrolytes en cours du processus	51
Figure 2-5 : Évolutions des teneurs en Cr dans le compartiment électrolytique à différentes	53
Figure 2-6 : Évolutions des teneurs en Zn dans le compartiment électrolytique à différentes	53
Figure 2-7 : Evolutions temporelles des pH des électrolyse au niveau des anodes et Cathodes dans les compartiments électrolyte et a différentes teneurs en NaCl cas du Zinc et du Chrome	55
Figure 2-8 : effet de la tension appliquée sur la cinétique de migration des ions Cr dans le	56
Figure 2-9 : Evolutions temporelles des pH des électrolyse au niveau des anodes et Cathodes dans le compartiment électrolyte et a différentes tensions appliquees , Cas du Chrome.....	57

Figure 2-10 : Evolution d'électroremédiation des deux polluants presents simultanément dans le sol.....	58
Figure 2-11 : Evolutions temporelles des pH des électrolyse au niveau des anodes et Cathodes dans le compartiment électrolyte Cas du Chrome et Zinc en simultané.....	59

Listes des tableaux

Partie théorique

Tableau 2-1 : Propriétés chimiques du chrome selon Futura Sciences (Tiré de FUTURA SCIENCES).....	22
---	----

Partie expérimental

Tableau 1-1 :Tableau des produits et des reactifs chimiques	41
Tableau 2-1:Résultats de l'étude expérimentale du Zinc.....	46
Tableau 2-2:Résultats de l'étude expérimentale du Zinc.....	47

Résumé

Ce mémoire explore l'électrorémediation des sols contaminés par les métaux lourds. La partie bibliographique est divisée en trois chapitres. Le premier chapitre traite des généralités sur le sol, compris sa formation, ses propriétés physiques, chimiques et biologiques, et son rôle dans les écosystèmes. Le deuxième chapitre examine la pollution des sols par les métaux lourds, en abordant leurs sources, leur comportement dans le sol et leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Le troisième chapitre se concentre sur l'électrorémediation, une méthode de décontamination utilisant un champ électrique pour mobiliser et extraire les contaminants.

La partie pratique comprend deux chapitres. Le premier détaille le matériel utilisé et les méthodes employées dans l'expérimentation. Cela inclut la description des sols testés, les équipements comme les électrodes et les sources d'alimentation, ainsi que les protocoles expérimentaux pour mesurer les concentrations de métaux lourds avant et après le traitement. Le second chapitre présente les résultats de l'expérience, montrant une réduction significative des métaux lourds dans les sols traités. Les résultats sont discutés en termes d'efficacité de l'électrorémediation, avec des recommandations pour optimiser cette technique pour des applications à grande échelle. En somme, ce mémoire offre une compréhension approfondie des défis posés par la pollution des sols et évalue l'électrorémediation comme une solution prometteuse pour la décontamination durable des sols pollués par les métaux lourds.

Abstract

This thesis explores the electroremediation of soils contaminated by heavy metals. The bibliographic section is divided into three chapters. The first chapter covers the general aspects of soil, including its formation, physical, chemical, and biological properties, and its role in ecosystems. The second chapter examines soil pollution by heavy metals, addressing their sources, behavior in the soil, and harmful effects on the environment and human health. The third chapter focuses on electroremediation, a decontamination method using an electric field to mobilize and extract contaminants.

The practical section consists of two chapters. The first details the materials used and the methods employed in the experiment. This includes a description of the tested soils, equipment such as electrodes and power sources, and experimental protocols for measuring heavy metal concentrations before and after treatment. The second chapter presents the experimental results, showing a significant reduction in heavy metal concentrations in the treated soils. The results are discussed in terms of the effectiveness of electroremediation, with recommendations for optimizing this technique for large-scale applications.

In summary, this thesis provides an in-depth understanding of the challenges posed by soil pollution and evaluates electroremediation as a promising solution for the sustainable decontamination of soils polluted by heavy metals.

تستكشف هذه الرسالة العلمية عملية المعالجة الكهربائية للتربة الملوثة بالمعادن الثقيلة. تنقسم الجزء الببليوغرافي إلى ثلاثة فصول. يغطي الفصل الأول الجوانب العامة للتربة، بما في ذلك تكوينها وخصائصها الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية ودورها في النظم البيئية. يناقش الفصل الثاني تلوث التربة بالمعادن الثقيلة، حيث يتناول مصادرها وسلوكها في التربة وآثارها الضارة على البيئة وصحة الإنسان. يركز الفصل الثالث على المعالجة الكهربائية، وهي طريقة لإزالة التلوث باستخدام حقل كهربائي لتحريك واستخراج الملوثات.

يتكون الجزء العملي من فصلين. يتناول الفصل الأول المواد المستخدمة والطرق المطبقة في التجربة، بما في ذلك وصف التربة المختبرة، والمعدات مثل الأقطاب الكهربائية ومصادر الطاقة، والبروتوكولات التجريبية لقياس تركيزات المعادن الثقيلة قبل وبعد المعالجة. يقدم الفصل الثاني نتائج التجربة، موضحاً انخفاضاً كبيراً في تركيزات المعادن الثقيلة في التربة المعالجة. تتم مناقشة النتائج من حيث فعالية المعالجة الكهربائية، مع تقديم توصيات لتحسين هذه التقنية لتطبيقات واسعة النطاق.

باختصار، تقدم هذه الرسالة فهماً عميقاً للتحديات التي تفرضها تلوث التربة وتقييم المعالجة الكهربائية كحل واعد لإزالة التلوث بشكل مستدام من التربة الملوثة بالمعادن الثقيلة.

INTRODUCTION GENERALE

La présence de métaux lourds dans les sols a suscité une inquiétude croissante en raison de la menace potentielle pour la sécurité alimentaire et de ses conséquences néfastes sur la santé humaine et animale. Les sols et l'environnement sont contaminés par les métaux lourds provenant de sources naturelles et humaines. On attribue des matériaux parentaux géologiques aux intrants naturels de métaux lourds présents dans les sols. Au cours des dernières décennies, les sources anthropiques de métaux lourds ont évolué de manière plus complexe, incluant les mines métallifères et la fonte, l'industrie chimique, la combustion des carburants fossiles, l'incinération des déchets, les activités agricoles et les dépôts atmosphériques. Les métaux lourds ne se dégradent pas naturellement et peuvent s'accumuler dans les organismes vivants, ce qui peut entraîner différentes maladies et affections [1]. On sait que certains métaux peuvent être toxiques pour la vie, comme l'antimoine, le chrome, le cuivre, le plomb, le manganèse, le mercure, le cadmium, etc., ils sont très toxiques pour les êtres humains et les écosystèmes. [2]

Le zinc (Zn) et le Cr²⁺, parmi les éléments métalliques évoqués, jouent un rôle essentiel dans la croissance des plantes. Toutefois, une surabondance de ces métaux dans le sol, fréquemment due à l'emploi de pesticides et à différentes activités industrielles, peut avoir des conséquences néfastes sur les écosystèmes et la santé des individus. Si ces métaux ont la capacité de stimuler la croissance des plantes, leur présence en grande quantité perturbe l'équilibre naturel du sol et constitue un danger pour les ressources en eau. La surveillance et la gestion des niveaux de zinc et de Cr²⁺ dans l'environnement sont donc indispensables pour minimiser les dangers pour la santé et préserver la biodiversité et l'équilibre écologique.

Pour remédier à la contamination des sols, les méthodes traditionnelles de dépollution sont souvent coûteuses et peu écologiques. Cependant, une alternative prometteuse émerge avec l'électro-remédiation. Contrairement aux approches conventionnelles, cette technique utilise l'électricité pour éliminer les contaminants du sol. En appliquant une tension électrique contrôlée, elle encourage la migration des ions métalliques hors du sol vers une électrode, réduisant ainsi leur concentration et leur toxicité. Comparée aux méthodes classiques, l'électro-remédiation présente l'avantage d'être plus économique et respectueuse de l'environnement. En exploitant cette méthode novatrice, nous avons la capacité de contribuer efficacement à la dépollution des sols tout en préservant la santé des écosystèmes et la qualité de l'eau. [3]. Cette étude vise à évaluer la possibilité d'utiliser l'électro-remédiation pour éliminer le zinc et le chrome du sol. À cet effet, nous avons examiné l'impact de divers paramètres tels que la tension

appliquée, le pH et la granulométrie sur l'efficacité de cette méthode. Des expériences ont été menées sur un sol contaminé par ces métaux afin de mieux comprendre les implications pratiques de cette technique pour la dépollution des sols affectés. Dans le cadre de cette étude, nous avons mené une série d'expérimentations sur des sols contaminés afin d'optimiser le traitement électrocinétique. Différentes conditions expérimentales ont été testées, notamment en termes de granulométrie, de teneur en humidité, et de concentrations en polluants métalliques

Notre travail comprend deux parties :

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique divisée en trois chapitres. Le premier concernant une étude générale sur le sol et la pollution des sols et le deuxième chapitre comprend des généralités sur les ETM à savoir : les caractéristiques, les propriétés physico-chimiques, l'origine, toxicité. Le troisième chapitre donne une formation théorique concernant le principe et le fonctionnement de la technique d'électroremédiation. La seconde partie regroupe matériel et méthodes suivi par un chapitre des résultats et discussion.

Partie I

Synthèse

Bibliographique

Chapitre I

Pollution du sol



Chapitre I : pollution du sol

1.1 Définition du sol

En général, le sol est constitué par la décomposition de la roche mère située en dessous, appelée sous-sol. La pédologie est une discipline qui examine les divers types de sols qui découlent de ce processus, en distinguant la couche arable du sol sous-jacent. L'agriculture met l'accent sur la surface cultivable, qui est riche en substances organiques. Les éléments minéraux et l'eau nécessaires à la croissance des plantes sont également fournis par l'horizon inférieur, entre la couche arable et la roche mère (Fig 1). Ces deux perspectives sont étudiées par l'agronomie à travers l'analyse du profil cultural [4][5].

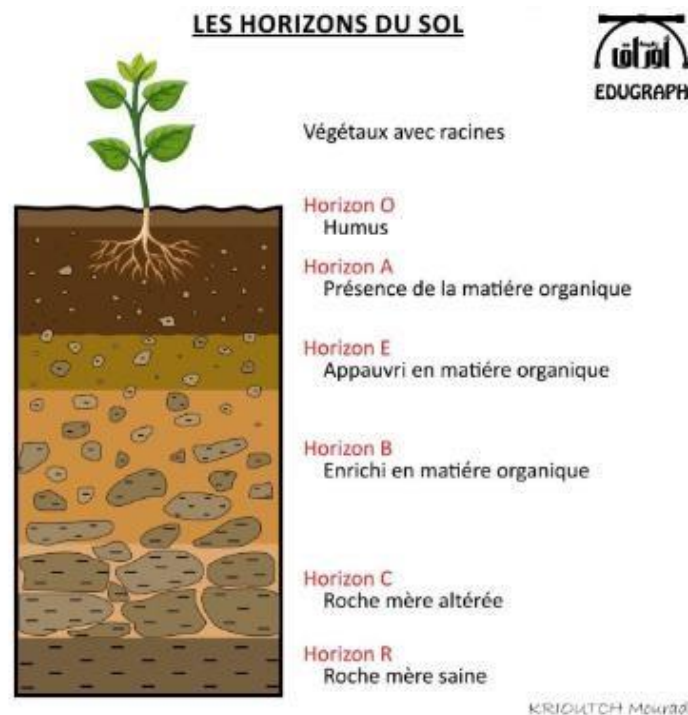


Figure 1-1: Structure d'un sol.

1.2 Caractéristiques générales des phases du sol

Trois phases distinctes constituent le sol : la phase solide, la phase liquide et la phase gazeuse. La répartition relative de ces différentes phases varie en fonction, notamment, du degré d'humidité du sol et des contraintes mécaniques auxquelles il est soumis

1.2.1 *La phase solide du sol*

Elle est composée de différentes proportions de minéraux et de matières organiques. Les organismes vivants du sol pourraient être assimilés à la phase solide, car ils ne sont ni gazeux ni liquides [6]. Deux fractions sont identifiées dans le sol :

- En règle générale, les minéraux représentent entre 91 et 99 % du sol. La structure minérale varie en fonction de la nature de la roche-mère. La composition des minéraux peut varier considérablement, avec des granulométries variées [7] :
 - Sable (d'un diamètre de 2000 à 10 μm).
 - Limon (taille de 10 à 2 μm).
 - Argile de granulométrie inférieure à 2 μm .

La composition d'un sol est la répartition des minéraux par catégorie de grosseur, peu importe leur nature et leur composition. On classe les sols en fonction de leur proportion relative de particules argileuses, limoneuses et sableuses. [8]

- Plus de 80 % de la fraction organique d'un sol est composée de matière organique morte (résidus de plantes et d'animaux en état de dégradation naturelle) .[9]. Des organismes vivants sont également présents : des bactéries, y compris de nombreux actinomycètes, des champignons et une microfaune composée de protozoaires, nématodes, insectes et vers de terre [10].

1.2.2 *La phase gazeuse du sol*

On désigne couramment la phase gazeuse du sol sous le nom d'atmosphère du sol. Il est souvent composé de la même manière que l'air, mais il peut être très fluctuant dans l'espace et dans le temps. Elle est principalement influencée par deux éléments : la proximité de l'atmosphère, c'est-à-dire la profondeur du sol, et l'activité biologique [11]

1.2.3 *La phase liquide du sol*

La solution liquide présente dans le sol n'est pas de l'eau pure, mais plutôt une solution dont la composition est complexe et très fluctuante. Elle est connue sous le nom de solution du sol. Elle renferme une multitude de composés dissous organiques et, qu'ils soient ionisés ou non. En général, il est difficile de décrire et d'étudier la solution du sol en raison de sa grande diversité spatiale et temporelle. [12]

1.3 Pollution des sols :

Différentes publications ont donné des définitions différentes de la contamination des sols et de la pollution du sol. Selon la définition récente, la contamination du sol est définie comme le sol dont la composition chimique diffère de la normale, mais qui n'a pas d'impact néfaste sur les organismes [13]. La pollution survient lorsque l'activité humaine entraîne une augmentation des concentrations naturelles d'un élément ou d'une substance, ce qui a un impact négatif significatif sur l'environnement et ses composants. Selon les auteurs, les sols ne sont pas considérés comme pollués à partir d'une plante, d'un animal ou de la santé humaine, à moins qu'il y ait une concentration de seuil qui commence à perturber les processus biologiques [14]

L'accumulation sur le sol de substances non biodégradables telles que les métaux lourds et ETM [15] peut entraîner la pollution du sol, même si leur vitesse de biodégradabilité dépasse le taux d'accumulation. Il est possible que ces substances soient stockées sur le sol ou que les eaux de ruissellement les évacuent vers les cours d'eau environnants ou vers la nappe phréatique, ou qu'elles s'évaporent vers l'atmosphère. Certains terrains sont fréquemment employés comme lieu de stockage des déchets ménagers et industriels. L'excès de lessivage des engrais et des effluents d'élevage épandus dans de nombreuses régions cultivées entraîne une augmentation significative de la concentration en nitrate et autres minéraux dans les nappes phréatiques.

Finalement, la pollution est un enjeu majeur, elle constitue un danger pour les écosystèmes et les chaînes alimentaires. [16]

1.3.1 *Les polluants présents dans le sol*

Toute substance naturelle ou anthropique qui s'accumule dans le sol et perturbe l'équilibre naturel de ce dernier à la suite d'une intervention humaine est considérée comme polluante.

De nombreuses substances qui pénètrent dans le sol peuvent présenter un danger pour les microorganismes, les plantes, les animaux et également les êtres humains. [17]

1.3.2 *Polluant minéraux :*

Cette pollution du sol est causée par l'accumulation d'un ensemble d'éléments ou de composés, définis par rapport à [18] :

- Les récoltes contaminées ou l'ingestion de poussières peuvent avoir un impact sur la santé humaine ou animale, ce qui peut entraîner un dépassement des doses maximales autorisées.
- Des cas fréquents de phytotoxicité dans les zones les plus contaminées, tels que sur des sols industriels et/ou connexes.
- L'émergence d'impacts néfastes sur divers organismes vivants, en particulier sur la microflore et la faune du sol. On peut évaluer ces effets à court et moyen terme (toxicité aiguë ou chronique) ou à long terme (génotoxicité, mutagénèse, cancérogenèse).
- Des échanges vers les environnements environnants : les eaux superficielles et profondes (risques écotoxiques), ainsi que l'air (ingestion de particules contaminées) qui ont un impact sur la qualité de l'air

1.3.3 *Polluants organiques :*

Les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les huiles minérales, les polychlorodibenzo-dioxines (PCDD) et polychlorodibenzo-furanes (PCDF), les composés organiques volatils (COV), les hydrocarbures halogénés volatils sont fréquemment présents dans les sols [19].

1.3.4 *Polluant métalliques et non métalliques :*

Les minéraux métalliques et non métalliques les plus couramment présents sont : le plomb, le cadmium, le mercure, le nickel, le chrome, le cuivre, le sélénium. L'arsenic, le zinc, le molybdène, le cobalt, le bore et l'hélium. [20]

De nombreux micropolluants sont des oligo-éléments présents dans les plantes (B, Co, Cu, Mo, Ni et Zn) et les animaux (As, Cu, Co, F, Mo, Ni, Se, Zn). Dans l'absolu, ces éléments sont aussi appelés « d'éléments potentiellement toxiques », c'est-à-dire sans référence explicite à la cible pour laquelle ils sont toxiques

1.3.5 *Autres types des polluants :*

Les acides, les bases, les substances chimiques utilisées dans le domaine militaire, les esters phtaliques, les explosifs, les munitions non explosives, les éléments radioactifs. [21]

1.4 . Les effets de la pollution de sol

1.4.1 *Agricole :*

- Diminution de la fertilité des sols.
- Diminution de la fixation de l'azote.
- Une meilleure érodabilité.
- Augmenter la diminution du sol et des composés nutritifs.
- L'accumulation de limon dans les nappes.
- La productivité des cultures diminue.
- Une inégalité entre la faune et la flore du sol

1.4.2 *Industriel :*

- Substances dangereuses qui pénètrent dans l'eau souterraine.
- Inégalité écologique.
- Les émissions de gaz toxiques.
- Émission de rayons radioactifs entraînant des conséquences néfastes sur la santé.
- Une augmentation de la salubrité.
- Une végétation diminuée.

1.4.3 *Urbain :*

- Le blocage des drains.
- Submersion des régions.
- Les enjeux de la santé publique.
- La contamination des eaux de consommation.
- Une odeur et une libération de gaz foil.
- Les difficultés de gérer les déchets

1.4.4 *Écologique :*

- Le sol devient insuffisant pour la culture des aliments.

- Lorsque le sol contaminé est employé pour la production alimentaire, il est courant que la terre ait des rendements plus faibles.
- Il est possible que cela entraîne une érosion accrue en raison d'un manque de plantes sur le sol.
- Les substances polluantes vont altérer la structure du sol et les diverses espèces de micro-organismes qui y résident. De cette manière, la pollution des sols a la capacité de transformer des écosystèmes entiers.



Chapitre II :
Généralités sur les éléments traces
Métalliques (ETM)



Chapitre II. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)

2.1 Les métaux lourds :

Il existe de nombreuses définitions des métaux lourds qui varient en fonction du contexte dans lequel on se trouve et de l'objectif de l'étude à mener. Sur le plan scientifique et technique, les métaux lourds peuvent aussi être définis comme :

- Tout métal dont la densité dépasse 1.
- Tout métal dont le numéro atomique est élevé, généralement supérieur à celui du sodium (Z=11).
- Tout métal susceptible de causer des dommages aux systèmes biologiques. [22].

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

Métaux

Semi-conducteurs

Non-métaux

Gaz nobles

Lanthanides et actinides

Li : Solide à 25°C, sous 1 bar

He : Gaz à 25°C, sous 1 bar

Br : Liquide à 25°C, sous 1 bar

Tc : Obtenu par synthèse

I																		VIII						
1	H																	2	He					
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uu	Uu	Uu												

Série des Lanthanides

57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Série des Actinides

89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No
----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	----	-----	----	-----	----

Figure 2-1: Des métaux

Il existe certains chercheurs qui utilisent des définitions plus précises. Par exemple, le géologue identifiera comme métal lourd tout métal qui réagit avec la pyrimidine [23].

Les métaux lourds indésirables les plus couramment recherchés dans le traitement des déchets liquides sont : As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn.

Les métaux lourds qui sont généralement liés aux concepts de pollution et de toxicité dans les sciences environnementales sont : As, Cd ; Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn.

Enfin, dans le domaine industriel en général, on qualifie de métal lourd tout métal ayant une densité supérieure à 1, un numéro atomique élevé et engendrant un risque pour l'environnement et/ou pour l'environnement.

Lorsqu'on aborde la problématique des métaux lourds, il est crucial de se rappeler que ces éléments existent sous diverses formes chimiques dans notre environnement quotidien. En effet, outre les formes minérales simples telles que le Pb^{2+} , les métaux lourds peuvent également se présenter sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (comme le plomb tétraéthyle présent dans les essences), sous forme de complexes (par exemple, le salicylate de plomb), ou encore sous forme de chélates (comme le complexe de plomb EDTA). Même en quantités minimales, toutes ces formes doivent être prises en compte lors de l'étude des métaux lourds, indépendamment des transformations qu'elles subissent dans l'environnement, ce qui rend ce sujet particulièrement complexe. L'étude de ces différentes formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue sous le nom de « spéciation des métaux lourds ». [24]

2.2 Les propriétés communes des métaux

- Forme cristalline à température ambiante, sauf le mercure qui est liquide.
- Couleur argentée.
- Ductilité, résistance.
- La formation de cations et de liaisons ioniques est favorisée par des électrons de conduction peu liés.
- Une conductivité thermique et électrique élevée, voire excellente.

Certains métaux jouent un rôle essentiel dans la nutrition en très faible quantité : il s'agit des oligo-éléments. À une dose trop faible, ils entraînent des déficits dans le corps, mais ils deviennent toxiques à une dose élevée. [25]

2.3 Les origines des métaux lourds dans les sols

Les sols peuvent contenir une quantité de métaux d'origine naturelle ou anthropique, c'est-à-dire provenant des activités humaines. Dans les deux cas, l'apport de métaux se fait par des voies distinctes.

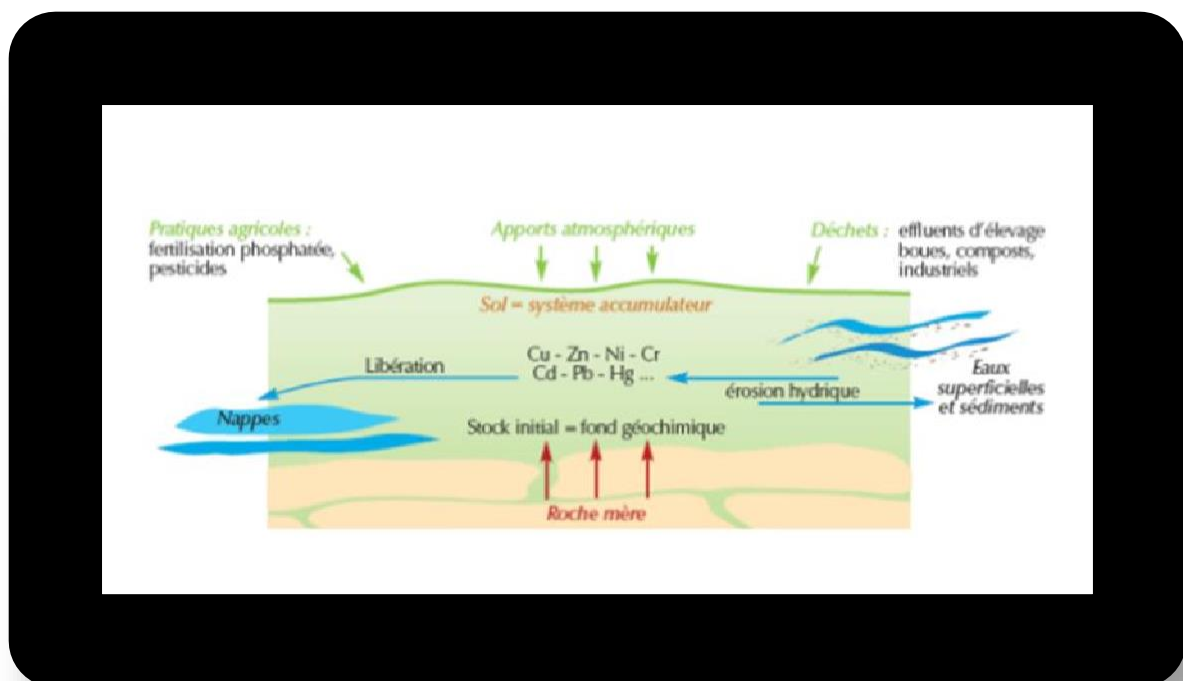


Figure 2-2: Origine et distribution des éléments traces (Robert et Juste, 1997).

2.3.1 Sources naturelles de contamination :

Les sols contiennent des métaux naturels issus de l'altération de la roche-mère. L'effritement et l'érosion de celle-ci entraînent la formation des sols.

Ces processus géochimiques liés à d'autres phénomènes, notamment biologiques, sont appelés (Cr, V, Zn) plutôt que pour d'autres (Co, Mo, Pb, Se) dont la présence dans le sol peut être plus

fortement liée au cycle biogéochimique. [26] . Il arrive parfois que les sols ainsi formés soient très riches en métaux, au point que cette contamination naturelle pose un problème écologique.

On peut identifier d'autres sources de contamination naturelle des sols par les métaux, mais leur apport est relativement faible par rapport à l'apport géologique¹⁰. Prenons exemple [27] :

- Le rôle des sols dans le cycle biogéochimique des plantes. Ces plantes absorbent des métaux dans le sol ou par l'air, puis les réintroduisent à la surface (feuilles mortes, décomposition des végétaux...).
- L'accumulation de métaux provenant d'un autre horizon dans un horizon du sol est un processus d'illuviation.
- Contribution par l'écoulement du sol et l'érosion en surface.
- Émissions atmosphériques lointains : volcans (émissions d'As, Hg, Ni, Zn), incendies de forêt (émissions de Zn), embruns marins (émissions de Hg, Na), poussières et aérosols transportés par les vents.

2.3.2 *Sources anthropiques de contamination :*

L'impact de l'activité humaine sur la pollution des sols est beaucoup plus court, de l'ordre de la décennie. Il existe deux catégories de contamination [28] :

2.3.2.1 *Les contaminations diffuses :*

Avec une concentration limitée de polluants provenant de sources non stationnaires ou de grande étendue, ou bien d'un grand nombre de sources. Dans cette situation, la pollution se produit par voie atmosphérique en raison de la poussière et des aérosols provenant de l'industrie, des chauffages domestiques, des automobiles, etc. Elle se dépose sur les sols, les végétaux et les eaux de surface sous forme de précipitations sèches (transportées par les vents, sédimentées) ou humides (pluie, neige, grêle), ou par interception de particules en suspension (brouillards). On discutera alors du sol contaminé.

2.3.2.2 *Les contaminations ponctuelles :*

Les zones localisées peuvent être affectées par un grand nombre de polluants fortement concentrés. Il s'agit généralement d'une usine ou d'une mine, dans ce cas, on préférera parler de site pollué ; cependant, il peut également s'agir d'apports agricoles bien définis : engrais (principalement phosphatés, riches en cadmium), boues de station d'épuration (contenant la plupart des métaux toxiques), traitements phytosanitaires (pesticides et autres), lisiers de

porcs (chargés en zinc), compost, sulfate de cuivre (« la bouillie bordelaise » utilisée dans les vignes), etc.

2.4 Formes et localisations des métaux lourds dans les sols :

Dans les sols, les éléments traces métalliques (ETM) se distribuent entre la phase solide et la phase liquide qui composent ces sols. En général, la quantité présente dans la solution du sol ne représente qu'un faible pourcentage de la totalité du polluant, avec des concentrations de l'ordre de 10^{-1} M à 10^{-4} M. Par conséquent, les métaux se concentrent principalement dans la fraction solide du sol, où ils se répartissent dans diverses fractions organiques et minérales [29].

- a. **Les argiles :** La phase argileuse contient une part significative des ETM du sol : ils sont présents dans les réseaux silicatés sous une forme très limitée, ou encore adsorbés à la périphérie des argiles.
- b. **Les carbonates de calcium :** Les carbonates de calcium jouent un rôle essentiel dans la fixation des éléments-traces dans les sols calcaires, que ce soit par adsorption, par précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de CaCO_3 .
- c. **Les oxydes :** La plupart des sols sont constitués d'oxydes de fer et de manganèse, qui sont la phase optimale de rétention de nombreux métaux.
- d. **La matière organique :** Elle joue un rôle essentiel dans la rétention des ETM, qu'ils soient échangeables (donc assez facilement mobilisables) ou dans l'état de complexes dans lesquels ils sont plus solidement fixés
- e. **Des précipités :** Les micropolluants métalliques peuvent précipiter dans les sols en fonction des conditions présentes, formant ainsi des composés chimiques peu ou pas solubles, tels que des sulfures, des phosphates, des hydroxydes ou des sels organiques.
- f. **Bilan :** La nature des matériaux auxquels les éléments traces métalliques (ETM) sont associés dans les boues résiduelles a une influence majeure sur leur comportement dans le sol. En effet, les métaux peuvent rester intégrés dans les matériaux constitutifs des boues, ce qui les maintient fortement liés même longtemps après leur épandage sur les sols agricoles. Cela réduit les possibilités de transfert entre les différentes composantes du sol, entre le sol et les organismes vivants, ainsi qu'entre le sol et la nappe phréatique.

2.5 Facteurs modifiant la mobilité des métaux lourds :

Les métaux lourds peuvent se trouver sous forme d'ions libres ou être liés à des particules du sol. Leur toxicité pour les organismes vivants se manifeste principalement sous forme libre, rendant ces métaux disponibles pour l'absorption par les organismes. En raison de leur charge positive, les cations métalliques peuvent interagir avec des particules organiques ou minérales chargées négativement dans le sol. L'équilibre entre les formes libres et fixées des ions dépend de leur biodisponibilité, directement liée à leur toxicité potentielle. Divers facteurs influencent cette biodisponibilité, notamment la capacité d'échange cationique (CEC), le pH du sol, le potentiel redox (Eh), la quantité de phosphates disponibles, le contenu en matière organique et les activités biologiques présentes dans le sol [30].

Les facteurs et les conditions environnementales qui influencent la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métalliques (ETM) dans les sols sont nombreux, notamment :

1. **PH du sol :** La mobilité des éléments traces métalliques (ETM) est fortement influencée par les variations du pH du sol, qu'elles soient naturelles ou anthropiques. La solubilisation et la mobilisation des ETM sont favorisées par un pH plus bas, tandis qu'un pH plus élevé les immobilise. Toutefois, certains ETM tels que le bore ont un comportement différent, et la mobilité de l'arsenic, du molybdène ou du sélénium peut augmenter dans des conditions de pH plus alcalines [31].
2. **Potentiel de réduction de l'oxydation :** Le niveau d'oxygénation du sol, influencé par les pratiques agricoles et les conditions environnementales, impacte la mobilité des éléments traces métalliques (ETM). Les conditions anaérobies favorisent la mobilité de certains ETM sous leur forme réduite, comme le manganèse et le fer, tandis que les conditions aérobies restreignent leur mobilité [31].
3. **Apport de matière organique :** peut entraîner une immobilisation temporaire des ETM dans le sol, mais leur minéralisation ultérieure peut les rendre à nouveau solubles [32].
4. **La capacité d'échange ionique :** La fraction argileuse joue un rôle essentiel dans la rétention des métaux lourds dans le sol, et elle est fortement influencée par d'autres phases minérales telles que les oxydes de fer, d'aluminium, de manganèse, ainsi que les phosphates et les carbonates. La charge électronégative de ces minéraux leur permet de former des liaisons réversibles avec les cations métalliques, ce qui les rend échangeables. Cet échange encourage la fixation des métaux lourds dans le sol. À

l'inverse, la matière organique a un rôle moins important dans cette fixation métallique[31].

La mobilité des ETM dans le sol est déterminée par une interaction complexe entre ces facteurs, ce qui met en évidence l'importance de comprendre les interactions entre les différents éléments du sol et les conditions environnementales afin de gérer de manière efficace les risques liés à la contamination par les ETM.

2.6 Impact des Métaux Lourds :

Les métaux lourds accumulés dans les sols, l'eau ou l'air représentent une menace sérieuse. Leur capacité à être assimilés dans la chaîne alimentaire pose un risque pour les écosystèmes et la santé des organismes vivants, avec des implications potentiellement désastreuses sur les plans social, environnemental et économique. Des niveaux élevés de métaux lourds peuvent réduire la densité, la diversité et l'activité de la microflore et de la microfaune du sol.

Toutefois, on peut parler de la réduction de la diversité de la microflore et de la microfaune. En effet, nous verrons que des écotypes végétaux apparaissent surtout sur des sites métallifères.

Cette diminution de la qualité de l'aération du sol entraîne une minéralisation plus lente de la matière organique. À long terme, l'écosystème du sol perd de son fonctionnement et sa fertilité aussi. La nutrition et le métabolisme des plantes sont perturbés. Certains genres végétaux ne peuvent pas être tolérés, ce qui modifie la composition des communautés végétales.

Le contact avec la peau, l'inhalation de poussières toxiques et l'ingestion d'eau et d'aliments pollués peuvent contaminer les animaux. Les métaux se dispersent et représentent un risque pour la faune sauvage, le bétail et l'homme, qui est à la pointe de la chaîne alimentaire. Le pâturage, les cultures fourragères ou destinées à l'alimentation humaine sont proscrits dans certaines zones très contaminées. Les animaux peuvent être contaminés par le contact avec la peau, l'inhalation de poussières toxiques et l'ingestion d'eau et d'aliments pollués. La dispersion des métaux constitue un danger pour la faune sauvage, le bétail et l'homme, qui se trouve à la pointe de la chaîne alimentaire. Certaines zones très contaminées interdisent le pâturage, les cultures fourragères ou destinées à l'alimentation humaine. [32]

2.7 Métaux lourds - sol :

Le sol fonctionne comme un réservoir qui peut retenir et limiter la diffusion des substances telles que les métaux lourds, en les adsorbant aux particules du sol et aux racines des plantes. Cependant, le sol est également dynamique et réactif, capable de transformer chimiquement ces substances, y compris les métaux lourds, grâce à l'activité des organismes vivants. Dans le cadre du cycle naturel, cela se traduit par la décomposition continue de la biomasse morte, dont les composants se mélangent aux éléments humiques et aux minéraux argileux. Ainsi, les sols ne se limitent pas à être des sites de dépôt pour les métaux lourds ; ils sont également des sources potentielles de ces substances, pouvant être transformées en nouvelle biomasse.

En dernier lieu, les sols représentent un milieu par lequel les substances comme les métaux lourds peuvent s'écouler. Ces substances peuvent ne pas être adsorbées ou l'être très faiblement, et être transportées avec l'eau de percolation vers les couches plus profondes du sol ou même vers les eaux souterraines. En résumé, le sol constitue une voie significative par laquelle les métaux lourds peuvent être libérés.

- Un lieu où les matières se déplacent ou se fixent grâce à leurs propriétés colloïdales (matières organiques - argiles).
- Une "usine" qui métamorphose les éléments en employant des réactions chimiques et des micro-organismes compétents.
- Les racines des plantes fournissent des nutriments aux êtres vivants (animaux et végétaux).
- Un agent qui décompose les substances qu'il ne parvient pas à fixer [33].

2.8 Étude de Cas de Métaux Lourds Spécifiques :

2.8.1 Zinc :



Figure 2-3:zinc

2.8.1.1 Le zinc dans le sol

Le zinc est un métal de couleur bleuâtre, dont le symbole est Zn. Il s'agit d'un oligoélément crucial pour le développement de la vie. La concentration moyenne de Zn dans la croûte terrestre est estimée entre 70 et 132 mg/kg. Le sol contient des oxydes de fer hydratés et de l'aluminium (14 à 38 % du Zn total) ainsi que des argiles (24 à 63 %). Dans différents secteurs industriels, le Zinc est utilisé en raison de ses caractéristiques anticorrosives, notamment dans la galvanisation, le laiton, les alliages, les produits de seconde main et comme revêtement pour diverses structures (bateaux, bâtiments...). On l'emploie aussi dans les semi-conducteurs et les piles (Zn). Dans l'agriculture, tels que des pesticides, des fongicides ou des engrais. Il est aussi employé dans différents secteurs comme la pharmacie, le papier ou la conservation du bois et des peaux. [34].

2.8.1.2 L'origine de Zinc

Le Zinc est employé en raison de ses propriétés anticorrosives dans divers domaines industriels tels que la galvanisation, le laiton, les alliages, les produits de deuxième main et comme revêtement pour différentes structures (bateaux, bâtiments...). Elle est également utilisée dans le domaine des semi-conducteurs et des piles (Zn). Dans le domaine agricole, comme pesticide, fongicide ou engrais. Il est également utilisé dans divers domaines tels que la pharmacie, l'industrie du papier ou la préservation du bois et des peaux.

2.8.2 Toxicité :

Le zinc en excès peut entraîner une toxicité. Dans le sol, il peut augmenter l'acidité des eaux et favoriser la bioaccumulation du zinc dans la flore et la faune marines. Chez l'homme, une toxicité aiguë se manifeste à des concentrations très élevées, entraînant des symptômes tels que nausées, vomissements, rigidité musculaire et irritation des muqueuses. De plus, à des niveaux élevés (>1 mg/l), il peut causer des douleurs abdominales, des irritations cutanées, une anémie, des dommages au pancréas et perturber le métabolisme des protéines [35].

2.8.3 Chrome



Figure 2-4:chrome

2.8.3.1 Le Chrome dans le sol

Le chrome est un métal très résistant, d'un gris acier-argenté, qui se classe au 21^e rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance. On le retrouve entre 100 et 200 mg/kg dans la croûte terrestre sous la forme de dérivés. Le chrome joue un rôle crucial dans la vie des organismes. Il y a différents degrés d'oxydation du chrome : Cr^{3+} ; CrO_4^{2-} ; $CrOH^{2+}$; $Cr(OH)_3$; etc. Selon la composition du sol, le Cr se présente sous deux formes : Cr (III) et Cr (VI). Dans les sols et les sédiments, le Cr (VI) est principalement converti en Cr (III) (dans des conditions anaérobies et à pH bas).

Symbole	Cr
Z*	24
M	51.9961
Densité	7.15
Point de fusion	1907°C
Point d'ébullition	2671°C

Tableau 2-1 : Propriétés chimiques du chrome selon Futura Sciences (Tiré de FUTURA SCIENCES)

2.8.3.2 L'origine de Chrome

Le chrome est un métal industriel principalement fabriqué en chauffant le minerai brut avec du silicium ou de l'aluminium.

On le cultive principalement pour la production d'acier et d'autres alliages, le traitement de surface, les pigments et le traitement du cuir, du bois et de l'eau. Aussi utilisé dans les engrais et les peintures. Dans le domaine de la sidérurgie et de la transformation des métaux ferreux, on peut obtenir des matériaux de construction tels que le verre ou le ciment, des agents de blanchiment, des bandes magnétiques, ainsi que des rejets provenant des combustibles fossiles, qui renferment des traces de ce métal (à faible concentration). [36]

2.8.3.3 Toxicité

Le chrome métal présente une inertie biologique et ne présente aucun effet toxique chez l'homme. La toxicité des composés trivalents (Cr III) n'est pas établie. Ces composés sont les plus résistants et ne sont absorbés que de manière limitée. La forme couramment utilisée du chrome est le chrome trivalent.

Les effets toxiques liés au chrome sont causés par les composés hexavalents du chrome. La plupart des intoxications aiguës ou chroniques sont causées par eux [37]. Les composés du chrome (CaCr_4 , NaCr_4) ont des effets cytotoxiques qui modifient les mécanismes de défense des poumons [38]. Le deuxième allergène après le nickel est le chrome hexavalent.

2.9 Les terrains contaminés par des métaux lourds :

Les métaux se trouvent dans les sols de diverses manières. Ils peuvent être présents sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique, permettant leur absorption par les plantes, ou sous forme de complexes liés à des molécules organiques. Ils peuvent également être incorporés dans des phases cristallines ou adsorbés directement sur des particules d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. De plus, les métaux peuvent être conservés dans les résidus d'organismes vivants qui les avaient accumulés.

La composition minéralogique du sol, son acidité, son niveau d'oxydation, sa texture, son humidité, la présence de composés complexant dissous et l'activité biologique influencent de manière dynamique la forme sous laquelle les métaux se trouvent dans le sol. Ces facteurs peuvent favoriser la solubilisation et la mobilité des métaux, ou inversement, leur immobilisation par précipitation ou adsorption. [39].

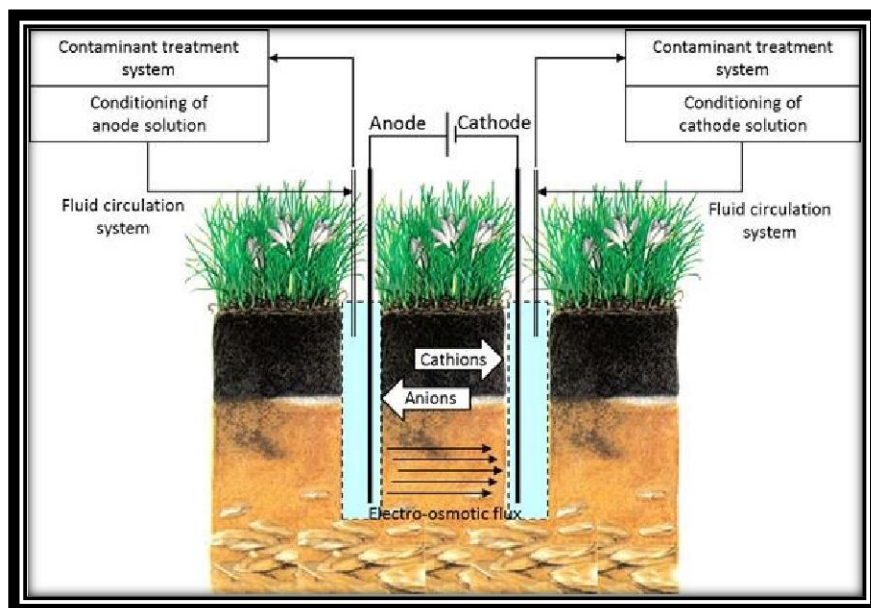
Les métaux lourds, provenant de diverses sources, peuvent finalement atteindre la surface du sol, leur devenir étant influencé par les caractéristiques chimiques et physiques des sols, notamment leur spéciation. Ces métaux sont principalement introduits dans les sols par des activités humaines telles que le stockage de déchets industriels et urbains (issues de mines et fonderies de métaux non ferreux, décharges publiques), l'agriculture (utilisation de compost urbain, de déjections animales ou de boues de station d'épuration), et les pollutions atmosphériques (émissions issues de la combustion de combustibles fossiles, d'essence au plomb, de poussières issues des industries métallurgiques, ainsi que de l'incinération des ordures ménagères). [40].

Chapitre III :

Décontamination par

électrochimie (électrocinétique)

des sols contaminés par des métaux toxiques



Chapitre III. Décontamination par électrochimie (électrocinétique) des sols contaminés par des métaux toxiques

3.1 Les techniques de réhabilitation des sols pollués par des métaux toxiques

L'augmentation des terrains contaminés par des métaux toxiques a conduit au développement de diverses technologies de réhabilitation des sols, adaptées à la localisation de la contamination et aux objectifs de réhabilitation visés. Il est crucial de choisir la méthode de traitement en tenant compte d'un ensemble de critères. Le principe essentiel est de nettoyer la zone contaminée sans générer de nouvelles formes de contamination, sans transférer la pollution vers un autre site ou un autre environnement (eau et air), tout en respectant les principes du développement durable. Ainsi, on distingue principalement trois types de décontamination :

- Décontamination in situ (in-situ)
- Décontamination sur site (on-situ)
- Décontamination hors site.(ex-situ)

Le traitement in situ est une méthode qui se déroule sur place sans nécessiter d'excavation ou de démantèlement des infrastructures souterraines. Les injections visent à déclencher des réactions physico-chimiques dans le sol pour dégrader, déplacer ou stabiliser les contaminants. Bien que relativement plus économique, cette méthode demande plus de temps pour le traitement. En revanche, la réhabilitation on-site implique le traitement des sols sur place, évitant ainsi les coûts de transport vers des centres de traitement externes. Cette approche économise du temps, de l'argent et de l'énergie, mais elle peut ne pas être applicable à tous les types de sols.

D'autre part, la méthode ex situ est une approche traditionnelle où les sols contaminés sont retirés du site, traités dans des installations spécialisées comme les centres de traitement et d'enfouissement autorisés, puis éventuellement réintégrés sur le site une fois décontaminés. Bien que plus coûteuse, cette méthode permet une réhabilitation plus rapide.

Les métaux lourds, en raison de leurs propriétés physico-chimiques, sont parmi les contaminants les plus problématiques lors des processus de traitement des sols. Les technologies actuelles, telles que l'extraction thermique, la bioremédiation, la solidification/stabilisation, la vitrification et l'oxydation chimique, sont utilisées pour traiter les sols contaminés par des métaux toxiques. Les approches biologiques, comme l'utilisation de

bactéries produisant de l'électricité par oxydation de matières organiques, sont également explorées [41].

L'objectif de toutes ces techniques est de minimiser l'impact de la contamination en utilisant des méthodes biologiques, chimiques, physiques, électriques ou thermiques. Le choix de la méthode appropriée dépend des propriétés physico-chimiques des sols, de la nature de la contamination, ainsi que de facteurs tels que le pH, la texture du sol, la concentration des contaminants, les infrastructures sur le site, ainsi que le temps et le budget disponibles pour le traitement. Chaque approche présente ses avantages et ses inconvénients [42].

Les méthodes de décontamination in situ les plus couramment utilisées aux États-Unis ont été répertoriées par l'EPA (Environmental Protection Agency) et leurs limitations sont présentées dans le tableau 3-1.

Facteur d'évaluation	Technologie			
	Électrocinétique	Phytoremédiation	Lavage/lessivage	Solidification/Stabilisation
Statut	-Appliquer en Europe - Licencié aux U.S.	-Échelle Pilote	- Échelle commercial	- Échelle commercial
Métaux cibles	Large gamme	Large gamme	Limité	Large gamme
Limites	-State-of-the-art	-State-of-the-art - Longue durée de traitement -Faible concentration en contaminant	-Risque de contamination de l'aquifère	- Manque d'information sur les sols traités à long terme
Paramètre de site	-Homogénéité -Humidité	- Profondeur de la contamination -Concentration en contaminant	- Porosité du sol - La profondeur des écoulements des eaux souterraines	-La présence des débris dans le sol -Profondeur de la contamination.

Figure 3-1 : Les techniques in situ pour la réhabilitation environnementale des sols contaminés par des métaux toxiques

Excavation : Les sols contaminés sous les constructions et la détérioration des infrastructures souterraines sont des problèmes. Ce n'est pas une technique de traitement, il s'agit simplement de déplacer la contamination d'un terrain contaminé vers un lieu de stockage

La phyto-remédiation : Il n'est pas efficace avec des concentrations élevées de métaux et la décontamination ne se produit que sur la surface et ne pénètre pas dans le profondne fonctionne pas avec des concentrations élevées de métaux et la décontamination ne se produit que sur la surface et ne pénètre pas en profondeur.

Lavage du sol : L'utilisation d'agents de lavage tels que les acides inorganiques (HCl, HNO₃), les surfactants et les agents chélateurs (EDTA, EDDS) est recommandée. Le niveau élevé d'acidité de ces substances chimiques peut affecter la fertilité du sol, sa structure et la qualité environnementale des eaux minérales.

Solidification/Stabilisation : L'accumulation de débris dans le sol, l'emploi de substances chimiques dans l'environnement et le manque d'informations sur l'intégrité des sols à long terme sont des éléments qui ont une influence.

Ainsi, pour cette étude, nous proposons d'opter pour la méthode électrocinétique (procédé in-situ) qui semble plus appropriée pour la réhabilitation environnementale des sols contaminés par les métaux toxiques, sans risquer l'environnement ni avoir besoin d'interrompre les activités sur le site par démolition ou démantèlement des équipements nécessaires.

3.2 Décontamination électrocinétique des sols pollués Par des métaux toxiques

3.2.1 *Concept scientifique* :

Au cours des deux dernières décennies, la technique de traitement électrocinétique, également appelée électro-décontamination ou électro-migration, a été développée et pourrait offrir une perspective prometteuse pour la dépollution des sols et des sédiments..

Le principe fondamental de l'électrocinétique implique l'utilisation d'un champ électrique entre deux ou plusieurs électrodes placées dans une matrice de sol pour faire circuler les substances chimiques et ioniques. Sous l'effet du courant électrique, divers phénomènes se produisent tels que l'électroosmose, l'électro-migration, l'électrophorèse, l'électrolyse de l'eau, etc., permettant ainsi de déplacer les contaminants vers les électrodes de charge opposée.

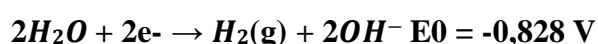
Ensuite, on éliminera les contaminants accumulés au niveau des électrodes en utilisant différentes méthodes, telles que le pompage des eaux de proximité. La méthode électrocinétique est essentielle pour éliminer les polluants inorganiques par électromigration et électroosmose. Toutefois, l'électromigration et l'électro-osmose sont fondés sur l'électrolyse de l'eau de l'eau. [43]

Le courant électrique appliqué électrolyse les électrodes, l'anode et la cathode. En utilisant l'électrocinétique pour décontaminer les sols, une réaction électrochimique se produit à l'électrode positive (anode). Cette réaction produit la libération d'ions H^+ et d'oxygène gazeux :

$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \quad E^0 = -1,229V$$

La migration électrique des ions H^+ vers la cathode entraîne l'apparition d'un front acide, provoquant la désorption et la dissolution des métaux toxiques adsorbés à la surface des particules du sol. Une fois solubilisés, ces métaux toxiques chargés positivement se déplacent également vers la cathode (électrode négative) par migration électrique. [44].

Une autre réaction de réduction de l'eau se produit simultanément à la cathode. La baisse provoque la création d'ions OH^- et d'hydrogène gazeux [43] :



Lorsque les ions OH^- entrent en contact avec les métaux toxiques solubilisés par le front acide, ces derniers précipitent sous forme de sels d'hydroxyde, les fixant à nouveau dans le sol. Ce phénomène est appelé « effet de focalisation » (« focusing effect ») [44]. Pour résoudre ce problème et restreindre le front basique, on peut utiliser une cellule à trois compartiments (compartiment anodique, compartiment cathodique et compartiment de sols). Les électrodes anodiques et cathodiques sont directement immergées dans leurs compartiments respectifs situés aux extrémités. L'électrolyte (anolyte et/ou catholyte) et le sol sont séparés par un papier filtre en fibre de verre (Whatman N°42), ce qui permet de retenir les particules de sol et de délimiter les compartiments anodique et cathodique, comme illustré dans la figure III.1.

Une fois le traitement terminé, les métaux seront prélevés par pompage directement dans la chambre cathodique sous forme de précipités. Une partie des métaux sera également éliminée grâce à la réduction cathodique.

La présence d'électrolytes est essentielle pour assurer l'efficacité du traitement électrocinétique. Généralement, des acides tels que l'acide citrique ou des agents chélateurs comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) sont utilisés pour accroître la solubilité des métaux. L'EDTA a montré des résultats positifs dans le domaine de la remédiation électrocinétique. Cependant, son faible taux de biodégradabilité le rend inactif dans le sol. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser de l'eau comme électrolyte [45] .

Pour assurer une décontamination efficace des sols contaminés par des métaux toxiques, il est essentiel de comprendre les interactions entre divers mécanismes et phénomènes physico-chimiques :

- Le transport des contaminants sous forme ionique vers les électrodes, appelé électromigration.
- Le mouvement des particules de sol chargées électriquement vers les électrodes, appelé électrophorèse.
- L'électro-osmose, qui est le passage de l'eau à travers les pores du sol sous l'effet d'un champ électrique.

Le transport des contaminants vers les électrodes est le phénomène le plus crucial pour réussir la décontamination électrocinétique des sols contaminés par des métaux toxiques. Plusieurs facteurs influencent ce transport, notamment le pH, la température, la nature du sol, la porosité du sol, et l'intensité du courant appliqué. Dans cette étude, nous avons mené diverses expériences pour comprendre l'impact de chaque paramètre sur l'efficacité du traitement.

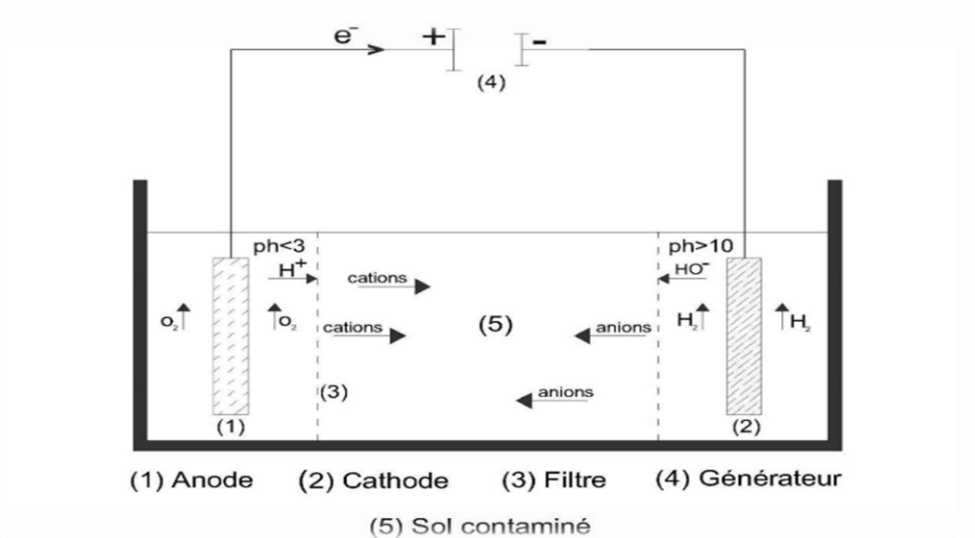


Figure 3-2: Réacteur électrocinétique pour la décontamination des sols pollués par les métaux lourds

3.3 Facteurs influençant le traitement électrocinétique :

Comme mentionné précédemment, le traitement électrocinétique dépend de divers facteurs tels que le pH, la nature du sol, les concentrations de contaminants, la siccité, la distance entre les électrodes, et la densité du courant électrique. L'efficacité du processus repose sur une configuration optimale de tous ces paramètres.

3.3.1 *Effet du pH*

Le pH joue un rôle crucial dans le traitement électrocinétique pour assurer le bon déroulement du processus. C'est le principal facteur influençant le déplacement des ions métalliques. Il est essentiel de surveiller le pH des compartiments anodique et cathodique afin de retirer les métaux toxiques. La plupart du temps, le pH est régulé en ajoutant des substances chimiques comme des surfactants, des acides ou des agents d'oxydo-réduction. Dans notre cas, nous avons uniquement utilisé de l'eau comme électrolyte .

Le courant électrique appliqué à l'anode génère des protons H^+ qui accroissent l'acidité de l'électrolyte. L'acide lave le sol et les métaux toxiques sont libérés pour être transportés à travers le liquide interstitiel (l'eau) vers l'électrode de charge opérant contre elle.

La cathode est soumise à un courant électrique qui produit des OH^- qui accroissent le pH de l'électrolyte. Dans le compartiment cathodique, le milieu basique favorise la synthèse de sels d'hydroxydes pour les métaux..[47]

En cas de forte puissance du front basique produit par le compartiment cathodique, les Ions OH^- vont favoriser la précipitation des métaux dans la zone de changement de pH dans le sol, ce qui entraîne le phénomène de « focusing effect », qui est un problème à éviter lors du traitement électrocinétique des sols.

3.3.2 *La texture de sol*

La texture du sol joue un rôle crucial dans l'efficacité du processus électrocinétique. Les métaux présents dans le sol sont principalement transportés dans la phase liquide. Afin d'assurer un transport efficace des métaux toxiques à travers le sol, il est essentiel que l'eau interstitielle circule adéquatement dans les pores du sol. Ainsi, une bonne porosité du sol est nécessaire. Cependant, selon les travaux de Mena et ses collègues (2016), le traitement électrocinétique est particulièrement recommandé pour les sols à faible perméabilité, où le

transport hydrodynamique naturel n'est pas facile et nécessite stimulation. Par exemple, le passage des métaux à travers les feuillets d'argile est complexe, mais l'équipe de Kyung-Jo Kim a réussi à transporter les métaux à travers les pores d'argile en utilisant un courant électrique. D'autres groupes, comme ceux au Danemark, ont également éliminé le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium des sédiments portuaires par électrocinétique. [48]

3.3.3 *Les électrodes*

Selon Bourdreux (2003), les électrodes peuvent être classées en trois catégories.

- Les électrodes de type 1, également appelées électrodes Métal-Ion, consistent en un métal immergé dans une solution contenant ses propres ions. [49].
- Les électrodes de type 2 se composent d'un métal immergé dans une solution où l'un de ses ions est principalement sous forme de précipité.
- La troisième catégorie, les électrodes de type 3 ou électrodes redox, sont constituées d'un métal inerte tel que le platine, immergé dans une solution redox.

Dans le traitement électrocinétique, les électrodes servent de voies pour le passage du courant électrique à travers le sol. On distingue l'anode (électrode positive) de la cathode (électrode négative) en fonction de leur polarité. Le choix du type d'électrode est un paramètre crucial dans la décontamination électrocinétique, nécessitant une stabilité physique et chimique, une résistance à la corrosion et à l'érosion, ainsi qu'une bonne conductivité électrique. À l'échelle industrielle, une variété d'électrodes est disponible selon les besoins spécifiques. Dans ce travail, seules des électrodes en titane platiné ont été utilisées à l'anode et à la cathode. L'impact des différents types d'électrodes sur l'efficacité du traitement électrocinétique n'a pas été étudié dans ce contexte et pourrait faire l'objet de recherches futures.[50]

3.3.4 *Intensité de courant électrique :*

L'électrocinétique est un traitement qui utilise un courant électrique à travers une matrice de sol pour transporter les substances contaminantes vers les électrodes. Au commencement du traitement, l'intensité du courant (I) augmente considérablement en raison de la libération d'une grande quantité d'ions dans le système. Cependant, lorsque l'évaporation diminue l'humidité du sol, la conductivité du sol diminue et la résistance électrique augmente. Par conséquent, si la tension est constante (U), l'intensité du courant

(I) diminue graduellement. Il est donc primordial de préserver une humidité suffisante dans le sol pour assurer une conductivité électrique optimale. [51]

3.3.5 *Temps de traitement*

Dans le traitement électrocinétique, tout comme pour les autres paramètres mentionnés précédemment, le temps exerce une influence significative sur les résultats du procédé. Il représente une contrainte majeure de cette technologie. Contrairement à d'autres méthodes de réhabilitation des sols, le traitement électrocinétique nécessite un temps plus long pour atteindre des résultats satisfaisants. Étant donné que le temps influe également sur les coûts, il est essentiel de mener des tests en laboratoire avant d'entamer le traitement sur le site concerné. Cela permet d'évaluer avec précision la durée nécessaire du traitement et d'estimer la quantité d'énergie requise. [52].

$$W = U \times I \times t$$

3.3.6 *Effet de l'électrolyte*

De nombreuses recherches ont exploré l'impact de l'électrolyte sur l'efficacité du traitement électrocinétique. Pour que le traitement soit efficace, il est crucial que les métaux soient solubilisés dans le liquide interstitiel grâce au front acide généré par l'anode, sans quoi leur extraction est impossible. Ainsi, des acides tels que l'acide citrique ou l'EDTA ont été proposés comme électrolytes anodiques. Par exemple, Gye-Nam Kim et ses collègues ont utilisé avec succès l'acide citrique pour favoriser la désorption du césium [47].

L'EDTA a également montré des résultats satisfaisants pour la solubilisation du zinc et du nickel, mais pas pour le chrome. D'autre part, la présence d'acide oxalique et d'acide sulfurique a permis une extraction significative du chrome. Il est donc crucial de choisir judicieusement l'électrolyte approprié avant de procéder sur le terrain. [53].

3.4 **Objectif général, objectifs spécifiques**

3.4.1 *Objectif général :*

Nous cherchons à mettre au point un nouveau procédé d'électrocinétique (EC) pour décontaminer in situ les sols contaminés par des métaux toxiques tels que le zinc et le chrome, sans recourir à l'injection de produits chimiques susceptibles d'avoir un impact sur l'environnement. De plus, notre approche vise à éviter la nécessité de perturber les activités sur le site par la démolition ou le démantèlement des infrastructures souterraines.

3.4.2 *Objectifs spécifiques :*

- Concevoir et installer une cellule de décontamination électrocinétique des sols de type laboratoire, avec une capacité de 2 à 3 litres de volume utile.
- Analyser l'impact de différents paramètres opératoires (pH, champ électrique, siccité, distance entre les électrodes, effet de foccusing et durée de traitement) sur l'efficacité de la décontamination des sols (principalement issus d'une propriété résidentielle) contaminés par des métaux toxiques tels que le Cr et le Zn.

Partie II
Expérimentale

Chapitre I

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Chapitre I : matériels et méthodes

1.1 Méthode expérimentale

Ce travail et toutes les études expérimentales ont été menés au Laboratoire du Département de Génie des Procédés, situé à la Faculté des Sciences et Sciences Appliquées de l'Université du Bouira. Avant de commencer les expérimentations en laboratoire, une méthodologie a été établie. Les métaux présents dans les sols de la propriété étudiée, le chrome et le zinc, ont été sélectionnés pour évaluer les performances du système électrocinétique dans l'élimination des contaminants. Voici l'approche adoptée :

- Caractérisation initiale du sol pour obtenir les concentrations initiales en Cr et Zn.
- Sélection des paramètres à évaluer : pH, temps de traitement, intensité de courant, etc.
- Caractérisation des sols et des électrolytes après traitement.
- Comparaison des résultats d'analyse avec les échantillons initiaux.
- Interprétation des résultats obtenus.

Les tests de traitement électrocinétique ont été réalisés sur des sols contaminés par des métaux toxiques, utilisant environ 2,0 kg de sol pour chaque expérience. Les expériences ont été menées simultanément pour mesurer divers paramètres comme le pH, l'intensité électrique (I), le temps de traitement, etc. À la fin du traitement, des échantillons de sol et d'électrolyte ont été prélevés dans les compartiments anodiques et cathodiques afin de vérifier la migration des métaux.

Les échantillons ont été collectés à l'aide d'une seringue graduée et placés dans des flacons d'échantillonnage de 45 ml chacun. Chaque échantillon de sol a été clairement identifié avec le numéro de l'expérience et la date du prélèvement.

1.2 Matériels et produits chimiques et le montage expérimental

1.2.1 Matériels

-un réacteur : de dimensions 20cm (longueur) x 14 cm (largeur) x 10 cm (hauteur).

Le réacteur a été divisé en trois compartiments distincts : anodique, sol et cathodique.



Figure 1-1 : Réacteur

· **Générateur de Courant Continu** : Nous avons configuré le générateur de courant continu pour une plage de tension allant de 0 à 33 V et une intensité de 0 à 70 A. Nous l'avons connecté aux électrodes pour appliquer le courant électrique.

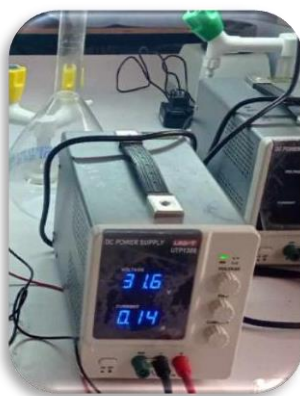


Figure 1-2 : Générateur de Courant Continu

· **Électrodes** : des électrodes en graphite de haute qualité pour l'anode et la cathode. Nous les avons placées soigneusement dans les compartiments correspondants du réacteur.



Figure 1-3 : électrodes en graphite

· **Filtre en Fibre de Verre (Whatman No93)** : Nous avons inséré ce filtre entre les compartiments pour retenir le sol et délimiter les zones d'interstice où le liquide interstitiel serait collecté.



Figure 1-4 : Filtre en Fibre de Verre (Whatman N°93)

L'étuve : utilisée pour sécher le sol dans notre expérience maintient une température constante de 120 degrés Celsius. La quantité de sol utilisée dans chaque essai y est placée pour éliminer toute humidité résiduelle.

Grâce à son contrôle précis de la température et à une ventilation efficace, l'étuve assure un séchage uniforme et rapide du sol, garantissant ainsi fiabilité des résultats expérimenta



Figure 1-5 :L'étuve

· **Équipements de Laboratoire** : Une balance précise, d'une pipette graduée, d'un bécher, d'une spatule, fiole jaugée...



Figure 1-6 : Une balance précise



Figure 1-7 : une pipette graduée



Figure 1-8 : un bécher



Figure 1-9 : fiole jaugée

· **Équipements de Sécurité :** Une blouse de laboratoire, des lunettes de protection et des gants pour manipuler les produits chimiques en toute sécurité.

1.2.2 *Montage expérimental*

Le dispositif de mesure utilisé dans cette étude a également été conçu de notre création au laboratoire de Bouira. Quant au réacteur, il est fabriqué en plastique dur transparent, offrant une excellente résistance chimique et mécanique. le réacteur est de dimensions 20cm (longueur) x 14 cm (largeur) x 10cm (hauteur).

Le dispositif expérimental se compose de trois compartiments distincts :

- Un compartiment central où est placé l'échantillon de sol à traiter.
- Deux compartiments latéraux servant respectivement d'anode et de cathode, remplis d'une solution électrolytique avec des électrodes en graphite.
- Ces compartiments sont séparés par des filtres en fibre de verre (Whatman N°93) qui retiennent le sol tout en permettant la circulation du liquide interstitiel.



Figure 1-10 : montage d'un reacteur

1.2.3 *Produits et réactifs chimiques*

Les produits utilisés dans cette étude ont été préparées à partir des réactifs purs introduits dans le tableau :

<i>produit</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Masse molaire g/l</i>	<i>Marque</i>
<i>Chromate de potassium</i>	<i>K₂CrO₄</i>	<i>4.16 g</i>	<i>BIOCHEM</i>
<i>Chlorure de Zinc</i>	<i>ZnCl₂</i>	<i>14.93 g</i>	<i>BIOCHEM</i>
<i>Chlorure de sodium</i>	<i>NaCl</i>	<i>(0.5 -----2)g</i>	<i>BIOCHEM</i>

Tableau 1-1 :Tableau des produits et des reactifs chimiques

Dans le cadre de cette étude, nous avons mené une série d'expériences en faisant varier progressivement la quantité de produit utilisé.

Plus précisément, nous avons débuté avec une quantité initiale de 4,16 g de chlorure de zinc (ZnCl₂). Ensuite, nous avons doublé cette quantité initiale, puis nous l'avons finalement triplée pour les dernières expériences.

Cette approche par paliers nous a permis d'évaluer l'impact de la concentration en chlorure de zinc sur les résultats obtenus, dans le but d'identifier les conditions optimales pour le processus étudié.

1.3 Procédure expérimentale

1.3.1 Préparation du sol

Les échantillons de sol ont été prélevés dans une zone agricole de la région de Bouira, où aucun travail du sol n'avait été réalisé récemment. La fosse d'observation sélectionnée n'était pas connue pour être contaminée.

Après le prélèvement, les échantillons ont été tamisés afin d'homogénéiser leur granulométrie. Cette étape vise à garantir la fiabilité des analyses à venir.

Chaque expérience a ensuite été menée en utilisant 2 kg de sol, conformément aux procédures établies dans le cadre de cette étude



Figure 1-11 :Préparation du sol

1.3.2 *Préparation de la solution Electrolyte*

Pour cette expérience, nous avons préparé une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) à la concentration de 1 g/L.

Plus précisément, nous avons pesé 1 g de NaCl que nous avons ensuite transféré dans une fiole jaugée de 1000 mL. Nous avons complété le volume avec de l'eau distillée jusqu'à la marque de 1000 mL afin d'obtenir la solution de concentration souhaitée.

Cette procédure de préparation a été répétée pour chaque concentration à étudier dans le cadre de cette expérience.

1.3.3 *Préparation des solutions polluantes*

➤ **Préparation des solutions**

-Les solutions testées sont à base de zinc et de chromate de potassium, à concentrations croissantes.

-Pour le zinc, les doses utilisées sont 4,16 g, 8,32 g et 12,48 g.

-Pour le chromate de potassium, les doses sont 14,93 g, 29,86 g et 44,79 g.

➤ **Protocole expérimental**

-Pour chaque dose, le soluté a été préparé en diluant la masse correspondante de $ZnCl_2$ ou de K_2CrO_4 dans 500 ml d'eau distillée obtenue à l'aide d'un distillateur Aquatron.

-Les pesées ont été effectuées avec une balance analytique de précision Kern (0,001 g).

-Les solutions ont été agitées jusqu'à homogénéisation complète



Figure 1-12 : Solution de Chromate de potassium



Figure 1-13 : Solution de Chlorure de zinc

1.4 Préparation et conditions expérimentales

Nous avons prélevé des échantillons de sol dans une fosse terrestre non contaminée et les avons tamisés pour obtenir une granulométrie homogène. Ensuite, nous avons pesé 2 kg de sol pour chaque réacteur. Ces échantillons ont été dopés en ajoutant des sels de métaux lourds (zinc et chrome) à des concentrations connues



Figure 1-14 : Préparation des échantillons de sol

Après avoir dopé les échantillons, nous les avons placés dans une étuve à 120 °C pendant 24 heures jusqu'à atteindre une masse sèche constante. Les sols contaminés ainsi préparés ont été transférés dans un réacteur électrocinétique où des électrodes en graphite (anodique et cathodique) ont été placées, séparées par un filtre en fibre de verre pour empêcher la migration directe des particules de sol tout en permettant le passage des ions. Pour améliorer la conductivité électrique du sol, une solution de chlorure de sodium (NaCl) de concentration connue a été utilisée comme électrolyte dans les compartiments anodique et cathodique du réacteur. Enfin, nous avons appliqué un courant continu via un générateur pendant une durée prédéterminée pour chaque expérience afin d'évaluer l'efficacité du traitement électrocinétique pour la dépollution des sols contaminés par le zinc et le chrome, en variant les paramètres tels que le pH, le courant électrique, la concentration des contaminants, le type de sol et la concentration de la solution électrolytique.

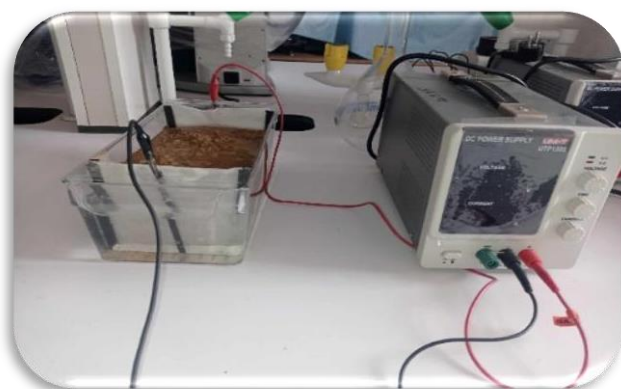


Figure 1-15 : le montage de l'expérience

Chapitre II.

Résultats et Discussions

2.1 Résultats et Discussions

Contaminant	La concentration De l'électrolyte	La dose	Temps (min)	PH anode	Ph cathode	le voltage	L'Intensité
Le Chrome (Cr)	1g/l De NaCl	1^{ere}	0	6.14	6.14	0	0
			30	2.72	11.83	31.6	0.10
			60	2.42	12.16	31.6	0.10
		dose	90	2.35	12.26	31.6	0.12
			120	2.30	12.46	31.6	0.12
			150	2.25	12.51	31.6	0.13
		14.93g	180	2.21	12.60	31.6	0.13
			210	2.17	12.63	31.6	0.13
		2^{eme}	0	6.14	6.14	0	0
			30	2.32	11.68	32.9	0.16
			60	3.02	12.01	33	0.18
		Dose	90	1.79	12.27	33	0.22
			120	1.70	12.30	33	0.24
			150	1.66	12.41	33	0.27
		29.86g	180	1.65	12.44	33	0.25
			210	1.35	12.70	33	0.25
		3^{eme}	0	6.14	6.14	0	0
			30	1.81	11.05	32.9	0.29
			60	1.28	11.58	32.9	0.46
		Dose	90	1.12	11.73	32.9	0.49
			120	1.07	11.85	32.9	0.55
			150	0.85	12.01	32.9	0.56
		44.79g	180	0.73	12.05	32.9	0.59
			210	0.63	12.14	32.9	0.59

Tableau 2-1: Résultats de l'étude expérimentale du Zinc

contaminant	La concentration de l'électrolyte	La Dose	Le Temps (min)	PH anode	PH cathode	Le voltage	L'intensité
Le Zinc (Zn)	NaCl (1g/l)	1^{ere}	0	6.14	6.14	0	0
			30	2.67	11.93	31.6	0.12
			60	2.47	12.23	31.6	0.13
		Dose	90	2.32	12.5	31.6	0.12
			120	2.16	12.59	31.6	0.14
			150	2.07	12.64	31.6	0.14
		4.16 g	180	1.2	12.66	31.6	0.12
			210	1.94	12.68	32.6	0.13
		2^{eme}	0	6.14	6.14	0	0
			30	2.16	11.95	32.9	0.2
			60	1.85	12.1	32.9	0.22
		Dose	90	1.8	12.25	32.9	0.24
			120	1.62	12.35	33	0.26
			150	1.57	12.42	33	0.27
		8.32 g	180	1.48	12.53	32.9	0.25
			210	1.45	12.54	33	0.24
		3^{eme}	0	6.14	6.14	0	0
			30	1.52	11.24	32.9	0.15
			60	1.31	11.42	33	0.33
		Dose	90	1.29	11.49	33	0.21
			120	1.15	11.54	33	0.19
			150	1.07	11.58	33	0.19
		12.84g	180	1.07	11.61	33	0.19
			210	1.08	11.69	33	0.19

Tableau 2-2: Résultats de l'étude expérimentale du Zinc

2.2 Interprétations

2.2.1 Effet de la charge des polluants sur l'électroremédiation des sols

- **Cas du Chrome**

Dans ce qui suit, nous sommes intéressés à suivre la cinétique de la remédiation des ions du Zinc et de Chrome des sols pollués vers le compartiment électrolyte, et ce plusieurs charges. Nous avons dopés au préalable les sols étudiés de façon avoir les charges désirées soit de 0.5 g a 2 g/Kg de sol et ce pour les éléments étudiés, nous rappelons que cette phase de dopage

est réalisée au moins un jour avant les manipulations, les agents dopants sont le ZnCl_2 et le Cr , l'électrolyte utilisé est le Chlorure de Sodium NaCl

Nous avons suivi les teneurs en polluants dans le compartiment électrolyte les teneurs en Zn et Cr au cours du traitement d'électroremédiation.

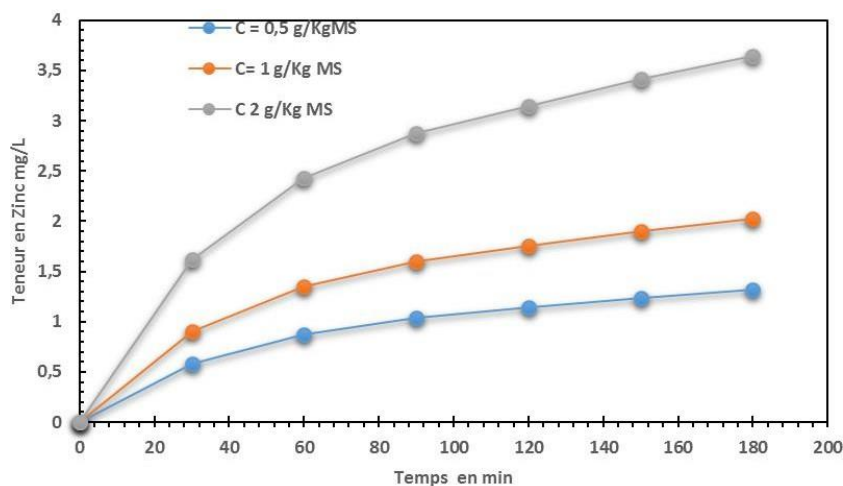


Figure 2-1 : Evolution des teneurs en Cr^{2+} dans le compartiments électrolyte a Différentes Charges de Cr du sol, Conditions opératoires $\text{NaCl} = 1\text{g/L}$, $V = 30\text{ Volt}$

Ce graphe représente l'évolution des teneurs en chrome (Cr^{2+}) dans les compartiments électrolytes à différentes charges de Cr du sol au fil du temps, sous certaines conditions opératoires ($\text{NaCl} = 1\text{g/L}$, 30 Volts). On peut constater que les courbes montrent une croissance progressive des teneurs dans le compartiments électrolytes et ce pour les deux charges utilisées a savoir $C = 0,5\text{ g/Kg MS}$ (courbe en bleue) ou ($C = 1\text{ g/Kg MS}$) (Courbe rouge) ou $C = 2\text{ mg/Kg MS}$ (Courbe verte)

Nous constatons qu'il existe une corrélation directe entre la charge initiale de Cr du sol et la concentration de Cr^{2+} dans le compartiment électrolytique. Plus la charge initiale de Cr est élevée, plus la concentration de Cr^{2+} dans l'électrolyte augmente rapidement et atteint des valeurs plus élevées. Donc Les résultats suggèrent que le processus d'électroremédiation est efficace pour extraire le Cr du sol et le transférer vers le compartiment électrolytique, avec une efficacité proportionnelle à la charge initiale de Cr .

Sur la figure suivante 24 , nous avons relevés les évolutions des pH dans les deux compartiments électrolytiques à savoir le compartiment anodique et le compartiment cathodique.

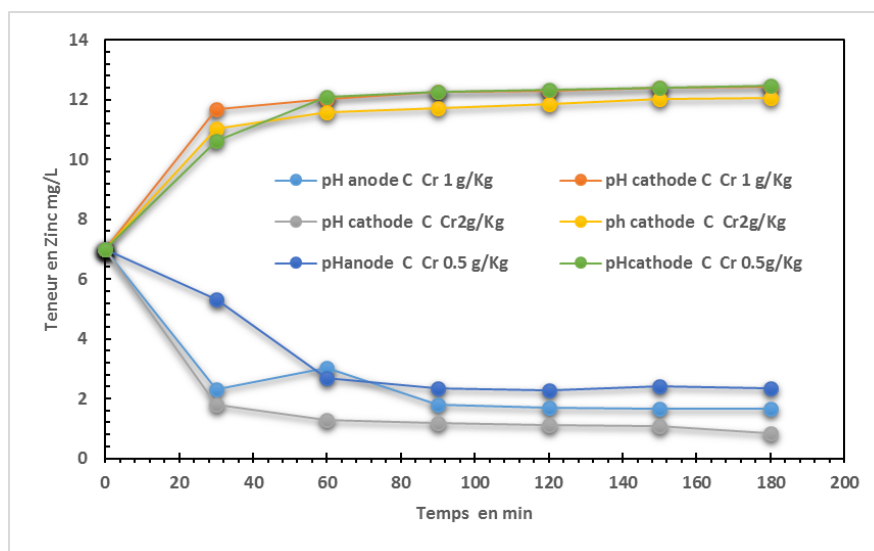


Figure 2-2 : Evolution des pH des compartiments électrolytes en cours du processus d'électroremédiation de métal du Chrome , Conditions opératoires NaCl = 1g/L, V 30 Volt

- **Cas du zinc**

Nous avons également suivi les teneurs des ions dans le compartiment électrolyte dans le cas d'un sol pollué en zinc, les valeurs relevées sont représentées sur la figure IV.,3., les mêmes profils observés pour cas du chrome sont également observés pour le cas du Zinc

En effet, on observe que pour le cas du **Csol = 1 mg/Kg MS (Courbe verte)**, La teneur en Zn augmente lentement et atteint environ 1 mg/L après 200 minutes. **Pour le cas de la charge Csol = 2 mg/Kg MS (courbe bleue)**, La teneur en Zn augmente plus rapidement que pour Csol = 1 mg/Kg MS, atteignant environ 3 mg/L après 200 minutes.

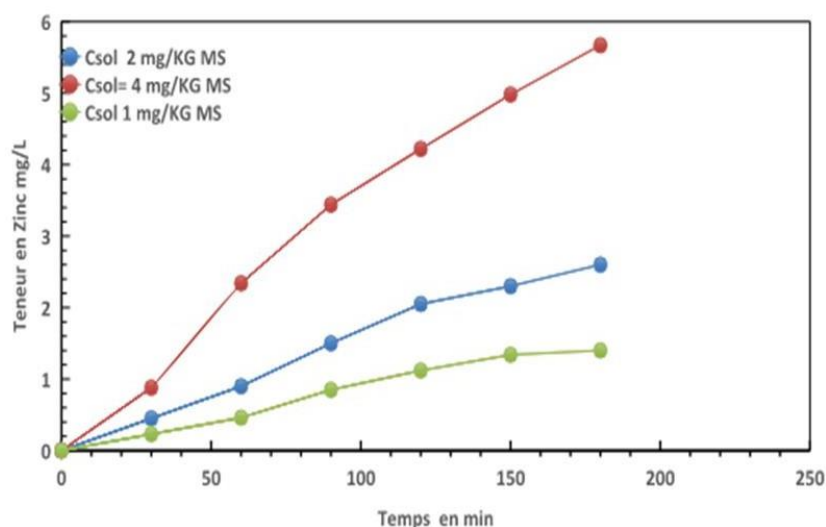


Figure 2-3 : Evolution des teneurs en Zinc dans le compartiments électrolyte a différentes charges de zinc

On observe aussi que plus la charge de Zn du sol est élevée, plus la teneur en Zn dans le compartiment électrolytique augmente rapidement et atteint une valeur plus élevée. Cela montre une corrélation directe entre la charge de Zn du sol et la concentration de Zn dans l'électrolyte. Donc Les résultats suggèrent que le processus d'électroremédiation est efficace pour extraire le Zn du sol et le transférer vers le compartiment électrolytique, avec une efficacité proportionnelle à la charge initiale de Zn

En comparant ce graphique avec celui montrant l'évolution des teneurs en Cr^{2+} , nous observons des tendances similaires où des charges plus élevées de métal dans le sol conduisent à des concentrations plus élevées dans l'électrolyte. Cela confirme que le processus de migration des métaux vers l'électrolyte est influencé par la quantité initiale de métal dans le sol.

Dans le graphe suivant fig26 , nous montons l'évolution du pH dans les compartiments électrolytiques au cours du processus d'électroremédiation des métaux, spécifiquement pour le zinc (Zn). Il présente deux sous-graphes, chacun illustrant les variations de pH à la cathode et à l'anode pour différentes charges de Zn dans le sol

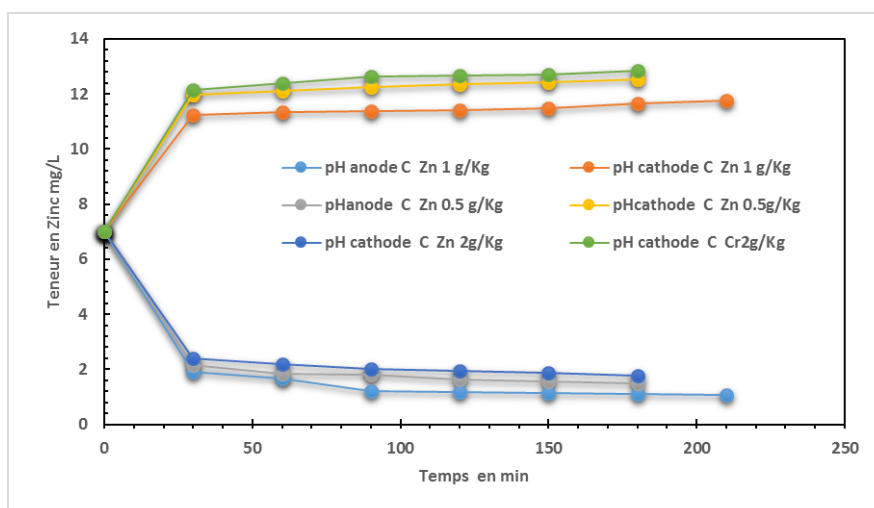


Figure 2-4 : Evolution des pH des compartiments électrolytes en cours du processus
D'électroremédiation de métal de Zn

Le pH reste stable et basique, autour de 12-13, pour toutes les charges de Zn (1, 2, et 4 mg/Kg MS) tout au long des 200 minutes. Cela indique que la réaction à la cathode maintient un environnement hautement basique indépendamment de la charge initiale de Zn.

- **pH à l'Anode (Zn)**

- o Le pH du compartiment diminue rapidement pendant les 50 premières minutes, puis se stabilise autour de 2-3 pour toutes les charges de Zn.

- o Ceci montre que la réaction à l'anode produit des conditions acides, de manière uniforme pour toutes les charges initiales de Zn.

Ce graphe montre l'évolution du pH dans les compartiments électrolytiques au cours du processus d'électroremédiation des métaux, spécifiquement pour le chrome (Cr) Il présente deux sous-graphes, chacun illustrant les variations de pH à la cathode et à l'anode pour différentes charges de Zn dans le sol.

- **pH à la Cathode (Zn)**

- Le pH reste basique et stable autour de 12-13 pour toutes les charges de Cr (1, 2, et 4 mg/Kg MS), similaire au comportement observé pour le Zn.

- Cela indique que la cathode maintient un environnement hautement basique indépendamment de la charge initiale de Cr.

- **pH à l'Anode (Zn)**

- Le pH diminue rapidement dans les 50 premières minutes et se stabilise autour de 2-3 pour toutes les charges de Cr, comme observé pour le Zn.
- Cela montre que la réaction à l'anode produit des conditions acides, uniformes pour toutes les charges initiales de Cr.
- La charge initiale de Zn ou de Cr dans le sol n'affecte pas significativement les variations de pH aux électrodes. Les réactions électrochimiques à la cathode et à l'anode sont principalement responsables de la stabilité du pH basique à la cathode et de la baisse rapide du pH à l'anode.
- Ces variations de pH sont typiques des processus d'électroremédiation, où l'eau se décompose à la cathode en produisant des ions hydroxyles (OH^-) augmentant le pH, tandis qu'à l'anode, la production d'ions hydrogène (H^+) diminue le pH.

2.2.2 *Effet de la concentration de NaCl dans le compartiment électrolyte*

Le deuxième paramètre que nous avons jugé important est de la conductivité des compartiments électrolytes autrement écrit de la salinité de ces compartiments, nous avons opté pour trois valeurs de teneur en NaCl soit 0,5 g/L, 1 g/L et 2 g/L . et nous avons travaillé avec les deux types de polluants à savoir le chrome et le zinc Les valeurs observées sont représentées sur les figures 27.28 .

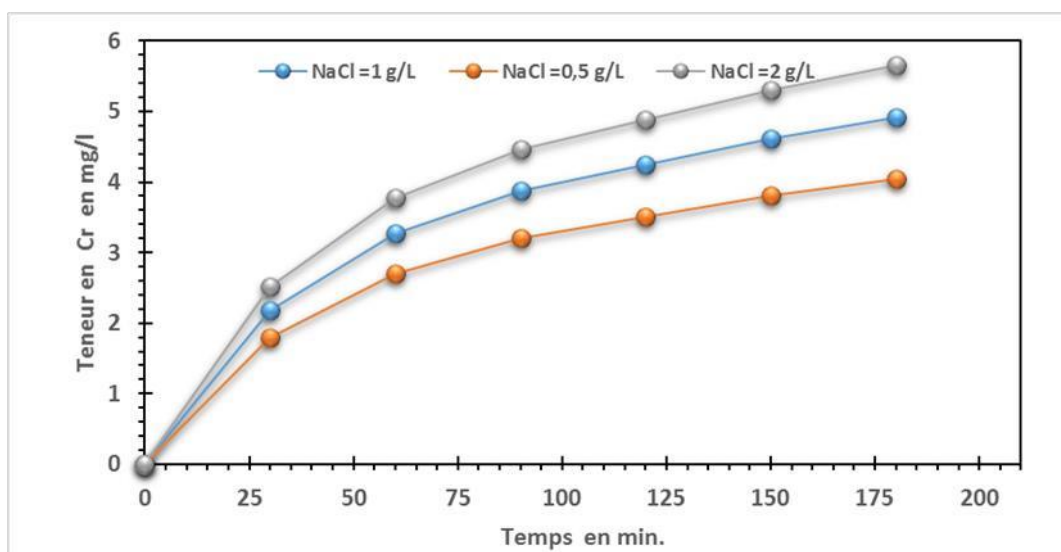


Figure 2-5 : Évolutions des teneurs en Cr dans le compartiment électrolytique à différentes concentrations de NaCl Cas de Charge polluante 2 mg\L

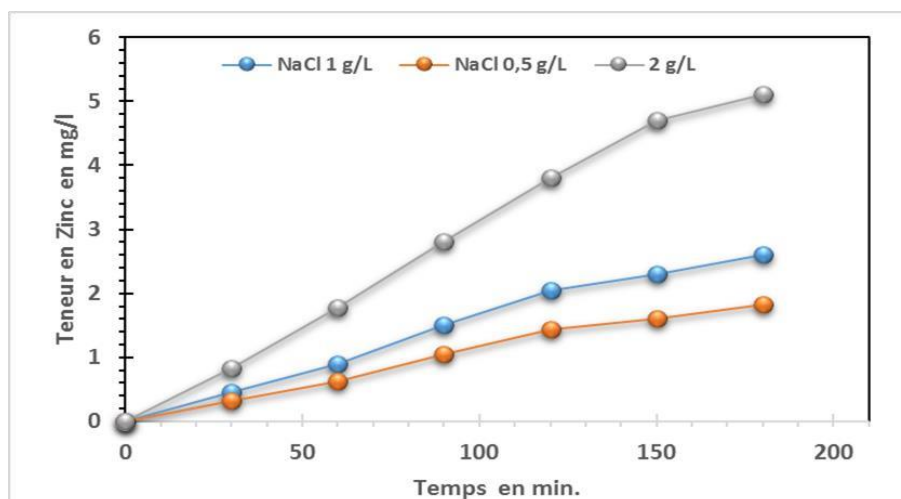


Figure 2-6 : Évolutions des teneurs en Zn dans le compartiment électrolytique à différentes concentrations de NaCl Cas de Charge polluante 2 mg\L

- **Cas du chrome** :

Nous observons que pour une teneur de l'électrolyte en NaCl = 0,5 g/L (courbe orange) la teneur en Cr augmente progressivement, atteignant environ 3,8 mg/L après 200 minutes.

Pour les deux autres valeurs de NaCl appliquées, NaCl = 1 g/L (courbe bleue) et NaCl = 2 g/L (courbe grise) nous observons que la teneur en Cr augmentent plus rapidement que pour NaCl = 0,5 g/L, atteignant environ 4,5 mg/L et 5,5 mg/L après 200 minutes après 200 minutes.

Ce graphique montre clairement l'importance de la concentration de NaCl dans le processus d'extraction électrolytique du Cr, et il met en évidence les points clés pour l'optimisation et les applications pratiques dans des scénarios d'électroremédiation.

Une concentration plus élevée de NaCl dans l'électrolyte améliore significativement l'extraction du Cr. Cela est dû à l'augmentation de la conductivité électrique de la solution, permettant un meilleur transfert de masse et une électrolyse plus efficace.

À 0,5 g/L de NaCl, l'extraction est lente et limitée, tandis qu'à 2 g/L de NaCl, l'extraction est rapide et atteint une teneur plus élevée en Cr.

- **Cas du Zinc**

Le graphe 27 montre l'évolution de la teneur en zinc (Zn) en mg/L en fonction du temps (en minutes) pour trois concentrations différentes de NaCl (0,5 g/L, 1 g/L, et 2 g/L).

Pour une charge de 2g/L (Courbe grise) en NaCl dans les compartiments électrolytes

NaCl 2 g/L, nous observons que la teneur en zinc augmente rapidement au début de l'expérience et continue d'augmenter de manière significative jusqu'à atteindre environ 5,5 mg/L après 200 minutes. Cela indique que l'utilisation de 2 g/L de NaCl favorise fortement la migration du zinc.

Pour les courbes de NaCl 1 g/L (Courbe bleue) et de NaCl 0,5 g/L (Courbe orange), nous observons que les teneurs en Zinc augmentent de manière plus modérée comparée à la courbe grise, atteignant environ 3 mg/L et seulement 2g/L après 200 minutes de traitement respectivement.

Il est évident que la concentration de NaCl a un impact significatif sur la migration du zinc. Une concentration plus élevée de NaCl (2 g/L) entraîne une migration plus rapide et plus

importante du zinc. À l'inverse, une concentration plus faible (0,5 g/L) entraîne une migration plus lente et moins significative. Pour optimiser le processus d'extraction du zinc, une concentration de NaCl de 2 g/L semble être la plus efficace

Dans le graphe suivant 29, nous reproduisons les évolutions des valeurs de pH relevées dans les deux compartiments électrolytes.

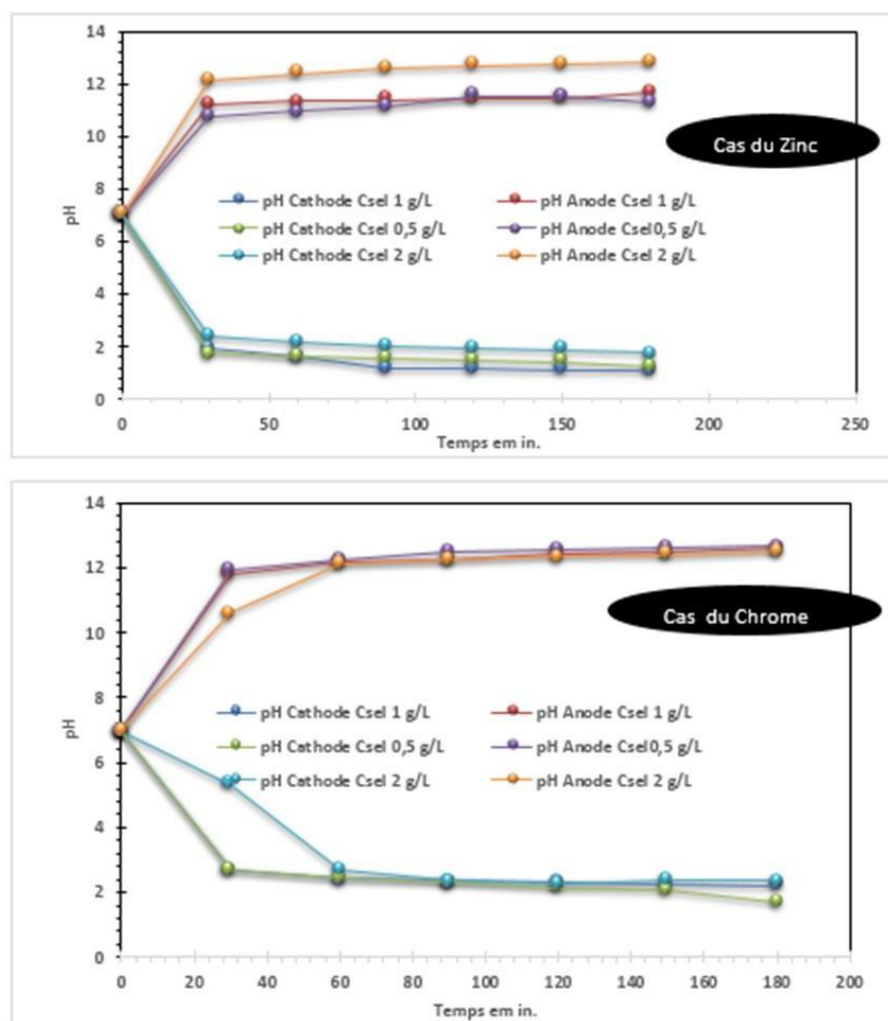


Figure 2-7 : Évolutions temporelles des pH des électrolyse au niveau des anodes et Cathodes dans les compartiments électrolyte et à différentes teneurs en NaCl cas du Zinc et du Chrome

On peut faire les observations suivantes que pour les polluants étudiés, les profils d'évolutions sont presque identiques. En effet il est constaté que les pH au niveau des cathodes. montrent une diminution significative du pH de 12-14 à environ 2-3 après 200 minutes. Cela reflète

également la production d'ions H^+ à la cathode, typique dans les processus électrochimiques pour Cr^{3+} (aussi pour Zn^{2+})

Pour le compartiment Anode, et ce quelque la salinité Les courbes montrent une tendance similaire à celle observée pour le cas du Zinc, avec un pH stable autour de 12-14. Cela suggère que les réactions anodiques n'affectent pas significativement le pH ou que des effets tampons importants sont présents.

Les processus d'électroremédiation pour le Zinc et le Chrome présentent des comportements similaires en termes de pH, avec des ajustements nécessaires principalement à la cathode pour gérer la production d'acidité.

Une concentration de NaCl de 1 g/L semble suffisante pour maintenir une électrolyse efficace, bien que des études supplémentaires pourraient être nécessaires pour optimiser les conditions spécifiques pour chaque type de polluant.

2.2.3 Effet de la tension Appliquée

Le graphe présenté illustre l'effet de la tension appliquée sur la cinétique de migration des ions Cr dans le compartiment électrolyte en fonction du temps, en comparant deux tensions différentes : 33V et 25V.

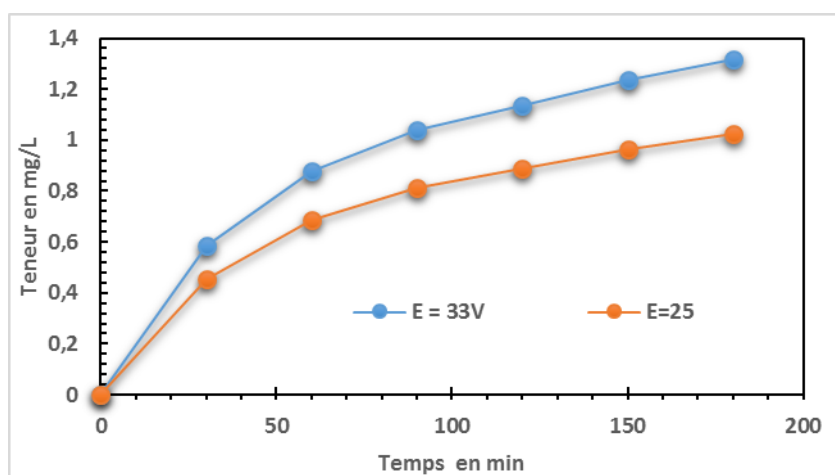


Figure 2-8 : effet de la tension appliquée sur la cinétique de migration des ions Cr dans le compartiment électrolyte.

On observe que, pour les deux tensions, la concentration des ions Cr dans l'électrolyte augmente avec le temps, avec une cinétique plus rapide au début (jusqu'à environ 50 minutes)

avant de se stabiliser après environ 150 minutes. À chaque point temporel, la concentration des ions Cr est plus élevée pour la tension de 33V que pour celle de 25V, indiquant que l'augmentation de la tension appliquée favorise la migration des ions Cr. En particulier, après 200 minutes, la concentration atteint environ 1,3 mg/L à 33V et environ 1,0 mg/L à 25V, montrant une différence significative qui devient plus prononcée avec le temps. En conclusion, une tension appliquée plus élevée (33V) entraîne une migration plus rapide et plus importante des ions Cr, suggérant que la tension est un facteur crucial pour améliorer l'efficacité du processus de migration ionique dans ce contexte.

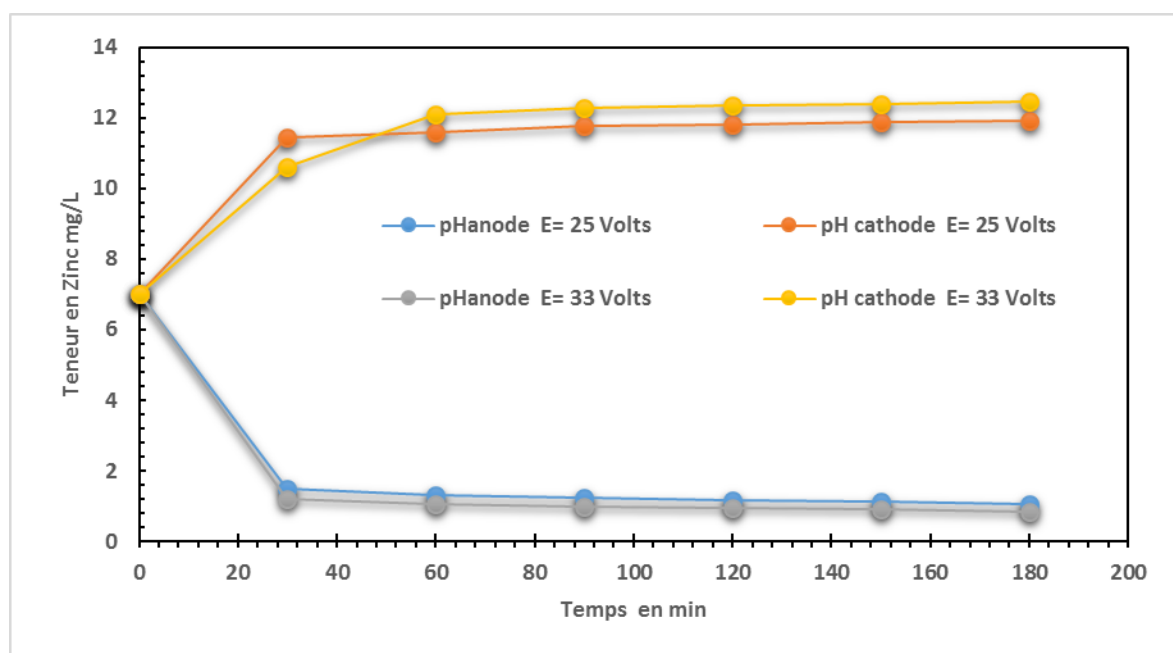


Figure 2-9 : Evolutions temporelles des pH des électrolyse au niveau des anodes et Cathodes dans le compartiment électrolyte et a différentes tensions appliquées, Cas du Chrome

On observe qu'à une tension de 25V, le pH de l'électrolyte au niveau de l'anode diminue rapidement pour atteindre un niveau bas et reste constant, tandis que le pH au niveau de la cathode reste stable autour de 12. À une tension de 33V, le pH de l'électrolyte au niveau de l'anode reste constant à un niveau élevé (12) pendant toute la durée de l'expérience, tout comme au niveau de la cathode. Ces résultats montrent que des tensions plus élevées (33V) maintiennent un environnement électrolytique stable en termes de pH, tant au niveau de l'anode que de la cathode, contrairement aux tensions plus faibles (25V) qui provoquent une acidification rapide au niveau de l'anode.

Electroremédiation simultanés des deux polluants Zn et Cr

Dans cette partie, et tenant comptes des résultats précédents, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'électroremédiation des deux polluants simultanément, nous avons travaillé à deux teneurs différentes à savoir 1 et 2 g/Kg de Sol, et ce pour les deux polluants, les résultats observés sont reportés sur la figure suivante Fig 32

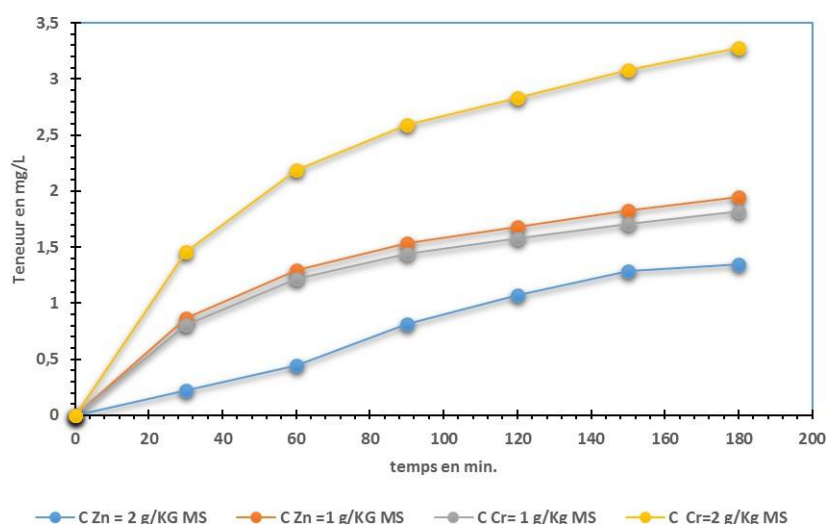


Figure 2-10 : Evolution d'électroremédiation des deux polluants présents simultanément dans le sol

La figure 32 montre l'évolution de l'électroremédiation des polluants Zn (zinc) et Cr (chrome) présents simultanément dans le sol, avec différentes concentrations initiales. Le graphique illustre la concentration des polluants en mg/L en fonction du temps en minutes. On y observe quatre courbes représentant le Zn à 2 g/kg MS (ligne bleue), le Zn à 1 g/kg MS (ligne orange), le Cr à 1 g/kg MS (ligne grise), et le Cr à 2 g/kg MS (ligne jaune). Les concentrations de Zn et de Cr augmentent toutes deux au fil du temps, avec le Zn à 2 g/kg MS atteignant la concentration la plus élevée, suivi par le Cr à 2 g/kg MS. Les concentrations finales du Zn à 1 g/kg MS et du Cr à 1 g/kg MS sont inférieures, le Cr à 1 g/kg MS ayant la concentration la plus basse. Cette figure illustre l'influence des concentrations initiales de polluants sur leur taux d'élimination durant l'électroremédiation.

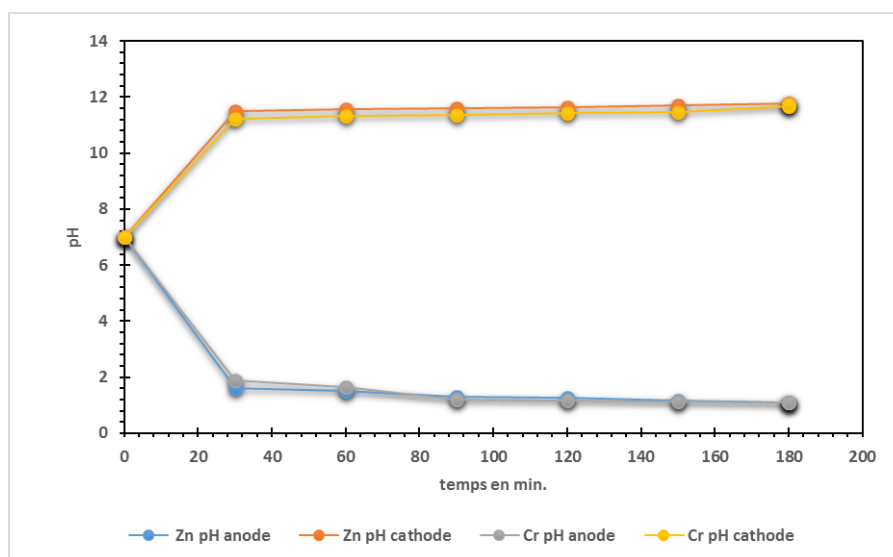


Figure 2-11 : Evolutions temporelles des pH des électrolyse au niveau des anodes et Cathodes dans le compartiment électrolyte Cas du Chrome et Zinc en simultané

La figure 33 illustre les évolutions temporelles du pH des électrolyses au niveau des anodes et des cathodes dans le compartiment électrolyte, pour les cas du Chrome et du Zinc présents simultanément. Le graphique présente l'évolution du pH en fonction du temps, exprimé en minutes, avec quatre courbes distinctes : le pH du Zn à l'anode (ligne bleue), le pH du Zn à la cathode (ligne orange), le pH du Cr à l'anode (ligne grise), et le pH du Cr à la cathode (ligne jaune).

Les principales observations montrent que le pH du Zn à l'anode diminue rapidement pour se stabiliser à une valeur proche de 2, tandis que le pH du Zn à la cathode augmente rapidement pour se stabiliser autour de 12. Pour le Cr, le pH à l'anode reste stable autour de 2, tandis que le pH à la cathode reste stable autour de 12. Ces tendances indiquent que, pour les deux métaux, il y a une forte acidification au niveau des anodes et une alcalinisation au niveau des cathodes. Cette figure met en évidence les variations de pH au cours du temps lors de l'électrolyse, soulignant les différences de comportement des ions Zn et Cr dans les compartiments anodique et cathodique respectivement.

Conclusion générale

Notre étude sur l'électroremédiation des sols contaminés par les métaux lourds, notamment le zinc (Zn) et le chrome (Cr), a permis de démontrer l'efficacité de ce procédé pour la dépollution des sols. À travers une série d'expériences rigoureusement menées, nous avons observé des variations significatives des concentrations de ces métaux et des modifications du pH dans les compartiments anodique et cathodique, ce qui confirme le bon fonctionnement de notre méthode.

Les résultats obtenus montrent une augmentation progressive des concentrations de Zn et de Cr au fil du temps, atteignant des niveaux significatifs dans des conditions optimales. Les courbes de pH révèlent une acidification marquée à l'anode et une alcalinisation à la cathode, ce qui correspond aux attentes théoriques de l'électroremédiation et témoigne de l'efficacité du transfert ionique dans notre système.

L'analyse des résultats démontre que notre procédé d'électroremédiation est non seulement viable mais aussi performant pour traiter des sols contaminés simultanément par plusieurs métaux lourds. Les concentrations initiales et les variations de pH observées tout au long des expériences corroborent la capacité de notre système à traiter efficacement les polluants, confirmant ainsi la robustesse de notre approche.

En conclusion, les travaux réalisés montrent que notre procédé d'électroremédiation, tel que développé et testé, offre des résultats prometteurs et constitue une méthode efficace et fiable pour la dépollution des sols contaminés par le zinc et le chrome. Ces résultats positifs renforcent notre conviction quant à la pertinence et à l'efficacité de notre approche. Nous espérons que ces travaux contribueront à une meilleure compréhension et à une application plus large de l'électroremédiation dans le domaine de la dépollution des sols.

Références bibliographiques

- [1] Jobin Paul., (2006). *Maladies industrielles et syndicats au Japon*, éditions de l'EHESS
- [2] Kalay M., Canlı M., (2000). Elimination of essential (Cu and Zn) and non-essential (Cd and Pb) metals from tissue of a freshwater fish, *Tilapia zilli*. *Tr. J. Zool.*, 24: 429–436.
- [3] Baek, Kitae et al. 2009. “Electrolyte Conditioning-Enhanced Electrokinetic Remediation of Arsenic-Contaminated Mine Tailing.” *Journal of Hazardous Materials* 161(1): 457–62.
- [4]. Calvet R., 2000. *Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1. Edition France Agricole. Paris*, 83-90
- [5]. Bodin N, *Origine et devenir des polluants organiques persistants (POP) dans les écosystèmes marins. IRD – UMR 212 EME*
- [6]. Clapp, R.B. et Hornberger, M., 1978. Empirical equations for some soil hydraulic properties, *Water Resources Research* 14(4): 601-604.
- [7]. Morel-Seytoux, Kluwer., 1989. *Nato Advanced Research Workshop, 1988, Arles (France) Unsaturated Flow in Hydrologic Modeling, Theory and Practice éd., Academic Publishers.* p.531
- [8]. Sposito, G., 1989. *The chemistry of soil*, New York : Oxford University Press Inc., p 277.
- [9]. Quénéa, K., 2004. *Etude structurale et dynamique des fractions lipidiques et organiques réfractaires de sols d’une chronoséquence forêt/maïs (CESTAS, Sud-ouest de la France). Thèse de Doctorat. Université de Paris 6 (France)*
- [10]. Flogeac, K., 2004. *Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaire par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques. Thèse doctorat (université de Reims Champagne-Ardenne). Chapitre 1 (p10-20).*
- [11]. Calvet, R., 2000. *Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1. Edition France Agricole. Paris (France)*, 83-90
- [12]. Atlas, R.M. et Bartha, R., 1992. *Microbial ecology. Fundamentals and applications. 3rd edition. The Benjamin/Cummings Publishing Company. San Francisco, California (USA)*, p 563.
- [13]. Raoul Calvet. 2003. *Le sol : propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Editions France Agricole/ Dunod*, pp : 82-86,96,142,143,393,456,511
- [14]. Guymon, G.L., 1994. *Unsaturated Zone Hydrology. Prentice Hall, Englewood Cliffs. p 210*
- [15]. Li, L.Y., Li, R.S., 2000. The role of clay minerals and the effect of H⁺ ions on removal of heavy metal (Pb²⁺) from contaminated soils. *Can. Geotech.* 37(2): 296-307.
- [16]. Alloway, B.J., 1992. *Heavy metals in soil. B.J. Alloway Eds*, p 339.

- [17]. Y. Lu, Z. Gong, G. Zhang, W. Burghardt, 2003. Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China, *Geoderma*. 115: 101–111
- [18]. Drever, J.I., 1988. The geochemistry of natural waters, Prentice Hall, Inc.p 437.
- [19]. Bliefert, C., Perraud, R., 2001. Chimie de l'environnement Air-Eau-Sols, déchets. Edition, Paris ; Bruxelles : De Boeck université. Chapitre 21 (p 343-350) et chapitre 22 (p 359-360)
- [20]. Roussel, T., 2001. Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du Laboratoire Meuse Haute-Marne. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 2.
- [21] Dridi-Dhaouadi, S., 1997. Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures polyaromatiques en milieux poreux naturelle saturés : Expérience en colonne et modélisation des processus d'équilibre et des cinétiques d'interactions. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 1 (p 13-17) et chapitre 2 (p 46-55)
- [22] Davies, B.E., 1995. Lead. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 206-223
- [23] Bowen HJM, 1979. *Environmental chemistry of the elements*. New York : Academic Press.
- [24] Ouakki M. & Fekher-eddine N. 2001. Etude de l'impact de l'irrigation par les eaux usées sur la qualité des sols : évaluation des risques de contamination du sol et de certaines cultures par les métaux lourds (Cd, Zn, Pb et Cu). Projet de fin d'études, MST Protection de l'Environnement, FST de Béni Mellal.
- [25] Jorhem, L., 2008. Promoting analytical quality control of trace-element data to be presented in international journals and reports. *Accreditation and Quality Assurance*. 13: 289-292.
- [26] S. Cheng, 2003. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control, *Environmental Science and Pollution Research* 10: 192–198
- [27] P. Guo, Z. Xie, J. Li, C. Kang, J. Liu, 2005. Relationships between fractionations of Pb, Cd, Cu, Zn and Ni and Soil properties in urban soils of Changchun, China, *Chinese Geographical Science*. 15:179–185
- [28] Nadaska G, Lesny J, Michalik I. 2010. Environmental aspect of man-ganese chemistry. *Hungarian Elect J Sci* 100702:1–6.
- [29] P. Guo, Z. Xie, J. Li, C. Kang, J. Liu, 2005. Relationships between fractionations of Pb, Cd, Cu, Zn and Ni and Soil properties in urban soils of Changchun, China, *Chinese Geographical Science*. 15:179–185.
- [30] JUSTE C. (1988), « Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol », *Science du sol*, Vol. 26, n°2, pp. 103-112

- [31] ALLOWAY B. J., (1995), «Heavy metals in soils», London, Blackie academic & professional
- [32] BERT V. et DERAM A., (1999), «Guide des phytotechnologies : utilisation des plantes dans la dépollution et la réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds », France, Environnement et Développement alternatif
- [33] Möller, A., Müller, H.W., Abdullah, A., Abdelgawad, G., Utermann, J., 2005. Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta. *Geoderma*. 124: 63-71 .
- [34] D. Baize. 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Références et stratégies d'interprétation. Editions INRA. Paris. France, p408.
- [35] I. Pais et J. Benton Jones. 2000. The handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press, p223
- [36] W. Smith and H. Javad. 2003. Foundations of Materials Science and Engineering. Edition McGrawHill Professional. ISBN: 0-07-292194-3, p223.
- [37] A. Yukselen Y, Kaya A. 2008. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Eng Geol* 102:38–45
- [38] P. Babula, V. Adam, R. Opatrilova, J. Zehnalek, L. Havel, R. Kizek, 2008. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review, *Environmental Chemical Letter* 6:189–213
- [39] Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York, 866p
- [40]] L. Poggio, B. Višcaj, E. Hepperle, R. Schulin, F.A. Marsan, 2008. Introducing a method of human health risk evaluation for planning and soil quality management of heavy metal-polluted soils-an example from Grugliasco (Italy), *Landscape and Urban Planning* 88: 64–72
- [41] Mena, Esperanza, José Villaseñor, Manuel A. Rodrigo, and Pablo Cañizares. 2016. “Electrokinetic Remediation of Soil Polluted with Insoluble Organics Using Biological Permeable Reactive Barriers: Effect of Periodic Polarity Reversal and Voltage Gradient.” *Chemical Engineering Journal* 299: 30–36.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.049>.
- [42] Li, Dong et al. 2012. “Near-Anode Focusing Phenomenon Caused by the High Anolyte Concentration in the Electrokinetic Remediation of chromium(VI)-Contaminated Soil.” *Journal of Hazardous Materials* 229–230: 282–91.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.107>.
- [43] Reddy, Krishna R., Charlie Y. Xu, and Supraja Chinthamreddy. 2001. “Assessment of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Soils by Sequential Extraction Analysis.” *Journal of Hazardous Materials* 84(2–3): 279–96.

- [44] Cai, Zong Ping, Jeremiah Van Doren, Zhan Qiang Fang, and Wei Shan Li. 2015. "Improvement in Electrokinetic Remediation of Pb-Contaminated Soil near Lead Acid Battery Factory." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 25(9): 3088–95. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63937-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63937-1).
- [45] Suzuki, Tasuma et al. 2014. "EDDS-Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metal-Contaminated Clay Soils under Neutral pH Conditions." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 440: 145–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.09.050>.
- [46] Lannelli, R. et al. 2015. "Electrokinetic Remediation of Metal-Polluted Marine Sediments: Experimental Investigation for Plant Design." *Electrochimica Acta* 181: 146–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.093>.
- [47] Kim, Gye Nam, Seung Soo Kim, Jei Kwon Moon, and Jae Hyuk Hyun. 2015. "Removal of Uranium from Soil Using Full-Sized Washing Electrokinetic Separation Equipment." *Annals of Nuclear Energy* 81: 188–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.anucene.2015.01.046>.
- [48] Nystrom, Gunvor M., Lisbeth M. Ottosen, and Arne Villumsen. 2005. "Test of Experimental Set-Ups for Electrodialytic Removal of Cu, Zn, Pb and Cd from Different Contaminated Harbour Sediments." *Engineering Geology* 77(3–4 SPEC. ISS.): 349–57.
- [49] Bourdreux, Physique Universit, and Blaise Pascal. 2003. "Notion D ' ´ Electrode."
- [50] Anglada, Ane Urtiaga, and Inmaculada Ortiz. 2009. "Contributions of Electrochemical Oxidation to Waste-Water Treatment: Fundamentals and Review of Applications." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84(12): 1747–55.
- [51] Merdoud, Ouarda, Claudio Cameselle, Mohamed Oualid Boulakradeche, and Djamal Eddine Akretche. 2016. "Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil by Electrodialytic Remediation Enhanced with Organic Acids." *Environ. Sci.: Processes Impacts* 18(11): 1440–48. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EM00380J>.
- [52] Fockedey, E., and A. Van Lierde. 2002. "Coupling of Anodic and Cathodic Reactions for Phenol Electro-Oxidation Using Three-Dimensional Electrodes." *Water Research* 36(16): 4169–75.
- [53] Liu, Kexiang et al. 2016. "The Application of Homemade Neosinocalamus Affinis AC in Electrokinetic Removal Technology on Heavy Metal Removal from the MSWI Fly Ash." *Scientific Reports* 6(November): 1–12. <http://dx.doi.org/10.1038/srep39312>.

