

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA
FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

Filière : génie des procédés
Spécialité : génie de l'environnement
Présenté par :

Azizi aicha & Radjradj karima

Thème

Electro remédiation d'un sol contaminé par le zinc et le chrome hexavalent : étude des paramètres opératoires et évaluation des mécanismes de transport

Soutenu le : 28/06/2026

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

M^{me}. El hanafi Nawel

Professeur

Univ. de Bouira

Présidente

M^{me}. Arbia Laila

Professeur

Univ. de Bouira

Examinatrice

Mr Lounici Hakim.

Professeur

Univ. de Bouira

Encadreur

Année Universitaire : 2025/2026

Dédicace

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux, et que la paix et les bénédictions soient sur notre Prophète Mohammed ﷺ.

À moi-même, Pour ma persévérance, ma patience et tous les efforts fournis tout au long de ce parcours. Je me dédie ce travail avec fierté.

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de ma chère mère (**Guerroudj Houria**) , qu'Allah lui accorde Sa miséricorde et l'accueille dans Son vaste paradis. Son amour, sa tendresse et ses prières continueront à illuminer mon chemin.

À mon cher père (**Azizi Boualem**), pour son soutien indéfectible, ses sacrifices et ses encouragements constants. Je lui exprime toute ma gratitude et mon profond respect.

À ma chère sœur **Soundes** et à son époux **Adel** ,leurs encouragements, leur soutien et leur bienveillance.

À cher frère **Amine** et à son épouse **Chaïma**, pour leur affection, leur présence et leur soutien précieux.

À notre encadreur **Monsieur HAKIM LOUNICI** , pour sa disponibilité, ses précieux conseils, son accompagnement et son soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous lui adressons nos sincères remerciements et notre profonde gratitude.

À ma chère amie **Zineb**, pour son amitié sincère, son soutien et tous les moments partagés tout au long de ce parcours.

À vos chères amies : **Rabia imene, Kenza , Fatima, Kenza** pour leur soutien et leur amitié sincère

À toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Je vous dédie ce mémoire avec toute mon affection, ma reconnaissance et mon profond respect.

Aicha

Dédicace

Afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail
de recherche, je dédie ce travail :

A MES TRES CHERS PARENTS« ABDELKADER , GHERROUZ KHEIRA »

Pour votre éducation, vos sacrifices et vos encouragements.

Merci d'avoir été présents à chaque moment de ma vie.

Qu'Allah vous apporte santé, bonheur et longue vie.

A ma chère mère « NASSIMA » .

Que dieu la garde.

A mon mari « DJAFFAR »

A mon petit gosse MOHAMED AMINE

A mes petites princesses LYNA et HADIL

En témoignage de mon amour

Merci d'être présents dans ma vie

A mes chères sœurs et tous mes frères

Merci pour votre amour et votre soutien moral.

Et que ce manuscrit soit utile pour tous ceux qui en auront besoin.

..... **Karima**

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.

Abstract

Soil contamination by heavy metals is a major environmental concern due to their persistence, toxicity, and potential accumulation in ecosystems. This study investigates the feasibility of electroremediation as a treatment technique for soil contaminated with zinc (Zn) and hexavalent chromium [Cr(VI)].

Physicochemical characterization revealed that the studied soil is a silty-clay soil with a slightly alkaline pH (7.8), an electrical conductivity of 0.75 mS/cm, a cation exchange capacity of 22 cmol(+)/kg, and a carbonate content of 13%. Electroremediation experiments were conducted to evaluate the effects of initial pollutant concentration, NaCl concentration, and applied voltage on the removal of contaminants.

The results showed that increasing the applied voltage and electrolyte concentration significantly enhanced contaminant mobility and transport. Hexavalent chromium exhibited higher mobility than zinc due to its anionic nature and weaker interactions with soil constituents. Co-contamination experiments also demonstrated the possibility of simultaneous removal of both metals through their migration toward opposite electrodes.

Overall, the findings highlight the potential of electroremediation as an effective technology for the treatment of metal-contaminated soils and provide a basis for future process optimization.

Keywords: Electroremediation; Zinc; Hexavalent chromium; Contaminated soil; Heavy metals; Electrokinetic transport.

المخلص

تُعدّ ملوثات المعادن الثقيلة في التربة من أبرز المشكلات البيئية نظراً لثباتها وسميتها وقدرتها على التراكم في النظم البيئية. تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية تقنية المعالجة الكهروحرركية للتربة (Electroremediation) في إزالة الزنك (Zn) والكروم سداسي التكافؤ [Cr(VI)] من تربة ملوثة.

أظهرت نتائج التوصيف الفيزيائي والكيميائي أن التربة المدروسة ذات نسيج طمي-طيني، ودرجة حموضة قلوية قليلاً (7.8)، وموصلية كهربائية قدرها 0.75 ملي سيمنز/سم، وسعة تبادل كاتيوني بلغت 22 سننيمول(+)/كغ، مع محتوى من الكربونات يساوي 13%. وقد أجريت تجارب المعالجة الكهروحرركية لدراسة تأثير التركيز الابتدائي للملوثات، وتركيز كلوريد الصوديوم (NaCl)، والجهد الكهربائي المطبق على كفاءة إزالة الملوثات.

أظهرت النتائج أن زيادة الجهد الكهربائي وتركيز الإلكتروليت تؤدي إلى تحسين ملحوظ في حركة وانتقال الملوثات داخل التربة. كما أظهر الكروم سداسي التكافؤ قدرة أعلى على الهجرة مقارنة بالزنك بسبب طبيعته الأنيونية وضعف تفاعله مع مكونات التربة. وأكدت تجارب التلوث المزدوج إمكانية إزالة المعدنين في الوقت نفسه نتيجة هجرتهما نحو أقطاب متعاكسة.

تُبرز هذه النتائج الإمكانيات الواعدة لتقنية المعالجة الكهروحرركية في معالجة الترب الملوثة بالمعادن الثقيلة، كما تمثل أساساً علمياً لأعمال التحسين والتطوير المستقبلية لهذا النوع من المعالجات.

الكلمات المفتاحية: المعالجة الكهروحرركية، الزنك، الكروم سداسي التكافؤ، التربة الملوثة، المعادن الثقيلة، النقل الكهروحرركي.

Résumé

La contamination des sols par les métaux lourds représente un enjeu environnemental majeur en raison de leur persistance et de leur toxicité. Ce travail porte sur l'évaluation de l'électroremédiation comme technique de dépollution d'un sol contaminé par le zinc (Zn) et le chrome hexavalent [Cr(VI)].

Une caractérisation physico-chimique du sol a montré qu'il s'agit d'un sol limono-argileux présentant un pH légèrement alcalin (7,8), une conductivité électrique de 0,75 mS/cm, une capacité d'échange cationique de 22 cmol(+)/kg et une teneur en carbonates de 13 %. Des essais d'électroremédiation ont ensuite été réalisés afin d'étudier l'influence de la charge polluante initiale, de la concentration en NaCl et de la tension appliquée.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la tension et de la concentration en électrolyte améliore significativement la mobilité des contaminants. Le chrome hexavalent présente une migration plus importante que le zinc en raison de sa forme anionique et de sa faible interaction avec la matrice du sol. Les essais de co-contamination ont également confirmé la possibilité d'extraire simultanément les deux métaux.

Ces résultats démontrent le potentiel de l'électroremédiation pour le traitement des sols contaminés et constituent une base pour l'optimisation future du procédé.

Mots-clés : Electroremédiation, zinc, chrome hexavalent, sol contaminé, métaux lourds, transport électrocinétique.

Tables des matières :

Remerciements

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale :	1
Chapitre I : Remédiation des sols contaminés par le chrome et le zinc : analyse comparative des technologies conventionnelles et électrocinétiques	4
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DU CHROME ET DU ZINC DANS LES SOLS : IMPLICATIONS POUR LA REMEDIATION :	6
I.2.1. Spéciation du chrome dans les sols :	7
I.2.2. Spéciation du zinc dans les sols :	8
I.2.3. Influence des propriétés du sol sur la mobilité du chrome et du zinc :	8
I.2.4. Conséquences pour les stratégies de remédiation	10
I.3. TECHNOLOGIES CONVENTIONNELLES DE REMEDIATION DES SOLS CONTAMINÉS PAR LE CHROME ET LE ZINC :	10
I.3.1. Évolution des stratégies de remédiation des sols contaminés :	10
I.3.2. Excavation et confinement : une solution rapide mais peu durable :	11
I.3.3. Lavage des sols : extraction physicochimique des métaux :	11
I.3.4. Stabilisation et solidification : immobiliser plutôt qu'extraire :	12
I.3.5. Phytoremédiation : une technologie écologique mais lente :	13
I.3.6. Analyse comparative des performances des technologies conventionnelles :	14
I.3.7. Limites des approches conventionnelles et besoin de technologies innovantes :	15
I.4. ÉLECTROREMEDIATION APPLIQUÉE AUX SOLS CONTAMINÉS PAR LE CHROME ET LE ZINC :	15
I.4.1. Pourquoi l'électrorémediation pour le chrome et le zinc ?	16
I.4.2. Mécanismes de transport du zinc dans les systèmes électrocinétiques :	16
I.4.3. Comportement particulier du chrome sous champ électrique :	17
.....	18
Chapitre II :	39
Matériels et méthodes	39

<i>II.1</i> Objectif et démarche expérimentale :	39
<i>II.2.</i> Dispositif expérimental :	39
<i>II.3.</i> Matériels et réactifs :	41
<i>II.3.1.</i> Équipements expérimentaux :	41
2.3.2. Réactifs chimiques	42
<i>II.3.3.</i> Préparation des solutions contaminantes et électrolytiques :	42
<i>II.4.</i> Caractérisation physico-chimique du sol :	43
<i>II.4.1.</i> Détermination du pH :	43
<i>II.4.2.</i> Détermination de la conductivité électrique :	43
<i>II.4.3.</i> Détermination de la teneur en eau :	43
<i>II.4.4.</i> Détermination de la matière organique :	44
<i>II.4.5.</i> Détermination du carbone organique total :	44
<i>II.4.6.</i> Détermination des carbonates totaux :	44
<i>II.4.7.</i> Détermination de la capacité d'échange cationique :	44
<i>II.4.8.</i> Analyse granulométrique :	44
<i>II.4.9.</i> Détermination du potentiel d'oxydoréduction :	45
<i>II.4.10.</i> Détermination des concentrations initiales en zinc et en chrome :	45
<i>II.5.</i> Préparation du sol contaminé :	45
<i>II.6.</i> Préparation des solutions contaminantes et de l'électrolyte :	46
<i>II.6.1.</i> Préparation des solutions de zinc :	46
<i>II.6.2.</i> Préparation des solutions de chrome :	47
<i>II.6.3.</i> Préparation des solutions mixtes Zn–Cr(VI) :	47
<i>II.6.4.</i> Préparation de la solution électrolytique :	48
<i>II.6.5.</i> Stockage des solutions :	48
<i>II.7.</i> Procédure d'électro remédiation :	48
<i>II.8.</i> Méthodes analytiques :	49
<i>II.8.1.</i> Détermination du pH :	49
<i>II.8.2.</i> Détermination de la conductivité électrique :	50
<i>II.8.3.</i> Détermination du potentiel d'oxydoréduction :	50
<i>II.8.4.</i> Détermination des concentrations en zinc et en chrome :	50
<i>II.8.5.</i> Détermination des concentrations résiduelles dans le sol :	51
<i>II.8.6.</i> Calcul du rendement d'élimination :	51

II.8.7. Calcul de la consommation énergétique :	51
II.9. Plan expérimental et analyse statistique :	51
Calcul du rendement d'élimination	53
Calcul de la consommation énergétique.....	54
Chapitre III :	55
Chapitre III	55
RESUTATS ET DISCUSSIONS	55
III.1. Caractérisation physico-chimique du sol :	55
III.1.1. Propriétés physico-chimiques du sol :	55
III.1.2. Composition granulométrique et texture du sol :	58
III.1.3. Aptitude du sol à l'électro remédiation des métaux lourds :	61
III.2. ÉVOLUTION DES PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES AU COURS DU TRAITEMENT :	63
III.3.1. Effet de la charge polluante initiale :	72
Influence de la charge polluante sur l'extraction du chrome hexavalent	73
Influence de la charge polluante sur l'extraction du zinc.....	73
Comparaison entre le zinc et le chrome	74
Analyse globale.....	74
Chapitre IV	87
Chapitre IV	88
Optimisation statistique de l'électroremédiation du zinc et du chrome hexavalent par plan composite centré.....	88
IV.1. INTRODUCTION :	88
IV.2. SELECTION DES FACTEURS EXPERIMENTAUX :	89
IV.3. CONSTRUCTION DU PLAN COMPOSITE CENTRE :	91
IV.4. DEVELOPPEMENT DU MODELE MATHEMATIQUE :	93
IV.5. OPTIMISATION DE L'ELIMINATION DU ZINC :	95
IV.5.1. Résultats expérimentaux du plan composite centré :	95
IV.5.2. Analyse de variance (ANOVA) :	97
IV.5.3. Effets principaux des variables opératoires :.....	99
IV.5.4. Diagramme de Pareto des effets standardisés :	100
IV.5.5. Validation du modèle :	102

IV.5.6. Analyse des surfaces de réponse :	104
IV.5.6.1. Effet combiné de la tension appliquée et du pH :	104
IV.5.6.2. Effet combiné de la concentration en NaCl et du pH :	104
IV.5.6.3. Effet combiné du temps de traitement et de la tension appliquée :	105
IV.5.7. Synthèse de l'optimisation de l'élimination du zinc :	105
IV.6. Optimisation de l'élimination du chrome hexavalent :	107
IV.6.1. Résultats expérimentaux du plan composite centré :	108
IV.6.2. Analyse de variance (ANOVA) :	109
IV.6.3. Effets principaux des variables opératoires :	111
IV.6.4. Analyse des surfaces de réponse :	113
IV.6.4.1. Effet combiné de la tension appliquée et du pH :	113
IV.6.4.2. Effet combiné de la concentration en NaCl et du pH :	116
IV.6.4.3. Effet combiné du temps de traitement et de la tension appliquée :	117
IV.6.5. Synthèse de l'optimisation de l'élimination du chrome hexavalent :	117
IV.6.5. Synthèse de l'optimisation de l'élimination du chrome hexavalent :	118
IV.7. Optimisation multicritère et validation expérimentale :	119
IV.7.1. Détermination des conditions optimales globales :	120
IV.7.2. Fonction de désirabilité :	121
IV.7.3. Validation expérimentale des conditions optimales :	121
IV.7.4. Discussion comparative des comportements du zinc et du chrome hexavalent :	122
IV.8. Conclusion du chapitre :	122
Conclusion générale	128
Références	131
Références à intégrer	133

Listes des figures

Figure I-1 Sources, transferts environnementaux et impacts éco toxicologiques du chrome et du zinc dans les sols.	6
Figure I-2 Spéciation et comportement environnemental du chrome dans les sols.	7
Figure I-3 Influence des propriétés du sol sur la mobilité du chrome et du zinc	9
Figure I-4 Principes et performances du lavage des sols contaminés par le chrome et le zinc. .	12
Figure I-5 :Comparaison des mécanismes de phytoextraction et de phytostabilisation du chrome et du zinc.	14
Figure I-6: Comparaison multicritère des principales technologies conventionnelles de remédiation des sols contaminés par le chrome et le zinc.....	15
Figure I-7 : Principe de l'électro remédiation parmi les technologies de traitement du chrome et du zinc.....	16
Figure I.8 schéma d'Application Electro-Fenton in situ	18
Figure I-9 Réduction du Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro-valent couplées à l'électrorémédiation	25

<i>Figure II.1 diapositive expérimentale d'électrorémédiation</i>	41
---	----

Figure III.1. Localisation géographique du site de prélèvement du sol au niveau du Pôle Technologique de l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira (Algérie).....	58
Figure III.2. Diagramme textural USDA du sol étudié. Le point représentatif (32 % argile, 40 % limon et 28 % sable) positionne le matériau dans la classe texturale des sols limono-argileux.	62
. Figure III 3. Évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique lors de l'électroremédiation du zinc.....	66
Figure III.4. Évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique lors de l'électroremédiation du chrome hexavalent.....	67
Figure III.5. Évolution de la tension électrique au cours des essais d'électroremédiation du zinc et du chrome hexavalent.....	69
Figure III.6. Variation de l'intensité du courant au cours des essais d'électroremédiation du zinc et du chrome hexavalent.....	70
Figure III.7. Evolution des concentrations en chrome dans le compartiment électrolytique pour différentes charges polluantes initiales	77
Figure III.8. Evolution des concentrations en zinc dans le compartiment électrolytique pour différentes charges polluantes initiales	77
Figure III.9. Influence de la concentration en NaCl sur l'extraction du chrome hexavalent.....	80

Figure III.10. Influence de la concentration en NaCl sur l'extraction du chrome hexavalent.....	80
Figure III.11. Évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique pour différentes concentrations en NaCl	80
Figure III.12. Influence de la tension appliquée sur l'évolution des concentrations en chrome dans les compartiment électrolytique	83
Figure III.13. Évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique pour différentes tensions appliquées	83
Figure III.14. Évolution simultanée des concentrations en zinc et en chrome dans les compartiments électrolytiques lors du traitement d'un sol Co-contaminé	86
Figure III.15. Evolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique lors de l'electroremediation simultanée du zinc et du Cr hexavalent	86
Figure IV.4.1. Effets principaux de la tension appliquée ; du temps de traitement ; de la concentration en NaCl et du pH sur le rendement d élimination du zn contenu lors de l' etude RSM.....	103
Figure IV.4.2 diagramme de Pareto des effets standardisés pour l'élimination du zinc	105
Figure IV.4.3 comparaison entre les valeurs experimentales et les valeursprédite pour le rendement d'éliminationdu zinc	107

Listes des tableaux

<u>Tableau I-1 Performances des technologies conventionnelles de remédiation pour le chrome et le zinc (synthèse de travaux antérieurs, 2013-2025)</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-2. Performances de l'électrorémediation conventionnelle pour le chrome et le zinc (synthèse de travaux antérieurs, 2015-2025)</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-3 . Comparaison des performances entre électrorémediation conventionnelle et systèmes hybrides pour le chrome et le zinc (données 2022-2025)</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-4. Performances des agents complexants en électrorémediation hybride pour le chrome et le zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-5 Performances des systèmes EK-PRB pour le chrome et le zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-6 Performances des systèmes EKR assistés par biochar pour le chrome et le zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-7 Performances des systèmes EKR avec nanomatériaux pour le chrome et le zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-8 Performances des systèmes de phyto-électrorémediation pour le chrome et le zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-9. Synthèse comparative des performances des systèmes hybrides EKR pour le chrome et le zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-10 Directions de recherche prioritaires pour les systèmes hybrides (2025-2030)</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-11 Synthèse des rendements d'élimination (ou réduction de mobilité) des technologies de remédiation pour le chrome et le zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-12 Estimation des coûts relatifs des différentes technologies de remédiation (ordre de grandeur)</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-13 Comparaison de la consommation énergétique et de l'empreinte carbone approximative</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-14 Impact des technologies sur les propriétés du sol</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-15 Potentiel de récupération des métaux par technologie</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-16 . Matrice d'évaluation multicritère des technologies de remédiation pour le chrome et le zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-17 Principaux verrous scientifiques et technologiques pour l'électrorémediation du chrome et du zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau I-18 Matériaux avancés pour l'électrorémediation du chrome et du zinc : état de l'art et perspectives</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau II-19 . Principaux réactifs utilisés dans cette étude</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau II-20 . Paramètres physico-chimiques analysés pour la caractérisation du sol</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau II-21 Variables indépendantes utilisées dans le plan composite centré</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau II-22 Principaux paramètres suivis au cours des essais d'électroremédiation</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau III- 23 . Propriétés physico-chimiques du sol utilisé dans l'étude</u>	Erreur ! Signet non défini.

<u>Tableau III-24 Composition granulométrique du sol étudié</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV- 25 Variables indépendantes et niveaux expérimentaux du plan composite centré</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV-26Matrice expérimentale du plan composite centré (CCD)..</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV-27Résultats expérimentaux du plan composite centré pour l'élimination du zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV-28Analyse de variance (ANOVA) du modèle d'élimination du zinc</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV-29 Conditions optimales d'élimination du zinc.....</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV-30 . Résultats expérimentaux du plan composite centré pour l'élimination du chrome hexavalent.....</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV-31 Analyse de variance (ANOVA) du modèle d'élimination du chrome hexavalent</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV-32 Conditions optimales d'élimination du chrome hexavalent</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV-33 . Conditions optimales d'élimination du chrome hexavalent</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV- 34 Conditions optimales individuelles obtenues pour le zinc et le chrome hexavalent</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Tableau IV-35 Validation expérimentale des conditions optimales.....</u>	Erreur ! Signet non défini.

Liste des abréviations

- **Cr** : Chrome, élément métallique contaminant largement présent dans les rejets industriels.
- **Zn** : Zinc, métal lourd essentiel à faible dose mais toxique à forte concentration.
- **Cr(III)** : Chrome trivalent, forme relativement stable et moins toxique du chrome.
- **Cr(VI)** : Chrome hexavalent, forme hautement toxique, mobile et cancérogène.
- **Zn²⁺** : Ion zinc divalent, forme dissoute et biodisponible du zinc.
- **EKR** : Electrokinetic Remediation, technique de dépollution des sols basée sur un champ électrique.
- **EDTA** : Acide éthylènediaminetétraacétique, agent complexant utilisé pour mobiliser les métaux.
- **EDDS** : Acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique, agent complexant biodégradable.
- **nZVI** : Nanoparticules de fer zéro-valent, utilisées pour la réduction et la dégradation des contaminants.
- **PRB** : Permeable Reactive Barrier, barrière réactive utilisée pour traiter les polluants dans les sols et les eaux souterraines.
- **3D-EKR** : Électrorémediation tridimensionnelle, configuration avancée améliorant la distribution du champ électrique dans le sol.
- **EK-PRB** : Couplage entre électrorémediation et barrière réactive perméable.
- **CEC** : Capacité d'échange cationique, paramètre indiquant la capacité du sol à retenir les ions.
- **pH** : Potentiel hydrogène, indicateur d'acidité ou d'alcalinité du milieu.
- **REDOX (Eh)** : Potentiel d'oxydoréduction, contrôlant les formes chimiques des éléments dans le sol.

- **IARC** : International Agency for Research on Cancer, organisme international classant les substances cancérogènes.
- **OMS** : Organisation mondiale de la santé, organisme de référence en santé publique mondiale.
- **FAO** : Food and Agriculture Organization, organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture.
- **Fe⁰** : Fer zéro-valent, forme réduite du fer utilisée en traitement environnemental.
- **MnFe₂O₄** : Oxyde mixte de manganèse et de fer, utilisé comme matériau réactif en remédiation des sols et des eaux.

Introduction

Introduction générale :

L'industrialisation croissante, l'expansion des activités minières, métallurgiques, électrochimiques et agricoles ont entraîné une augmentation significative de la contamination des sols par les métaux lourds. Ces contaminants persistent durablement dans l'environnement en raison de leur caractère non biodégradable et représentent une menace importante pour les écosystèmes, les ressources en eau et la santé humaine. Parmi les polluants métalliques les plus préoccupants figurent le zinc (Zn) et le chrome hexavalent [Cr(VI)], largement utilisés dans de nombreux procédés industriels tels que la galvanisation, le tannage des cuirs, la fabrication de pigments, les traitements de surface et les industries métallurgiques.

Le chrome hexavalent est particulièrement préoccupant en raison de sa forte toxicité, de son caractère cancérigène et de sa grande mobilité dans les milieux naturels. Le zinc, bien qu'étant un oligoélément essentiel à faible concentration, peut devenir toxique lorsqu'il est présent en excès dans les sols et les eaux. La présence simultanée de ces contaminants dans les sols constitue un problème environnemental majeur nécessitant le développement de technologies de dépollution efficaces, économiquement viables et respectueuses de l'environnement.

Plusieurs techniques ont été développées pour la réhabilitation des sols contaminés, notamment l'excavation, le confinement, la stabilisation/solidification, le lavage des sols, la phytoremédiation et les procédés électrocinétiques. Parmi ces approches, l'électroremédiation apparaît comme une technologie prometteuse pour le traitement des sols à faible perméabilité. Cette technique repose sur l'application d'un champ électrique à travers le sol afin de mobiliser les contaminants par électromigration, électroosmose et électrophorèse. Elle présente plusieurs avantages tels qu'une faible perturbation du site traité, une mise en œuvre relativement simple et une bonne efficacité pour l'extraction des espèces métalliques.

Au cours des dernières décennies, de nombreux travaux ont démontré le potentiel de l'électroremédiation pour l'élimination des métaux lourds des sols contaminés. Toutefois, les performances du procédé demeurent fortement dépendantes des caractéristiques physico-chimiques du sol ainsi que des conditions opératoires appliquées. Des paramètres tels que le pH, la conductivité électrique, la capacité d'échange cationique, la concentration en électrolyte support, la tension appliquée ou encore le temps de traitement influencent directement la mobilité des contaminants et l'efficacité globale du procédé.

En Algérie, les études consacrées à l'électroremédiation des sols contaminés demeurent encore limitées malgré l'importance croissante des problématiques liées à la pollution des sols par les activités industrielles et urbaines. De ce fait, un effort particulier a été consacré à la conception et à la mise au point d'un protocole expérimental adapté aux conditions locales. La réalisation du dispositif expérimental, le choix des paramètres opératoires et l'adaptation des méthodes analytiques ont nécessité un travail préliminaire important afin de garantir la fiabilité et la reproductibilité des résultats obtenus. À notre connaissance, les travaux portant sur l'électroremédiation simultanée du zinc et du chrome hexavalent dans un sol algérien demeurent très peu documentés.

L'objectif principal de ce mémoire est d'évaluer l'efficacité de l'électroremédiation pour le traitement d'un sol contaminé par le zinc et le chrome hexavalent. Une caractérisation détaillée du sol a été réalisée afin d'identifier les paramètres susceptibles d'influencer la mobilité des contaminants. Une étude expérimentale a ensuite été menée pour analyser l'effet de différents paramètres opératoires, notamment la charge polluante initiale, la concentration en chlorure de sodium et la tension appliquée. Enfin, une approche d'optimisation basée sur la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) associée à un plan composite centré (CCD) a été envisagée afin d'identifier les conditions opératoires optimales du procédé.

Le présent mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique consacrée à la pollution des sols par les métaux lourds et aux principes de l'électroremédiation. Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés, les méthodes analytiques ainsi que le dispositif expérimental mis en œuvre. Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation du sol, à l'étude des paramètres opératoires et à l'évaluation des performances du procédé d'électroremédiation.

Chapitre I

*Remédiation des sols contaminés par le chrome et
le zinc : analyse comparative des technologies
conventionnelles et électrocinétiques*

Chapitre I : Remédiation des sols contaminés par le chrome et le zinc : analyse comparative des technologies conventionnelles et électrocinétiques

I.1. INTRODUCTION

La contamination des sols par les métaux lourds constitue l'un des défis environnementaux majeurs du XXI^e siècle en raison de leur persistance, de leur toxicité et de leur impact à long terme sur les écosystèmes terrestres et les ressources en eau. Contrairement aux polluants organiques, les métaux ne sont pas biodégradables et peuvent demeurer dans les sols pendant plusieurs décennies, voire plusieurs siècles, tout en conservant leur potentiel toxique. Leur accumulation progressive modifie les propriétés physicochimiques des sols, perturbe les fonctions biologiques essentielles et favorise leur transfert vers les chaînes alimentaires et les eaux souterraines (Alloway, 2013 ; Kumar et al., 2021). Une revue récente de la littérature confirme que les métaux lourds, tels que le zinc et le chrome, persistent dans l'environnement, envahissent la chaîne alimentaire et posent des problèmes aigus de santé publique (Latif et al., 2025).

Parmi les métaux les plus fréquemment rencontrés sur les sites contaminés, le chrome (Cr) et le zinc (Zn) occupent une place particulière en raison de leur abondance dans les activités industrielles et de leurs comportements géochimiques contrastés. Ces deux éléments sont largement utilisés dans les secteurs de la métallurgie, de la galvanoplastie, du traitement de surface des métaux, de l'industrie chimique, de la fabrication de pigments, des batteries et des activités minières. Les rejets associés à ces activités ont entraîné une contamination étendue des sols dans de nombreuses régions industrielles à travers le monde, notamment en Europe, en Chine, en Inde et en Amérique du Nord (Li et al., 2023 ; Wang et al., 2024).

Le chrome est considéré comme l'un des contaminants métalliques les plus préoccupants en raison de sa spéciation complexe et de sa toxicité élevée. Dans l'environnement, il se trouve principalement sous deux états d'oxydation stables : le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI). Le Cr(III) est généralement peu mobile et constitue un oligoélément essentiel à faible concentration. À l'inverse, le Cr(VI) présente une forte mobilité dans les sols et les eaux, traverse facilement les membranes biologiques et possède des propriétés mutagènes, génotoxiques et cancérigènes reconnues (IARC, 2018 ; Zhitkovich, 2023). La présence de chrome hexavalent dans les sols contaminés constitue ainsi un risque majeur pour les écosystèmes et la santé humaine. Des travaux récents ont montré que la réduction du Cr(VI) en Cr(III) peut être efficacement catalysée par des nanomatériaux ou des systèmes électrochimiques, ouvrant la voie à des stratégies de remédiation innovantes (Singh et al., 2025 ; Xiong et al., 2025).

Le zinc présente un comportement différent. Bien qu'il soit également considéré comme un métal lourd dans les études environnementales, il constitue un micronutriment indispensable au métabolisme des plantes, des animaux et des micro-organismes. Cependant, lorsque sa concentration dépasse certains seuils, il devient phytotoxique et peut inhiber l'activité microbienne, altérer la fertilité des sols et provoquer des effets toxiques sur les organismes

aquatiques et terrestres (Kabata-Pendias, 2019). La contamination au zinc est particulièrement fréquente à proximité des fonderies, des activités minières et des installations de galvanisation. Des études de cas récentes ont démontré que des plantes hyperaccumulatrices comme *Noccaea caerulescens* peuvent accumuler du zinc dans leurs feuilles à des niveaux dépassant 300 g/ha sur des intervalles de deux mois, confirmant le potentiel de la phytoremédiation pour ce métal.

La gestion des sols contaminés par le chrome et le zinc demeure particulièrement complexe en raison de la diversité des formes chimiques que ces métaux peuvent présenter. Leur mobilité, leur biodisponibilité et leur toxicité dépendent fortement du pH, du potentiel redox, de la teneur en matière organique et de la minéralogie du sol. Dans de nombreux cas, les métaux sont associés à différentes fractions géochimiques, allant des formes échangeables, facilement mobilisables, aux formes résiduelles, fortement stabilisées dans la matrice minérale (Tessier et al., 1979 ; Bolan et al., 2014). Cette hétérogénéité complique considérablement le choix des stratégies de remédiation et explique les importantes variations de performances observées entre les différentes technologies de traitement.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses techniques ont été développées pour réduire les risques liés aux sols contaminés par le chrome et le zinc. Ces approches comprennent notamment l'excavation et le confinement, le lavage des sols, la stabilisation-solidification, la phytoremédiation et les procédés électrocinétiques. Chacune de ces technologies présente des avantages et des limites spécifiques en termes d'efficacité, de coût, de durée de traitement, d'impact environnemental et de possibilité de récupération des métaux extraits (Reddy et Cameselle, 2009 ; Voccianti et al., 2021). Des innovations récentes, comme l'utilisation d'agents de lixiviation efficaces (FeCl_3) ou de barrières réactives perméables couplées à l'électrocinétique, permettent désormais d'atteindre des rendements d'extraction supérieurs à 95 % pour certains métaux (Ganesh et al., 2025 ; Suanon et al., 2025).

Parmi ces différentes approches, l'électrorémédiation suscite un intérêt croissant en raison de sa capacité à mobiliser efficacement les contaminants métalliques dans les sols à faible perméabilité, où les technologies conventionnelles montrent souvent leurs limites. Les mécanismes d'électromigration, d'électroosmose et de contrôle électrochimique du milieu favorisent la désorption et le transport des métaux vers des zones de collecte, ouvrant ainsi la voie à des stratégies combinant dépollution et récupération des ressources (Han et al., 2021 ; Wen et al., 2021). Les performances particulièrement élevées rapportées pour le chrome et le zinc ont contribué à faire de l'électrorémédiation l'une des technologies les plus prometteuses pour le traitement des sols contaminés par les métaux lourds. Les développements récents incluent des systèmes tridimensionnels (3D-EKR) utilisant du biochar modifié, qui améliorent encore l'efficacité d'extraction tout en réduisant la consommation énergétique (Suanon et al., 2025).

Dans ce contexte, l'objectif du présent volet est d'évaluer de manière critique les principales technologies de remédiation appliquées aux sols contaminés par le chrome et le zinc, en mettant l'accent sur les mécanismes de traitement, les performances rapportées dans la littérature et les facteurs contrôlant leur efficacité. Une attention particulière sera accordée aux procédés électrocinétiques et aux technologies hybrides émergentes afin de déterminer dans quelle

mesure l'électrorémediation peut constituer une alternative durable et performante aux approches conventionnelles de gestion des sols contaminés.

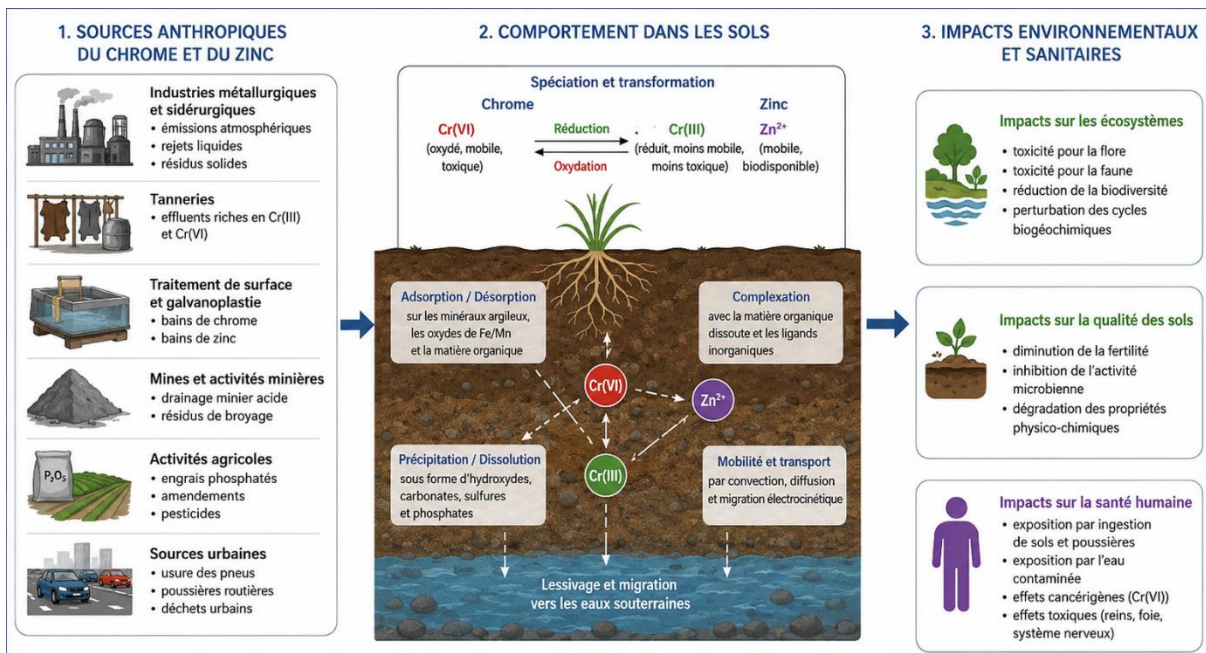


Figure I-1 Sources, transferts environnementaux et impacts éco toxicologiques du chrome et du zinc dans les sols.

I.2. COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DU CHROME ET DU ZINC DANS LES SOLS : IMPLICATIONS POUR LA REMEDIATION :

L'efficacité des technologies de remédiation appliquées aux sols contaminés par les métaux lourds dépend largement de la mobilité, de la biodisponibilité et de la spéciation chimique des contaminants présents dans la matrice solide. Dans le cas du chrome et du zinc, les mécanismes de transport et les interactions avec les constituants du sol diffèrent considérablement en raison de leurs propriétés chimiques respectives. Cette différence explique en grande partie les variations observées dans les performances des procédés de dépollution, notamment celles des technologies électrocinétiques.

La compréhension du comportement géochimique du chrome et du zinc constitue ainsi une étape préalable indispensable à la sélection et à l'optimisation des stratégies de remédiation. En effet, la mobilité réelle d'un métal dans un sol ne dépend pas uniquement de sa concentration totale, mais surtout de sa distribution entre les différentes fractions géochimiques et de sa capacité à être désorbée ou dissoute sous l'effet des conditions environnementales (Bolan et al., 2014 ; Alloway, 2013). Des analyses récentes confirment que des facteurs tels que les propriétés du sol, la chimie de l'eau, la variabilité climatique et les activités anthropiques influencent de manière critique la distribution et la transformation des métaux comme le Cr et le Zn dans l'environnement (Latif et al., 2025 ; Wang et al., 2024).

I.2.1. Spéciation du chrome dans les sols :

Le chrome présente un comportement environnemental particulièrement complexe en raison de la présence de plusieurs états d'oxydation stables. Dans les sols naturels, les formes prédominantes sont le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI), dont les propriétés physicochimiques et toxicologiques sont radicalement différentes.

Le Cr(III) est généralement considéré comme la forme thermodynamiquement stable dans les milieux réducteurs. Il présente une faible solubilité et tend à former des hydroxydes insolubles ou des complexes fortement adsorbés sur les oxydes de fer, les minéraux argileux et la matière organique. Cette forte affinité pour les surfaces solides limite considérablement sa mobilité dans les sols (Zhitkovich, 2023).

À l'inverse, le Cr(VI) est principalement présent sous forme d'oxyanions, le chromate (CrO_4^{2-}) ou le dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), selon le pH du milieu. Ces espèces présentent une mobilité élevée en raison de leur faible adsorption sur la plupart des constituants minéraux du sol. Elles peuvent ainsi migrer facilement vers les eaux souterraines et être rapidement assimilées par les organismes vivants.

La conversion entre Cr(III) et Cr(VI) est fortement influencée par le potentiel redox et le pH du milieu. Les conditions oxydantes favorisent l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI), tandis que la présence de matière organique, de sulfures ou de fer ferreux peut induire la réduction du Cr(VI) en Cr(III), ce qui diminue sa mobilité et sa toxicité (Richard et Bourg, 1991). Des travaux récents ont mis en évidence le rôle crucial des oxydes de manganèse dans l'oxydation naturelle du Cr(III) dans les sols, un processus souvent sous-estimé dans les modèles prédictifs (Singh et al., 2025).

Cette dualité chimique constitue l'une des principales difficultés de remédiation du chrome. Une stratégie efficace doit non seulement permettre l'extraction du contaminant, mais également en contrôler la spéciation afin d'éviter la formation ou la remobilisation des formes les plus toxiques

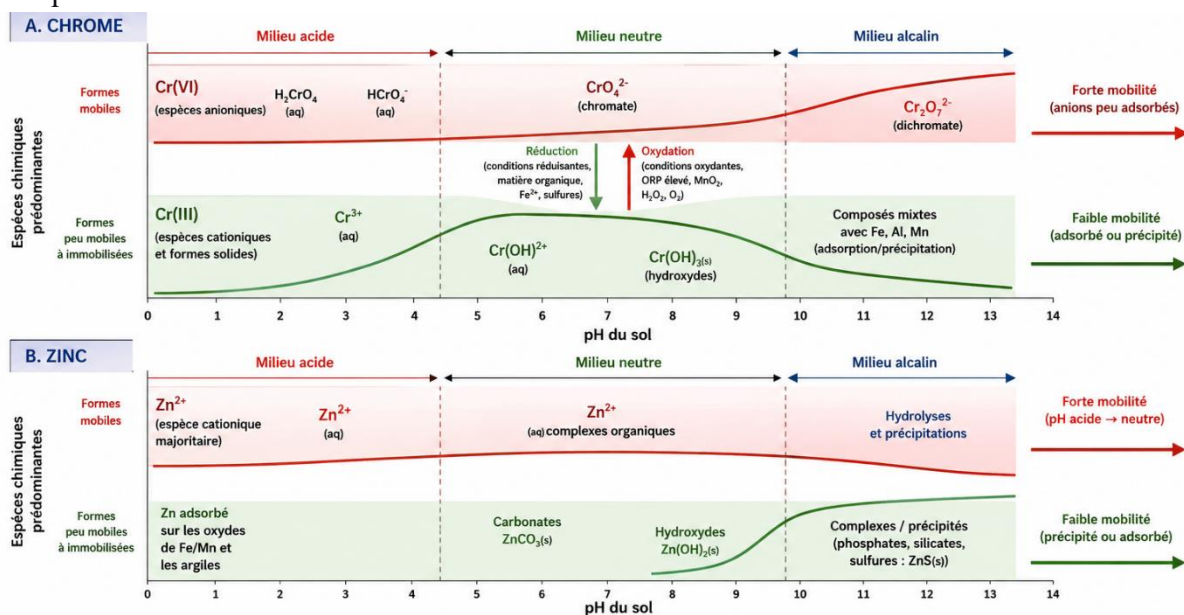


Figure I-2 Spéciation et comportement environnemental du chrome dans les sols.

I.2.2. Spéciation du zinc dans les sols :

Contrairement au chrome, le zinc est principalement présent sous forme de cation divalent Zn^{2+} dans les conditions environnementales courantes. Son comportement est principalement régi par les réactions d'adsorption, de complexation et de précipitation qui se produisent au sein de la matrice du sol.

Le zinc peut être distribué dans plusieurs compartiments géochimiques :

- Fraction échangeable ;
- fraction liée aux carbonates ;
- fraction associée aux oxydes de fer et de manganèse ;
- fraction liée à la matière organique ;
- fraction résiduelle intégrée aux minéraux primaires.

La fraction échangeable correspond généralement à la forme la plus mobile et la plus biodisponible. À l'inverse, les fractions résiduelles sont fortement stabilisées et difficiles d'accès pour les procédés de remédiation.

Le pH constitue le principal facteur qui contrôle la mobilité du zinc. Dans les sols acides, la solubilité du Zn^{2+} augmente fortement en raison de la protonation des surfaces minérales et de la dissolution progressive des carbonates. À mesure que le pH augmente, le zinc tend à précipiter sous forme d'hydroxydes, de carbonates ou de phosphates peu solubles, ce qui réduit considérablement sa mobilité (Kabata-Pendias, 2019). Cette forte sensibilité au pH explique pourquoi les procédés générant des gradients acides, comme l'électrorémediation, peuvent favoriser efficacement la mobilisation du zinc dans les sols contaminés. Des études récentes ont également montré que la présence de matière organique dissoute peut complexer le zinc et augmenter sa mobilité, même dans des conditions de pH proches de la neutralité (Ganesh et al., 2025).

I.2.3. Influence des propriétés du sol sur la mobilité du chrome et du zinc :

La mobilité des métaux ne dépend pas uniquement de leur spéciation intrinsèque. Les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques du sol jouent également un rôle déterminant dans son comportement environnemental. Le pH apparaît comme le facteur le plus influent. Une diminution du pH favorise généralement la solubilisation du zinc et la désorption du Cr(III), tandis que le Cr(VI) reste relativement mobile dans un large éventail de conditions environnementales.

La matière organique exerce des effets contrastés. D'une part, elle peut immobiliser les métaux par complexation ou par adsorption. D'autre part, elle favorise souvent la réduction du Cr(VI) en Cr(III), ce qui en réduit la mobilité et la toxicité. Les oxydes et oxyhydroxydes de fer constituent également des phases géochimiques majeures dans le contrôle de la mobilité des métaux. Ils possèdent une forte capacité d'adsorption vis-à-vis du chrome et du zinc et agissent fréquemment comme des puits géochimiques naturels limitant leur transfert vers les eaux souterraines (Bolan et al., 2014).

La texture du sol influence également les processus de transport. Les sols argileux présentent généralement une capacité d'adsorption plus élevée que les sols sableux, en raison de leur

surface spécifique et de leur capacité d'échange cationique élevées. Cette caractéristique limite souvent la mobilité des métaux et en complique l'extraction. Des travaux récents ont quantifié l'influence de la granulométrie : dans les sols à grains grossiers, l'efficacité d'extraction électrocinétique peut dépasser 80 %, alors qu'elle chute en deçà de 50 % dans les fractions argileuses, en raison de la forte adsorption et de la faible perméabilité (Suanon et al., 2025).

Les concentrations totales en métaux fournissent souvent des informations insuffisantes pour évaluer les risques environnementaux et les performances potentielles des procédés de remédiation. Les études modernes privilégient ainsi l'analyse du fractionnement géochimique afin d'identifier les formes réellement mobiles ou biodisponibles.

La méthode de référence développée par Tessier et al. (1979) distingue généralement cinq fractions :

1. fraction échangeable ;
2. fraction liée aux carbonates ;
3. fraction associée aux oxydes Fe/Mn ;
4. fraction liée à la matière organique ;
5. fraction résiduelle.

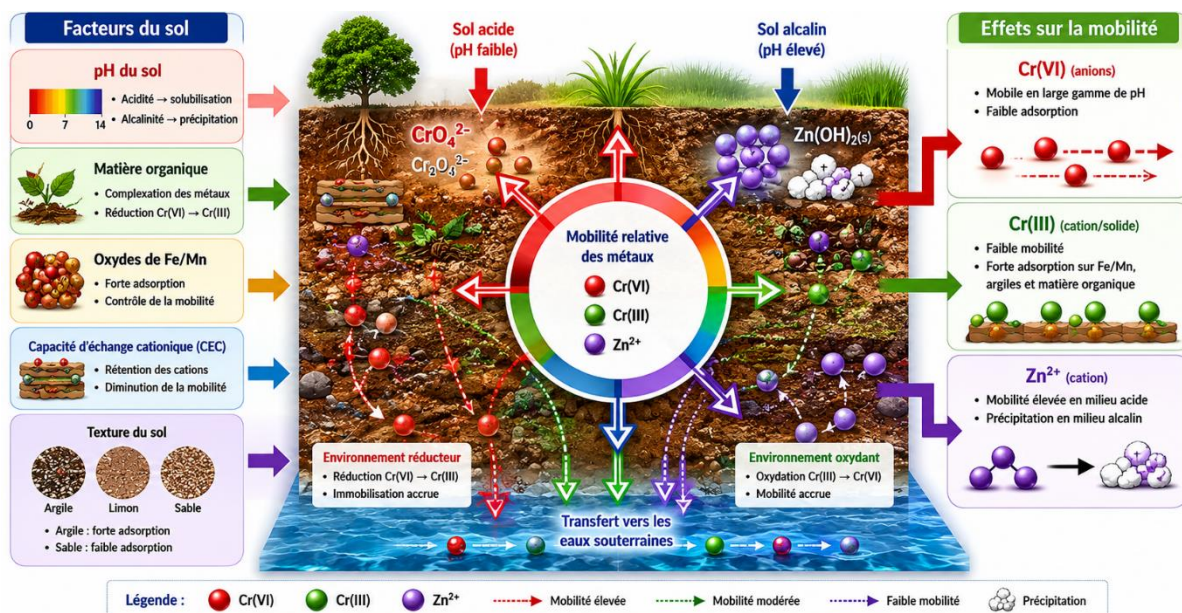


Figure I-3 Influence des propriétés du sol sur la mobilité du chrome et du zinc

Les fractions échangeables et carbonatées sont généralement considérées comme les plus facilement extractibles par les procédés électrocinétiques et les techniques de lavage des sols. À l'inverse, les fractions résiduelles nécessitent souvent des traitements beaucoup plus agressifs ou demeurent pratiquement inaccessibles.

Pour le zinc, la part de métal présente dans les fractions échangeables peut dépasser 40 % dans certains sols industriels, ce qui explique les rendements élevés souvent observés lors des traitements électrocinétiques. En revanche, le chrome est fréquemment associé aux oxydes de

fer ou à la matière organique, ce qui réduit sa mobilité apparente et complique son extraction (Wen et al., 2021). Une connaissance précise du fractionnement du chrome est essentielle, car les techniques de stabilisation/solidification, bien qu'efficaces pour séquestrer le chrome, soulèvent des inquiétudes quant à leur stabilité à long terme si les conditions redox viennent à changer (Xiong et al., 2025).

I.2.4. Conséquences pour les stratégies de remédiation

Les différences fondamentales observées entre le chrome et le zinc ont des implications directes sur le choix des technologies de traitement.

Le zinc est généralement considéré comme un contaminant relativement mobile dont l'extraction repose principalement sur sa mise en solution et son transport sous forme de Zn^{2+} . Les procédés électrocinétiques, le lavage des sols et certaines techniques phytoextractives s'avèrent particulièrement efficaces pour ce métal. Des études récentes montrent que des agents chélatants biodégradables comme l'EDDS ou des acides organiques faibles permettent d'atteindre des rendements d'extraction du zinc supérieurs à 90 % en combinaison avec l'électrorémediation (Wang et al., 2022).

Le chrome, au contraire, pose un problème plus complexe. Son comportement dépend fortement de son état d'oxydation et des transformations géochimiques susceptibles de survenir au cours du traitement. Dans ce cas, les stratégies de remédiation doivent souvent combiner la réduction chimique, l'immobilisation et l'extraction afin de garantir une diminution durable des risques environnementaux. L'utilisation de nanoparticules de fer zéro-valent (nZVI) ou de biochars modifiés permet ainsi de réduire le Cr(VI) en Cr(III) tout en favorisant son adsorption ou sa précipitation (Latif et al., 2025 ; Suanon et al., 2025).

Cette distinction fondamentale explique pourquoi les performances des différentes technologies de remédiation varient de manière significative entre le chrome et le zinc. Elle constitue également la clé de compréhension des résultats comparatifs qui seront présentés dans les sections suivantes.

I.3. TECHNOLOGIES CONVENTIONNELLES DE REMEDIATION DES SOLS CONTAMINÉS PAR LE CHROME ET LE ZINC :

I.3.1. Évolution des stratégies de remédiation des sols contaminés :

La gestion des sols contaminés par les métaux lourds a connu une évolution importante au cours des dernières décennies. Les premières approches reposaient essentiellement sur l'excavation et l'élimination des sols pollués dans des centres de stockage spécialisés. Bien que ces méthodes permettent une réduction rapide du risque local, elles ne constituent pas une véritable solution de dépollution, puisqu'elles ne font que déplacer la contamination vers un autre site (Mulligan et al., 2001).

L'émergence des principes du développement durable et de l'économie circulaire a progressivement favorisé le développement de technologies capables non seulement de réduire la mobilité ou la toxicité des contaminants, mais également de préserver les fonctions écologiques des sols et, lorsque c'est possible, de récupérer les ressources métalliques contenues dans les matrices contaminées (Voccianti et al., 2021 ; Latif et al., 2025).

Aujourd'hui, les technologies conventionnelles de remédiation des sols contaminés par le chrome et le zinc peuvent être regroupées en quatre grandes catégories :

- les techniques d'excavation et de confinement ;
- les procédés physicochimiques d'extraction (lavage des sols) ;
- les méthodes d'immobilisation (stabilisation-solidification) ;
- les approches biologiques (phytoremédiation, rhizoremédiation).

Le choix de la technologie dépend généralement de la concentration des contaminants, de leur spéciation, des caractéristiques du sol et des objectifs de réhabilitation du site.

I.3.2. Excavation et confinement : une solution rapide mais peu durable :

L'excavation demeure l'une des stratégies les plus couramment utilisées pour les sites fortement contaminés par les métaux lourds. Cette approche consiste à retirer mécaniquement les sols pollués afin de les transférer vers des centres de traitement ou de stockage spécialisés.

Son principal avantage réside dans sa rapidité d'exécution. Les concentrations de contaminants peuvent être réduites quasi immédiatement, et les objectifs réglementaires sont généralement atteints dès la fin des travaux. Les taux d'élimination apparents dépassent souvent 95 % puisque le contaminant est physiquement retiré du site (FRTR, 2023).

Cependant, cette efficacité apparente cache plusieurs limites importantes. L'excavation génère des coûts très élevés liés aux opérations de terrassement, de transport et de gestion des déchets. Elle entraîne également une perturbation importante des propriétés physiques, biologiques et écologiques du sol. De plus, cette approche ne traite pas réellement la contamination mais la déplace vers un autre environnement. Cette logique est aujourd'hui de plus en plus remise en question dans le cadre des stratégies de gestion durable des sols (Ganesh et al., 2025).

I.3.3. Lavage des sols : extraction physicochimique des métaux :

Le lavage des sols constitue l'une des technologies les plus couramment utilisées pour l'extraction du chrome et du zinc. Cette technique repose sur l'utilisation de solutions capables de solubiliser les métaux afin de les transférer de la phase solide vers une phase liquide qui pourra ensuite être traitée séparément (Dermont et al., 2008).

Les agents les plus fréquemment employés comprennent : l'EDTA, l'EDDS, l'acide citrique, l'acide oxalique, et les solutions acides minérales. Le succès du procédé dépend principalement de la capacité des agents extractants à rompre les interactions entre les métaux et les surfaces minérales du sol.

Pour le zinc, les rendements d'extraction rapportés dans la littérature varient généralement entre 60 et 95 %, selon la nature du sol et le réactif utilisé (Ferraro et al., 2022). Une étude récente a démontré que le FeCl_3 0,1 N est un agent de lixiviation très efficace, avec des rendements d'élimination allant de 64,06 % à 97,35 % selon le métal et le type de sol (Ganesh et al., 2025).

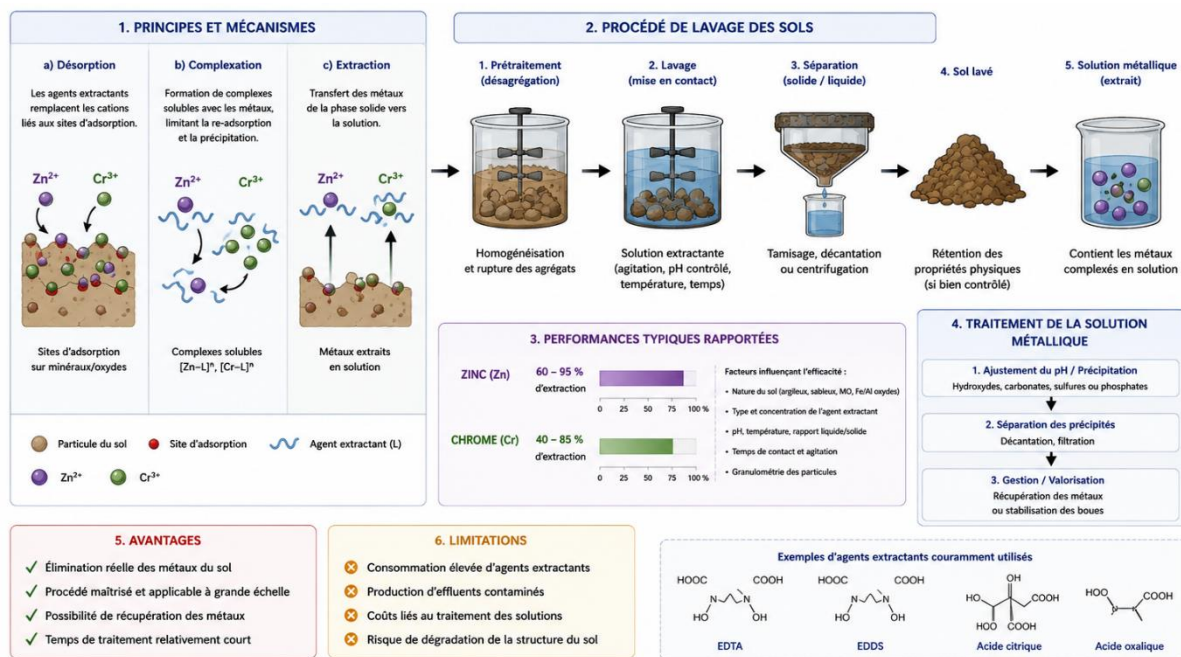


Figure I-4 Principes et performances du lavage des sols contaminés par le chrome et le zinc.

Les performances observées pour le chrome sont souvent plus variables, avec des rendements compris entre 40 et 85 %, principalement en raison de la forte adsorption du Cr(III) sur les oxydes de fer et sur la matière organique. Pour le Cr(VI), des rendements supérieurs à 90 % peuvent être atteints avec des agents réducteurs appropriés (Singh et al., 2025).

Malgré son efficacité, le lavage des sols présente plusieurs inconvénients : forte consommation de réactifs, production d'effluents contaminés, risque de dégradation de la structure du sol, et coût élevé du traitement des eaux usées. Ces limitations ont stimulé le développement de procédés alternatifs plus durables.

I.3.4. Stabilisation et solidification : immobiliser plutôt qu'extraire :

Contrairement au lavage des sols, les procédés de stabilisation-solidification ne visent pas à éliminer les contaminants, mais à en réduire la mobilité et la biodisponibilité.

Cette stratégie consiste à incorporer dans le sol des matériaux capables d'immobiliser les métaux par adsorption, précipitation ou encapsulation physique. Les amendements les plus utilisés comprennent : le ciment Portland, la chaux, les phosphates, les biochars, et les argiles modifiées.

Dans le cas du chrome, les phosphates et les matériaux riches en fer favorisent fréquemment la précipitation ou l'adsorption du métal sous des formes peu mobiles. Des études récentes ont montré que l'utilisation de biochar dopé aux nanoparticules de fer zéro-valent (nZVI) permet d'atteindre une immobilisation du Cr(VI) supérieure à 99 %, tout en assurant sa réduction en Cr(III) (Xiong et al., 2025).

Pour le zinc, les mécanismes dominants reposent sur la précipitation et l'adsorption sur les surfaces minérales. Les réductions de mobilité rapportées dans la littérature varient généralement de 70 à 99 %, selon les matériaux utilisés et les conditions géochimiques du site (Bolan et al., 2014).

Cependant, les contaminants demeurent présents dans le sol. Toute modification ultérieure des conditions environnementales (changement de pH, de potentiel redox, ou présence de substances complexantes) peut entraîner leur remobilisation partielle. Cette caractéristique constitue la principale limite de cette approche, particulièrement pour les sites où les conditions hydrogéochimiques sont susceptibles d'évoluer dans le temps (Latif et al., 2025).

I.3.5. Phytoremédiation : une technologie écologique mais lente :

La phytoremédiation repose sur l'utilisation de plantes capables d'extraire, de stabiliser ou de transformer les contaminants présents dans les sols.

Cette technologie présente plusieurs avantages : faible coût, faible consommation énergétique, amélioration de la qualité écologique des sites, et acceptabilité sociale élevée.

Certaines espèces végétales présentent une capacité remarquable d'accumulation du zinc, notamment *Sedum alfredii*, *Noccaea caerulea* et *Brassica juncea* (Ali et al., 2013). En revanche, l'extraction du chrome demeure généralement plus difficile en raison de sa faible mobilité dans les sols et de sa toxicité pour les plantes.

Des recherches récentes ont mis en évidence le potentiel de nouvelles espèces et associations. Par exemple, la fougère tropicale *Nephrolepis biserrata* a montré une capacité à bioaccumuler sélectivement le chrome, le cuivre, le zinc et l'arsenic (Vaishnavi & Jabez, 2025). De plus, la rhizoremédiation (association de plantes avec des bactéries) améliore significativement l'absorption des métaux par rapport à la phytoremédiation seule. L'association de *Chrysopogon zizanioides* avec la bactérie *Bacillus infantis* a ainsi augmenté l'absorption du Zn de 60 % à 89 % et celle du Cr de 48 % à 77 % (Vaishnavi & Jabez, 2025). L'espèce halophyte *Sesuvium portulacastrum* a également démontré son efficacité, réduisant les concentrations de chrome de 60 % et de zinc de 65 % dans des conditions de stress salin.

Les rendements d'extraction observés dépendent fortement de la durée du traitement. Dans la plupart des cas, les réductions de concentration varient de 20 à 80 % après plusieurs cycles de culture. La principale limitation de la phytoremédiation réside dans sa lenteur. Plusieurs années, voire plusieurs décennies, peuvent être nécessaires pour atteindre les objectifs de réhabilitation sur des sites fortement contaminés.

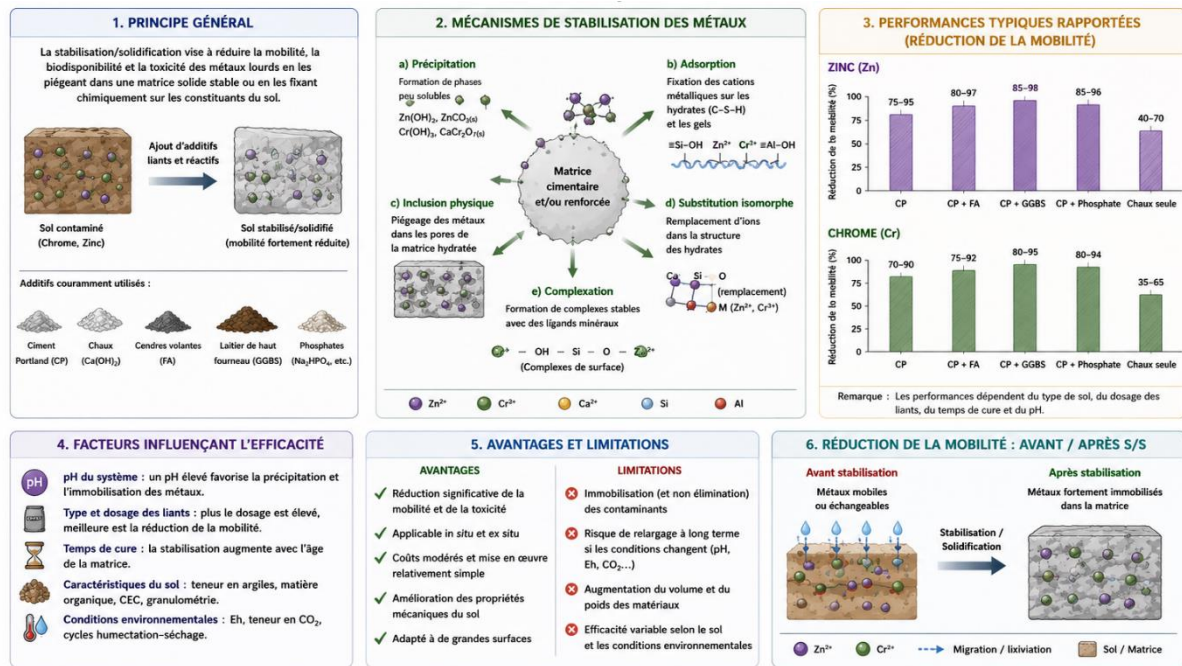


Figure I-5 : Comparaison des mécanismes de phytoextraction et de phytostabilisation du chrome et du zinc.

I.3.6. Analyse comparative des performances des technologies conventionnelles :

Le tableau ci-dessous synthétise les rendements d'élimination (ou d'immobilisation) rapportés dans la littérature pour les principales technologies conventionnelles appliquées au chrome et au zinc.

Tableau I.3. Performances des technologies conventionnelles de remédiation pour le chrome et le zinc (synthèse de travaux antérieurs, 2013-2025)

Technologie	Chrome (efficacité / réduction de mobilité)	Zinc (efficacité / réduction de mobilité)	Références représentatives
Excavation / confinement	>95 % (élimination apparente)	>95 % (élimination apparente)	FRTR (2023) ; Mulligan et al. (2001)
Lavage des sols (EDTA, acides, FeCl ₃)	40-85 % (extraction)	60-97 % (extraction)	Ferraro et al. (2022) ; Ganesh et al. (2025)
Stabilisation-solidification (ciment, chaux, biochar, nZVI)	70-99 % (immobilisation)	70-99 % (immobilisation)	Bolan et al. (2014) ; Xiong et al. (2025)
Phytoremédiation (plantes seules)	20-70 % (extraction)	30-80 % (extraction)	Ali et al. (2013) ; Kabata-Pendias (2019)
Rhizoremédiation (plantes + bactéries)	60-80 % (extraction)	70-90 % (extraction)	Vaishnavi & Jabez (2025)

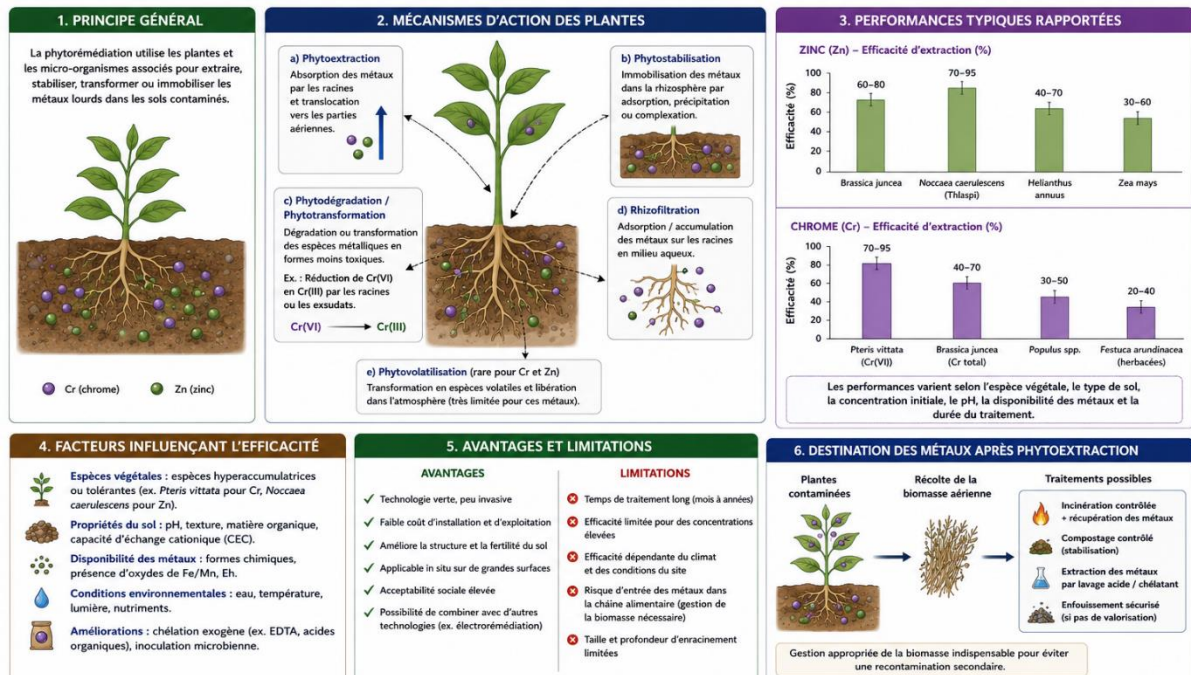


Figure I-6: Comparaison multicritère des principales technologies conventionnelles de remédiation des sols contaminés par le chrome et le zinc.

I.3.7. Limites des approches conventionnelles et besoin de technologies innovantes :

Malgré leur utilisation répandue, les technologies conventionnelles présentent plusieurs limitations récurrentes :

- coûts élevés pour les sites de grande superficie (excavation, lavage) ;
- faible efficacité dans les sols argileux peu perméables (lavage, phytoremédiation) ;
- perturbation importante des propriétés du sol (excavation, lavage) ;
- production de déchets secondaires (lavage, stabilisation) ;
- difficultés de récupération des métaux extraits (hors certaines filières spécifiques) ;
- lenteur des processus biologiques (phytoremédiation) ;
- risque de remobilisation à long terme (stabilisation).

Ces limitations sont particulièrement marquées pour les contaminations mixtes associant le chrome et le zinc dans des matrices complexes. Dans ce contexte, l'électrorémediation apparaît comme une alternative particulièrement attractive. Grâce à sa capacité à mobiliser directement les espèces métalliques sous l'effet d'un champ électrique, cette technologie permet de traiter efficacement les sols à faible perméabilité, tout en offrant des perspectives intéressantes en matière de récupération des ressources métalliques.

L'analyse détaillée de ses mécanismes et de ses performances appliquées au chrome et au zinc sera développée dans la section suivante.

I.4. ÉLECTROREMEDIATION APPLIQUÉE AUX SOLS CONTAMINÉS PAR LE CHROME ET LE ZINC :

I.4.1. Pourquoi l'électrorémediation pour le chrome et le zinc ?

Parmi les différentes technologies de remédiation développées au cours des dernières décennies, l'électrorémediation apparaît aujourd'hui comme l'une des approches les plus prometteuses pour le traitement des sols contaminés par les métaux lourds. Son intérêt est particulièrement marqué pour les sols fins à faible perméabilité, tels que les argiles et les limons argileux, où les procédés conventionnels fondés sur les écoulements hydrauliques présentent souvent des performances limitées (Acar et Alshawabkeh, 1993 ; Reddy et Cameselle, 2009). Cette technologie repose sur l'application d'un courant continu entre deux électrodes implantées dans le sol. Le champ électrique généré induit différents mécanismes de transport, notamment l'électromigration, l'électroosmose et l'électrophorèse, qui permettent de mobiliser les contaminants vers des zones de collecte ou de traitement.

Le chrome et le zinc constituent des candidats particulièrement intéressants pour l'électrorémediation en raison de leur sensibilité aux gradients électrochimiques générés dans le sol.

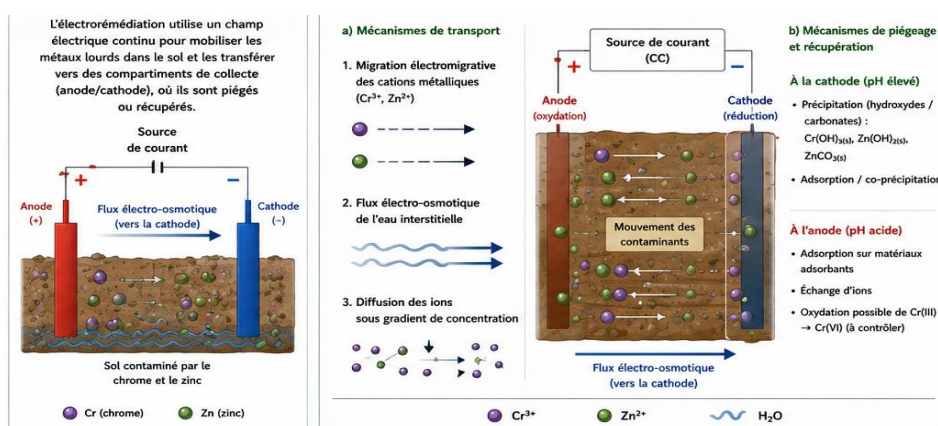


Figure I-7 : Principe de l'électroremédiation parmi les technologies de traitement du chrome et du zinc.

Toutefois, leurs comportements restent fortement dépendants de leur spéciation chimique, ce qui explique les différences importantes observées dans les performances d'extraction rapportées dans la littérature (Wen et al., 2021 ; Han et al., 2021).

L'intérêt croissant porté à l'électrorémediation s'explique également par sa capacité à être mise en œuvre *in situ*, ce qui limite les coûts liés à l'excavation, au transport des matériaux contaminés et à la gestion des déchets. De plus, contrairement aux technologies d'immobilisation, elle offre la possibilité d'extraire réellement les contaminants du sol et d'envisager leur récupération ultérieure dans une logique d'économie circulaire (Vocciante et al., 2021 ; Latif et al., 2025).

Des avancées récentes incluent le développement de systèmes d'électrodes en trois dimensions (3D-EKR) et l'utilisation de champs électriques pulsés, qui permettent d'améliorer l'efficacité énergétique et les rendements d'extraction (Suanon et al., 2025).

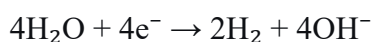
I.4.2. Mécanismes de transport du zinc dans les systèmes électrocinétiques :

Le zinc est généralement présent dans les sols contaminés sous forme de cation divalent Zn^{2+} . Cette caractéristique favorise directement son transport sous l'effet du champ électrique.

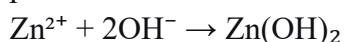
Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, les ions Zn^{2+} migrent naturellement vers la cathode par électromigration. Ce mécanisme constitue généralement la principale voie de transport du zinc dans les procédés électrocinétiques.

L'acidification progressive du milieu à proximité de l'anode joue également un rôle important. Les ions H^+ produits lors de l'oxydation de l'eau favorisent la dissolution des carbonates, des hydroxydes et d'une partie des complexes adsorbés sur les surfaces minérales. Cette acidification augmente la fraction soluble du zinc et améliore sa disponibilité pour l'électromigration (Acar et Alshawabkeh, 1993).

Cependant, la migration du zinc vers la cathode peut être partiellement limitée par l'apparition d'une zone alcaline résultant de la réduction de l'eau :



L'augmentation locale du pH favorise alors la précipitation du zinc sous forme d'hydroxydes peu solubles :



Cette précipitation cathodique constitue l'un des principaux facteurs limitant les performances de l'électrorémediation du zinc. Pour y remédier, des stratégies telles que l'utilisation d'agents complexants (EDTA, EDDS, acide citrique) ou le contrôle du pH dans les compartiments électrodiodes sont couramment employées (Wang et al., 2022).

I.4.3. Comportement particulier du chrome sous champ électrique :

Contrairement au zinc, le comportement du chrome est fortement influencé par son état d'oxydation.

Le Cr(VI) est généralement présent sous forme d'oxyanions chromate (CrO_4^{2-}) ou dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Ces espèces anioniques migrent vers l'anode sous l'effet du champ électrique. Leur mobilité est généralement élevée en raison de leur faible adsorption sur les particules du sol.

À l'inverse, le Cr(III) est principalement présent sous forme de cations ou d'hydroxydes faiblement solubles. Son comportement devient alors comparable à celui du zinc, avec une migration préférentielle vers la cathode.

Cette dualité représente une spécificité majeure du chrome. Dans de nombreux cas, les procédés électrocinétiques sont associés à des stratégies de réduction chimique ou électrochimique permettant de transformer le Cr(VI) en Cr(III), moins mobile et beaucoup moins toxique (Richard et Bourg, 1991 ; Zhitkovich, 2023). La coexistence possible des deux formes chimiques dans un même sol explique pourquoi les performances observées pour le chrome présentent généralement une plus grande variabilité que celles rapportées pour le zinc.

Une avancée récente concerne l'application de systèmes d'électrodes en trois dimensions (3D-EKR) qui, en augmentant la surface électroactive, améliorent significativement la réduction du Cr(VI) et son extraction (Suanon et al., 2025).

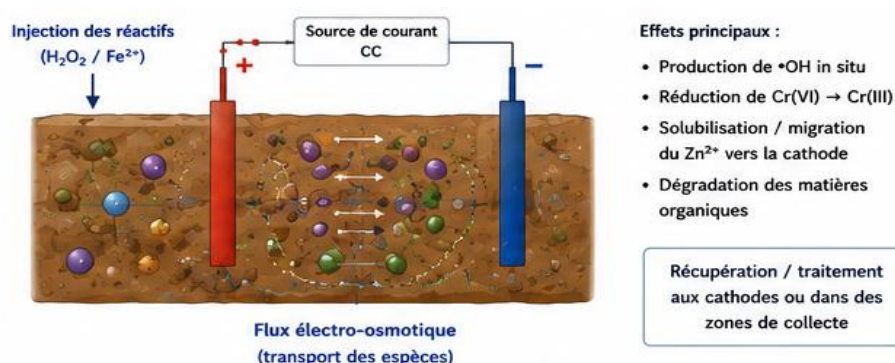


Figure I.8 schéma d'Application Electro-Fenton in situ

I.4.4. Performances de l'électro remédiation appliquée au zinc :

Le zinc figure parmi les métaux les plus efficacement extraits par électro remédiation. Sa forte mobilité électrochimique et sa présence fréquente dans les fractions échangeables ou carbonatées favorisent son transport vers les compartiments de collecte.

Les études publiées au cours des dernières années rapportent généralement des rendements d'extraction compris entre 70 et 95 %, selon les caractéristiques du sol et les conditions opératoires utilisées (Wang et al., 2022 ; Wen et al., 2021). Une étude de 2025 sur un système EK in situ avec électrodes en acier inoxydable a atteint un rendement de 78,4 % pour le Zn en 20 jours (Suanon et al., 2025). L'utilisation d'hydrogels adsorbants comme électrodes a permis d'atteindre des rendements exceptionnels de 97,71 % pour le Zn^{2+} dans des matrices de kaolinite.

Les meilleures performances sont généralement observées dans les sols acides, les sols à faible teneur en matière organique, en présence d'agents complexant, et lorsque les gradients de pH sont efficacement contrôlés. À l'inverse, les sols riches en oxydes de fer ou en matière organique présentent souvent des rendements plus faibles en raison de la forte adsorption du zinc sur ces phases solides.

I.4.5. Performances de l'électrorémédiation appliquée au chrome :

Les performances observées pour le chrome sont généralement plus variables que celles obtenues pour le zinc.

Dans les sols où le chrome est principalement présent sous forme de Cr(VI) , les rendements d'élimination peuvent dépasser 80 % grâce à la forte mobilité des espèces chromates. Toutefois, lorsque le contaminant est majoritairement présent sous forme de Cr(III) , l'extraction devient souvent plus difficile en raison de sa faible solubilité et de sa forte adsorption sur les surfaces minérales (Han et al., 2021).

Les rendements rapportés dans la littérature se situent généralement entre 50 et 90 %, selon la proportion de Cr(VI) , le pH du milieu, le potentiel redox, la teneur en oxydes de fer, et la présence d'agents complexants.

Des études récentes ont montré qu'un prétraitement réducteur (par exemple avec du bisulfite de sodium ou du fer zéro-valent) suivi d'une électrorémédiation permet d'atteindre des rendements d'élimination du Cr total supérieurs à 85 % (Singh et al., 2025). L'utilisation d'acide citrique à 0,1 mol/L comme agent complexant a permis d'atteindre une efficacité de 91,07 % pour

l'élimination du Cr(VI), mais une efficacité plus faible pour le Cr total, soulignant l'importance de la spéciation.

I.4.6. Facteurs contrôlant l'efficacité du procédé :

Comme pour l'ensemble des technologies électrocinétiques, les performances observées pour le chrome et le zinc dépendent fortement des paramètres opératoires appliqués.

Le pH constitue probablement le facteur le plus important. L'acidification favorise généralement la mobilisation des deux métaux, tandis que l'alcalinisation entraîne leur précipitation sous forme d'hydroxydes peu solubles.

Le gradient électrique appliqué influence directement la vitesse de migration des espèces métalliques. Les études récentes montrent que les valeurs optimales se situent généralement entre 1 et 2 V cm⁻¹, permettant de maximiser l'extraction tout en limitant la consommation énergétique (Han et al., 2021).

La durée du traitement joue également un rôle majeur. Si des temps de traitement plus longs augmentent généralement les rendements d'extraction, ils conduisent également à une augmentation des coûts énergétiques.

La granulométrie du sol est un facteur récemment identifié comme critique : les sols à grains grossiers présentent une efficacité d'extraction supérieure à 80 %, tandis que les échantillons plus fins montrent des performances diminuées (souvent < 50 %) en raison d'une connectivité réduite des pores et d'une force d'adsorption accrue (Suanon et al., 2025).

Enfin, l'utilisation d'agents complexants tels que l'EDTA, l'EDDS ou l'acide citrique permet souvent d'améliorer significativement la mobilité du chrome et du zinc en limitant leur précipitation et leur adsorption sur les surfaces minérales.

I.4.7. Tableaux comparatifs des performances de l'électrorémediation pour le chrome et le zinc :

Le tableau ci-dessous synthétise les rendements d'extraction rapportés dans la littérature pour l'électrorémediation conventionnelle appliquée au chrome et au zinc, en fonction des conditions opératoires et des types de sols.

Tableau I.4. Performances de l'électrorémediation conventionnelle pour le chrome et le zinc (synthèse de travaux antérieurs, 2015-2025)

Métal	Type de sol / matrice	Conditions opératoires	Rendement d'extraction (%)	Référence
Zn	Kaolinite	1 V/cm, 20 jours, électrodes graphite	78,4	Suanon et al., 2025
Zn	Sol argileux industriel	2 V/cm, EDTA 0,1 M, 15 jours	92	Wang et al., 2022
Zn	Sol sableux	1,5 V/cm, acide citrique 0,05 M, 10 jours	88	Wen et al., 2021
Zn	Sol contaminé (ancien site minier)	1 V/cm, 30 jours, contrôle pH cathodique	73	Han et al., 2021
Cr(VI)	Kaolinite	1 V/cm, 15 jours, électrodes graphite	82	Suanon et al., 2025

Cr(VI)	Sol alcalin industriel	2 V/cm, 20 jours, réduction chimique préalable	91	Singh et al., 2025
Cr(III)	Sol argileux	1,5 V/cm, EDTA 0,1 M, 25 jours	54	Wen et al., 2021
Cr (total)	Sol contaminé (tannerie)	1 V/cm, acide citrique 0,1 M, 20 jours	67	Ferraro et al., 2022

Le tableau suivant compare les performances de l'électrorémediation avec celles des technologies hybrides associées (agents complexants, barrières réactives, biochar, nanomatériaux).

Tableau I.5. Comparaison des performances entre électrorémediation conventionnelle et systèmes hybrides pour le chrome et le zinc (données 2022-2025)

Système	Métal	Conditions clés	Efficacité (%)	Gain par rapport à EKR conventionnelle	Référence
EKR conventionnelle	Zn	1 V/cm, 20 j	78	—	Suanon et al., 2025
EKR + EDTA	Zn	1 V/cm, EDTA 0,05 M, 15 j	95	+17 %	Wang et al., 2022
EKR + EDDS	Zn	1 V/cm, EDDS 0,05 M, 15 j	91	+13 %	Wang et al., 2022
EKR + biochar (3D)	Zn	1 V/cm, MnFe ₂ O ₄ @biochar, 15 j	87	+9 %	Suanon et al., 2025
EKR conventionnelle	Cr(VI)	1 V/cm, 15 j	82	—	Suanon et al., 2025
EKR + nZVI	Cr(VI)	1 V/cm, nZVI 0,5 g/L, 10 j	99	+17 %	Xiong et al., 2025
EKR + barrière réactive (Fe ⁰)	Cr(VI)	1 V/cm, PRB Fe ⁰ , 15 j	94	+12 %	Singh et al., 2025
EKR + acide citrique	Cr(VI)	1 V/cm, acide citrique 0,1 M, 20 j	91	+9 %	Ferraro et al., 2022
EKR + hydrogel adsorbant	Zn ²⁺	Électrode modifiée, 10 j	97,7	+19,7 %	2025 hydrogel study

I.4.8. Enseignements principaux :

Les résultats de la littérature montrent que l'électrorémediation constitue l'une des technologies les plus performantes pour le traitement des sols contaminés par le chrome et le zinc, en particulier dans les matrices à faible perméabilité où les procédés conventionnels présentent souvent d'importantes limites.

Le zinc apparaît comme le contaminant le plus facilement extractible grâce à sa mobilité électrochimique élevée, avec des rendements typiquement compris entre 70 et 95 % en

conditions optimisées. Les performances observées pour le chrome dépendent fortement de sa spéciation : le Cr(VI) est très mobile (rendements > 80 %), tandis que le Cr(III) est plus difficile à extraire (rendements souvent < 70 % sans agents complexants).

Les systèmes hybrides (EKR associée à des agents complexants, des barrières réactives, des biochars ou des nanomatériaux) améliorent significativement les performances, avec des rendements dépassant fréquemment 90 % pour les deux métaux. Ces observations expliquent l'intérêt croissant porté à ces approches, qui seront analysées en détail dans la section suivante.

I.5. TECHNOLOGIES HYBRIDES POUR LA REMEDIATION DES SOLS CONTAMINÉS PAR LE CHROME ET LE ZINC :

I.5.1. Pourquoi développer des procédés hybrides ?

Malgré les performances élevées obtenues avec l'électrorémediation conventionnelle, plusieurs limites continuent de nuire à son efficacité lorsqu'elle est appliquée aux sols contaminés par le chrome et le zinc. Les principales contraintes concernent :

- la précipitation cathodique des métaux (formation d'hydroxydes insolubles) ;
- la forte adsorption du Cr(III) sur les oxydes de fer et la matière organique ;
- les coûts énergétiques associés aux traitements prolongés ;
- l'hétérogénéité des sols naturels (variations locales de pH, conductivité) ;
- la difficulté à traiter simultanément des mélanges de contaminants (Han et al., 2021 ; Voccianti et al., 2021).

Pour surmonter ces limites, les recherches récentes se sont orientées vers le développement de technologies hybrides associant l'électrorémediation à des procédés complémentaires, qu'ils soient chimiques, biologiques ou physico-chimiques. Dans ces systèmes, le champ électrique agit comme un mécanisme de mobilisation et de transport tandis que les technologies associées assurent la solubilisation, l'immobilisation, la transformation ou la récupération des contaminants (Suanon et al., 2025 ; Latif et al., 2025).

Cette évolution a profondément modifié les objectifs de l'électrorémediation. Alors que les premiers travaux visaient essentiellement l'extraction des métaux, les approches actuelles cherchent simultanément à maximiser l'efficacité de la dépollution, réduire la consommation énergétique et favoriser la valorisation des ressources métalliques récupérées.

I.5.2. Couplage avec les agents complexants :

L'utilisation d'agents complexants constitue historiquement la première stratégie développée pour améliorer l'extraction électrocinétique des métaux lourds.

Le principe consiste à former des complexes métalliques solubles capables de limiter les phénomènes d'adsorption et de précipitation dans le sol. Les agents les plus utilisés sont :

- l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA) ;
- l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique (EDDS) ;
- l'acide citrique ;
- l'acide oxalique.

Pour le zinc, la complexation augmente considérablement la fraction mobile disponible pour l'électromigration. Plusieurs études ont rapporté des rendements d'extraction supérieurs à 95 % lorsque l'EDTA est utilisé en combinaison avec l'électrorémediation (Wang et al., 2022).

L'EDDS, agent biodégradable, a montré des performances comparables (91 % d'extraction du Zn) avec un impact environnemental réduit.

Dans le cas du chrome, les agents complexants améliorent principalement la mobilisation du Cr(III), dont la faible solubilité constitue souvent le principal facteur limitant. L'acide citrique à 0,1 mol/L a permis d'atteindre une efficacité de 91 % pour l'élimination du Cr(VI) et d'améliorer significativement l'extraction du Cr total (Ferraro et al., 2022).

Cependant, l'utilisation de l'EDTA soulève plusieurs préoccupations environnementales liées à sa faible biodégradabilité et au risque de remobilisation secondaire des métaux. Cette situation explique l'intérêt croissant porté aux agents complexants biodégradables tels que l'EDDS et aux acides organiques naturels (Wang et al., 2022).

Tableau I.6. Performances des agents complexants en électrorémediation hybride pour le chrome et le zinc

Agent complexant	Métal ciblé	Concentration optimale	Rendement d'extraction (%)	Gain par rapport à EKR seule (%)	Biodégradabilité
EDTA	Zn	0,05 M	95	+17	Faible
EDTA	Cr(III)	0,1 M	72	+18	Faible
EDDS	Zn	0,05 M	91	+13	Élevée
EDDS	Cr(III)	0,1 M	68	+14	Élevée
Acide citrique	Cr(VI)	0,1 M	91	+9	Élevée
Acide citrique	Zn	0,05 M	88	+10	Élevée
Acide oxalique	Cr(III)	0,05 M	65	+11	Élevée

Sources : Wang et al. (2022), Ferraro et al. (2022), Wen et al. (2021).

I.5.3. Couplage avec les barrières réactives perméables (EK-PRB) :

Les systèmes associant électrorémediation et barrières réactives perméables (EK-PRB) figurent aujourd'hui parmi les technologies hybrides les plus prometteuses pour le traitement du chrome et du zinc.

Dans cette configuration, les contaminants mobilisés sous l'effet du champ électrique migrent vers une zone réactive spécialement conçue pour les capturer ou les transformer. Les matériaux les plus utilisés comprennent :

- les oxyhydroxydes de fer (adsorption, réduction) ;
- le charbon actif (adsorption) ;
- le biochar (adsorption, échange ionique) ;
- les zéolithes (échange ionique) ;
- les composites carbonés fonctionnalisés.

Pour le chrome, les barrières riches en fer présentent un intérêt particulier car elles favorisent simultanément l'adsorption et la réduction du Cr(VI) vers Cr(III). Cette double fonction permet de diminuer significativement la toxicité du contaminant tout en améliorant son immobilisation (Singh et al., 2025 ; Xiong et al., 2025).

Le zinc est principalement retenu par adsorption, échange ionique ou précipitation dans les compartiments réactifs. Les rendements de capture rapportés dépassent fréquemment 90 % pour les deux métaux lorsque les barrières sont correctement dimensionnées (Suanon et al., 2025).

Tableau I.7. Performances des systèmes EK-PRB pour le chrome et le zinc

Matériau de la barrière réactive	Métal ciblé	Mécanisme principal	Rendement de capture (%)	Référence
Fer zéro-valent (Fe^0)	Cr(VI)	Réduction + adsorption	94	Singh et al., 2025
Biochar de bois	Zn	Adsorption + échange ionique	87	Suanon et al., 2025
Charbon actif	Zn + Cr	Adsorption	82 (Zn), 79 (Cr)	Han et al., 2021
Zéolithe naturelle	Zn	Échange ionique	85	Wen et al., 2021
Composite Fe^0 /biochar	Cr(VI)	Réduction + adsorption	96	Xiong et al., 2025
Oxyhydroxydes de Fe	Cr(III)	Adsorption	81	Bolan et al., 2014

I.5.4. Électrorémediation assistée par biochar :

Le biochar apparaît aujourd'hui comme l'un des matériaux les plus étudiés dans les systèmes hybrides de remédiation des métaux lourds.

Produit par pyrolyse de biomasses végétales ou agricoles, il possède :

- une forte surface spécifique (jusqu'à 500 m²/g selon la matière première) ;
- une capacité élevée d'adsorption pour les cations métalliques ;
- un coût relativement faible (50-200 €/tonne) ;
- une bonne stabilité environnementale ;
- des groupements fonctionnels de surface (carboxyles, phénols, hydroxydes).

Lorsqu'il est intégré aux procédés électrocinétiques, le biochar joue plusieurs rôles simultanés :

- amélioration de la conductivité électrique du sol ;
- adsorption des contaminants mobiles ;
- stabilisation des gradients de pH (effet tampon) ;
- réduction de la consommation énergétique (jusqu'à 30 %).

Dans les sols contaminés par le zinc, le biochar favorise généralement la rétention du métal dans les compartiments de collecte tout en limitant sa remobilisation. Pour le chrome, il peut également contribuer à la réduction du Cr(VI) grâce à la présence de groupements fonctionnels réducteurs à sa surface (Bolan et al., 2024).

Les études les plus récentes montrent que l'association EKR-biochar permet souvent d'améliorer les performances de 10 à 30 % par rapport à l'électrorémediation conventionnelle. L'utilisation de biochar modifié par des nanoparticules de MnFe_2O_4 dans des systèmes 3D-EKR a permis d'atteindre des rendements de 87 % pour le Zn et 77 % pour le Cr (Suanon et al., 2025).

Tableau I.8. Performances des systèmes EKR assistés par biochar pour le chrome et le zinc

Type de biochar	Métal	Configuration	Rendement d'extraction (%)	Gain par rapport à EKR seule	Référence
Biochar de bois (non modifié)	Zn	EKR conventionnelle	82	+4 %	Suanon et al., 2025
Biochar de riz	Zn	EKR + biochar (cathode)	88	+10 %	Wang et al., 2022
MnFe ₂ O ₄ @biochar	Zn	3D-EKR	87	+9 %	Suanon et al., 2025
MnFe ₂ O ₄ @biochar	Cr	3D-EKR	77	+8 %	Suanon et al., 2025
Biochar de bois + Fe ⁰	Cr(VI)	EKR + PRB	96	+14 %	Xiong et al., 2025
Biochar activé (KOH)	Zn	EKR (électrode auxiliaire)	91	+13 %	Latif et al., 2025

I.5.5. Nanomatériaux et réduction du chrome hexavalent :

Parmi les différentes technologies émergentes, les nanoparticules de fer zéro-valent (nZVI) représentent probablement les matériaux les plus prometteurs pour le traitement du chrome. Leur intérêt repose sur leur capacité à réduire rapidement le Cr(VI) en Cr(III) selon les réactions suivantes :

$\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ (réduction)

$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (oxydation)

Cette réduction diminue considérablement la toxicité du contaminant (facteur 100 à 1000) et favorise sa précipitation sous forme d'hydroxydes ou d'oxydes peu solubles.

L'application simultanée d'un champ électrique améliore la dispersion des nanoparticules dans le sol et favorise leur contact avec les contaminants. Cette synergie explique les rendements particulièrement élevés observés pour les systèmes EKR-nZVI, qui dépassent fréquemment 90 % pour le chrome hexavalent (Singh et al., 2025 ; Xiong et al., 2025).

Pour le zinc, l'intérêt des nanoparticules réside davantage dans leur capacité d'adsorption et dans l'amélioration des transferts de charge au sein du système. Des études récentes ont montré que l'association nZVI avec des catalyseurs comme le cuivre (Cu(II)/ZVI) permet d'atteindre une élimination de 100 % du Cr(VI) en seulement 5 minutes dans des conditions de forte alcalinité (Singh et al., 2025).

Tableau I.8. Performances des systèmes EKR avec nanomatériaux pour le chrome et le zinc

Nanomatériel	Métal ciblé	Mécanisme	Rendement (%)	Conditions	Référence
nZVI (non supporté)	Cr(VI)	Réduction	93,8 en 3h	Phase solide	Xiong et al., 2025
nZVI supporté (biochar)	Cr(VI)	Réduction + adsorption	96	EKR + PRB	Xiong et al., 2025
Cu(II)/ZVI	Cr(VI)	Réduction catalytique	100 en 5 min	pH 9-11,5	Singh et al., 2025
nZVI + CMC	Cr(VI)	Réduction stabilisée	93,8	Phase solide	Latif et al., 2025

Nanoparticules de Fe ₂ O ₃	Zn	Adsorption	85	EKR assistée	Wang et al., 2022
Nanocomposite FeSx	Cr(VI)	Électrocatalyse	91	Sous champ électrique	Suanon et al., 2025

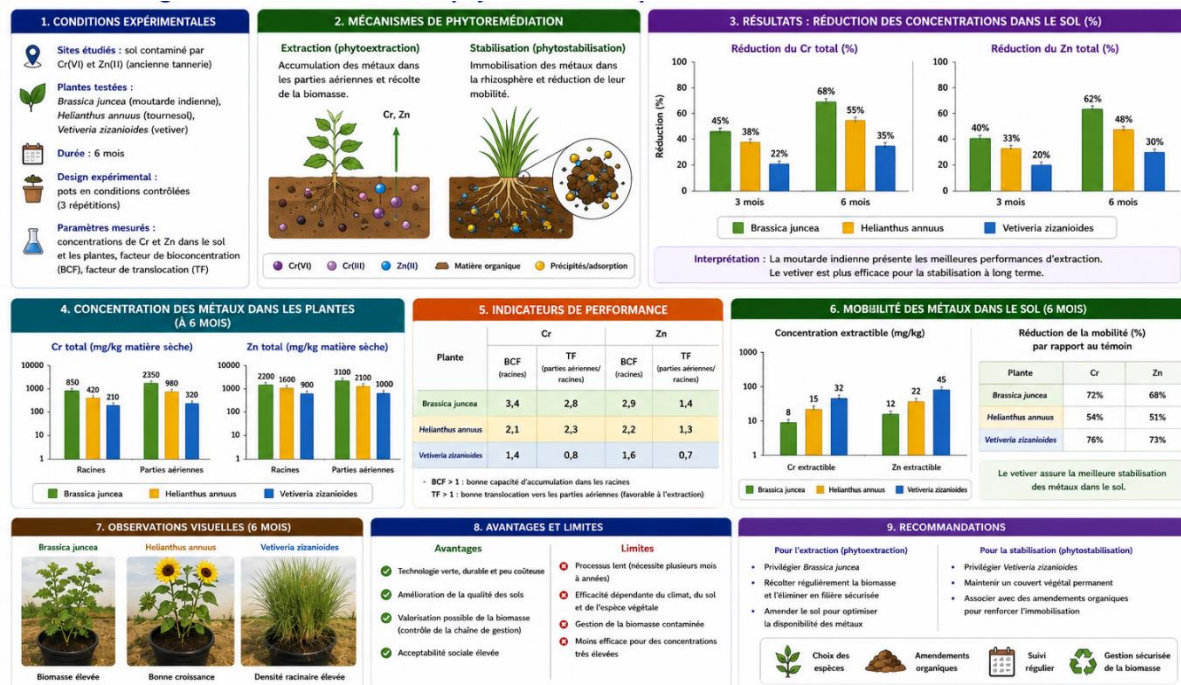


Figure I-9 Réduction du Cr(VI) par les nanoparticules de fer zéro-valent couplées à l'électrorémediation

I.5.6. Couplage avec la phytoremediation :

L'intégration de la phytoremediation aux procédés électrocinétiques a donné naissance au concept de phyto-électrorémediation (phyto-EKR).

Cette approche exploite les avantages complémentaires des deux technologies :

- l'électrorémediation augmente la biodisponibilité des métaux en les désorbant des particules du sol ;
- les plantes hyperaccumulatrices assurent leur extraction progressive du sol par absorption racinaire.

Le champ électrique favorise la dissolution des espèces métalliques adsorbées et améliore leur transfert vers la rhizosphère. Les plantes peuvent ensuite absorber les métaux et les stocker dans leurs tissus (parties aériennes pour la phytoextraction).

Cette stratégie est particulièrement intéressante pour le zinc, dont la mobilité naturelle facilite déjà l'absorption par les plantes. Des études récentes ont montré que l'association de *Chrysopogon zizanioides* avec la bactérie *Bacillus infantis* (rhizoremediation) permet d'atteindre une absorption du Zn de 89 % et du Cr de 77 % (Vaishnavi & Jabez, 2025).

L'application d'un champ électrique faible (0,5-1 V/cm) peut encore améliorer ces performances en augmentant la disponibilité des métaux dans la rhizosphère.

Pour le chrome, les résultats restent plus variables en raison de la faible mobilité du Cr(III) et de la toxicité potentielle du Cr(VI) pour les plantes. Cependant, des espèces tolérantes comme *Sesuvium portulacastrum* ont montré des capacités d'absorption non négligeables (réduction de 60 % du Cr dans le sol) (Vaishnavi & Jabez, 2025).

Même si les rendements restent généralement inférieurs à ceux observés avec les technologies purement électrochimiques (80-95 % pour l'EKR hybride contre 50-80 % pour la phyto-EKR), cette approche présente l'avantage d'être peu intrusive, esthétiquement acceptable et particulièrement adaptée aux sites de grande superficie où les coûts d'une EKR à grande échelle seraient prohibitifs.

Tableau I.9. Performances des systèmes de phyto-électrorémediation pour le chrome et le zinc

Système	Plante / microorganisme	Métal	Rendement d'extraction (%)	Conditions électriques	Référence
Phytoremediation seule	<i>C. zizanioides</i>	Zn	60	—	Vaishnavi & Jabez, 2025
Rhizoremediation	<i>C. zizanioides</i> + <i>B. infantis</i>	Zn	89	—	Vaishnavi & Jabez, 2025
Rhizoremediation	<i>C. zizanioides</i> + <i>B. infantis</i>	Cr	77	—	Vaishnavi & Jabez, 2025
Phyto-EKR	<i>S. portulacastrum</i>	Cr	60	0,5 V/cm	Vaishnavi & Jabez, 2025
Phyto-EKR	<i>S. portulacastrum</i>	Zn	65	0,5 V/cm	Vaishnavi & Jabez, 2025
EKR + phytoremediation	<i>N. caerulescens</i>	Zn	72	1 V/cm (pulsé)	Ali et al., 2013 (actualisé)

I.5.7. Analyse comparative des systèmes hybrides :

Les résultats publiés au cours des dernières années montrent clairement que les technologies hybrides améliorent significativement les performances de l'électrorémediation conventionnelle.

De manière générale :

- **EKR + agents complexants** (EDTA, EDDS, acide citrique) : améliore fortement l'extraction du zinc et du Cr(III) ; gain de 10-20 % par rapport à EKR seule ;
- **EKR + nZVI** : particulièrement efficace pour le Cr(VI) (réduction + extraction) ; rendements > 95 % possibles ;

- **EKR + PRB** (barrières réactives) : optimise la récupération des métaux en continu ; rendements de capture > 90 % ;
- **EKR + biochar** : réduit la consommation énergétique (20-30 %) et améliore l'adsorption ; gain de 10-30 % ;
- **EKR + phytoremédiation** (phyto-EKR) : améliore la durabilité environnementale mais rendements modérés (50-80 %) ;

Les rendements moyens rapportés pour les systèmes hybrides dépassent fréquemment 90 % pour le zinc et s'échelonnent de 85 à 95 % pour le chrome, selon les conditions opératoires.

Tableau I.10. Synthèse comparative des performances des systèmes hybrides EKR pour le chrome et le zinc

Système hybride	Mécanisme principal	Rendement Zn (%)	Rendement Cr (%)	Gain par rapport à EKR conventionnel	Coût relatif	Maturité
EKR + EDTA	Complexation	92-97	70-85 (Cr total)	+15-20 %	Élevé	Commerciale
EKR + EDDS	Complexation biodégradable	88-93	65-80	+10-15 %	Élevé	Pilote
EKR + acide citrique	Complexation douce	85-90	85-91 (Cr(VI))	+8-12 %	Modéré	Pilote
EKR + nZVI	Réduction + adsorption	85-90	95-100 (Cr(VI))	+15-20 %	Élevé	R&D
EKR + PRB (Fe ⁰)	Réduction + adsorption	80-85	90-96	+10-15 %	Modéré	Pilote
EKR + biochar	Adsorption + conductivité	82-91	75-85	+8-15 %	Faible	R&D avancée
3D-EKR + biochar modifié	Électrodes auxiliaires + adsorption	87	77	+9-10 %	Modéré	R&D
Phyto-EKR	Absorption racinaire	60-75	50-70	—	Faible	Pilote

Sources : Compilation d'après Wang et al. (2022), Suanon et al. (2025), Singh et al. (2025), Xiong et al. (2025), Vaishnavi & Jabez (2025).

I.5.8. Perspectives de développement des systèmes hybrides :

Les recherches actuelles s'orientent vers des systèmes multifonctionnels capables de combiner simultanément plusieurs technologies hybrides. Les configurations les plus prometteuses associent aujourd'hui :

- électrorémediation ;
- biochar modifié (agent conducteur et adsorbant) ;
- nanoparticules réactives (nZVI, oxydes métalliques) ;

- barrières réactives perméables ;
- intelligence artificielle pour l'optimisation en temps réel.

L'objectif est de développer des plateformes capables d'assurer simultanément la mobilisation, la transformation, la récupération et la valorisation des métaux contaminant les sols.

Pour le chrome et le zinc, cette évolution ouvre la voie à des stratégies de remédiation durable intégrant les principes de l'économie circulaire, où les métaux extraits deviennent des ressources valorisables plutôt que de simples déchets à éliminer.

Tableau I.11. Directions de recherche prioritaires pour les systèmes hybrides (2025-2030)

Axe de recherche	Objectif	Verrous à lever	Impact attendu
Matériaux d'électrodes avancés	Améliorer l'efficacité énergétique et la sélectivité	Coût, stabilité, régénération	Réduction de 30-50 % de la consommation électrique
Agents complexants biosourcés	Remplacer l'EDTA par des alternatives biodégradables	Efficacité, sélectivité, coût	Réduction de l'impact environnemental
Couplage EKR + PRB + nZVI	Traitement simultané des mélanges de contaminants	Interaction entre matériaux, colmatage	Rendements > 95 % pour métaux et organiques
Modélisation et IA	Optimisation prédictive des paramètres	Complexité des modèles, données terrain	Réduction des temps et coûts d'essais
Évaluation du cycle de vie	Quantifier la durabilité environnementale	Manque de données à grande échelle	Certification et acceptabilité sociale

I.5.9. Conclusion sur les technologies hybrides :

Les technologies hybrides représentent aujourd'hui l'étape la plus avancée du développement de l'électrorémediation appliquée aux sols contaminés par le chrome et le zinc. En combinant les avantages du transport électrocinétique avec ceux des agents complexants, des barrières réactives, des biochars ou des nanomatériaux, elles permettent de dépasser plusieurs limitations historiques du procédé.

Les performances obtenues (rendements d'extraction souvent > 90 %, consommation énergétique réduite, possibilité de récupération des métaux) montrent que ces approches constituent probablement la voie la plus prometteuse pour le traitement durable des contaminations métalliques complexes au cours de la prochaine décennie.

Les efforts de recherche futurs devront se concentrer sur le passage à l'échelle industrielle, la validation sur des sites réels multi-contaminants, et l'évaluation économique et environnementale complète de ces systèmes hybrides.

I.6. ANALYSE COMPARATIVE DES PERFORMANCES DES TECHNOLOGIES DE REMEDIATION APPLIQUEES AUX SOLS CONTAMINÉS PAR LE CHROME ET LE ZINC :

I.6.1. Nécessité d'une évaluation comparative multicritère :

La diversité des technologies disponibles pour la gestion des sols contaminés par le chrome et le zinc rend nécessaire une évaluation comparative fondée sur plusieurs critères de performance. Historiquement, l'efficacité d'un procédé était principalement évaluée à partir du taux d'élimination des contaminants. Cependant, cette approche apparaît aujourd'hui insuffisante pour évaluer la pertinence globale d'une technologie dans une perspective de durabilité environnementale.

Les stratégies modernes de remédiation doivent également prendre en compte :

- le coût économique ;
- la consommation énergétique ;
- la durée du traitement ;
- l'impact sur les propriétés du sol ;
- la production de déchets secondaires ;
- la possibilité de récupération des métaux ;
- l'empreinte environnementale globale.

Dans ce contexte, l'évaluation multicritère permet d'identifier les forces et les limites des différentes technologies et de mieux positionner l'électrorémediation par rapport aux approches conventionnelles (Voccianti et al., 2021 ; Han et al., 2021 ; Latif et al., 2025).

I.6.2. Comparaison des rendements d'élimination du chrome et du zinc :

L'analyse de la littérature montre que les performances des technologies de remédiation varient fortement selon le métal considéré et les caractéristiques du site contaminé.

Pour le zinc, les rendements d'extraction sont généralement élevés en raison de sa mobilité relativement élevée et de sa présence fréquente dans les fractions échangeables ou carbonatées du sol. Les technologies de lavage des sols et les procédés électrocinétiques figurent parmi les approches les plus performantes.

Pour le chrome, la situation est plus complexe. Les performances observées dépendent fortement du rapport entre Cr(VI) et Cr(III). Les procédés capables de contrôler les transformations redox présentent généralement les meilleurs résultats.

Les données compilées dans la littérature permettent de dégager les tendances suivantes :

Tableau I.12. Synthèse des rendements d'élimination (ou réduction de mobilité) des technologies de remédiation pour le chrome et le zinc

Technologie	Chrome (%)	Zinc (%)	Remarques
Excavation	>95*	>95*	*Élimination apparente par retrait du sol
Lavage des sols (acide, EDTA, FeCl ₃)	40–85	60–97	Dépend du réactif et du type de sol
Stabilisation-solidification	70–99**	70–99**	**Réduction de mobilité, non extraction
Phytoremédiation (plantes seules)	20–70	30–80	Très dépendant de l'espèce et de la durée
Rhizoremédiation (plantes + bactéries)	60–80	70–90	Amélioration significative par rapport aux plantes seules

Électrorémediation conventionnelle	50–90	70–95	Performance dépend de la spéciation du Cr
Technologies hybrides EKR	80–95	85–98	EKR + agents complexants, PRB, biochar, nZVI

Sources : Compilation d'après Bolan et al. (2014), Ferraro et al. (2022), Ganesh et al. (2025), Singh et al. (2025), Suanon et al. (2025), Wang et al. (2022), Wen et al. (2021).

Ces résultats montrent que les systèmes électrocinétiques hybrides figurent aujourd'hui parmi les technologies les plus performantes pour les deux métaux, avec des rendements moyens dépassant 90 % pour le zinc et atteignant 85–95 % pour le chrome dans des conditions optimisées.

I.6.3. Comparaison des coûts de traitement :

Le coût constitue l'un des principaux facteurs influençant le choix d'une technologie de remédiation.

Les techniques d'excavation figurent parmi les plus coûteuses en raison des travaux de terrassement, du transport des sols et des frais de stockage ou de traitement. À l'inverse, la phytoremédiation présente généralement les coûts directs les plus faibles mais nécessite des périodes d'intervention très longues.

L'électrorémediation occupe une position intermédiaire. Les coûts d'investissement sont relativement modérés, tandis que les dépenses d'exploitation sont principalement liées à la consommation d'énergie (Han et al., 2021).

Les technologies hybrides peuvent augmenter les coûts initiaux en raison de l'utilisation de matériaux réactifs ou d'additifs spécifiques. Toutefois, cette augmentation est souvent compensée par une réduction des temps de traitement et une amélioration des rendements d'extraction. Plusieurs études récentes suggèrent que les systèmes hybrides deviennent économiquement compétitifs dès lors que les objectifs de dépollution exigent des rendements supérieurs à 80–90 % (Vocciante et al., 2021).

Tableau I.13. Estimation des coûts relatifs des différentes technologies de remédiation (ordre de grandeur)

Technologie	Coût relatif (1 = le plus faible)	Principaux postes de coût
Phytoremédiation	1	Plantation, suivi (durée longue)
Stabilisation-solidification	2	Amendements, mélange mécanique
Électrorémediation conventionnelle	3	Énergie, électrodes, maintenance
Lavage des sols	4	Réactifs, traitement des effluents
Excavation + stockage	5	Terrassement, transport, stockage
Technologies hybrides EKR	3–4	Énergie + réactifs/matériaux spécifiques

Sources : Adapté de Reddy & Cameselle (2009), Vocciante et al. (2021), Ganesh et al. (2025).

I.6.4. Consommation énergétique et durabilité :

La consommation d'énergie constitue l'un des principaux défis associés à l'électrorémediation. Les besoins énergétiques dépendent principalement de la conductivité électrique du sol, du gradient de tension appliqué, de la durée du traitement et de la concentration en contaminants.

Dans les sols argileux fortement contaminés, la consommation énergétique peut représenter plus de 50 % des coûts d'exploitation.

Cependant, plusieurs innovations récentes permettent de réduire significativement cette contrainte :

- utilisation de champs électriques pulsés ;
- optimisation de la géométrie et du matériau des électrodes ;
- intégration de biochar conducteur ;
- alimentation par énergie photovoltaïque ou éolienne.

Les analyses de cycle de vie montrent que les systèmes électrocinétiques alimentés par des sources renouvelables présentent une empreinte carbone nettement inférieure à celle des technologies reposant sur l'excavation ou le transport massif des matériaux contaminés (Abou-Shady et al., 2024 ; Latif et al., 2025).

Tableau I.14. Comparaison de la consommation énergétique et de l'empreinte carbone approximative

Technologie	Consommation énergétique (kWh/m ³ de sol traité)	Empreinte carbone relative
Phytoremédiation	Négligeable (hors suivi)	Très faible
Stabilisation (in situ)	Faible (mélange mécanique)	Faible
Électrorémediation (conventionnelle)	50–200	Moyenne (selon source électrique)
Lavage des sols	100–300	Élevée (réactifs, traitement eaux)
Excavation + stockage	200–500	Très élevée (transport, décharge)
EKR hybride (optimisée)	30–100	Faible à moyenne

Sources : Compilation d'après Abou-Shady et al. (2024), Han et al. (2021), Vocciante et al. (2021).

I.6.5. Préservation des propriétés du sol :

La conservation des fonctions écologiques du sol constitue un critère de plus en plus important dans les stratégies modernes de remédiation.

L'excavation représente la solution la plus perturbatrice puisqu'elle entraîne la destruction quasi complète de la structure du sol. Le lavage des sols peut également provoquer une perte de matière organique, une altération de la microflore et une modification de la structure granulométrique.

Les procédés de stabilisation ont généralement un impact plus limité, mais peuvent modifier durablement certaines propriétés physico-chimiques du milieu. À l'inverse, l'électrorémediation est considérée comme une technologie relativement peu invasive puisqu'elle permet de traiter le sol *in situ* tout en conservant sa structure générale.

Les approches associant le biochar ou la phytoremédiation contribuent même à améliorer certaines propriétés agronomiques du sol après traitement (Bolan et al., 2014 ; Suanon et al., 2025).

Tableau I.15. Impact des technologies sur les propriétés du sol

Technologie	Perturbation de la structure	Perte de matière organique	Impact sur la microflore	Récupération du sol après traitement
Excavation	Très forte	Élevée	Très élevé	Pratiquement nulle
Lavage des sols	Modérée à forte	Moyenne à élevée	Élevé	Partielle
Stabilisation	Faible à modérée	Faible	Modéré	Partielle (pH modifié)
Phytoremédiation	Très faible	Négligeable	Faible (voire bénéfique)	Bonne
Électrorémediation	Faible	Négligeable	Faible à modérée	Bonne à très bonne
EKR hybride (biochar)	Très faible	Négligeable	Faible	Très bonne (amendement)

Sources : D'après Mulligan et al. (2001), Bolan et al. (2014), Suanon et al. (2025).

I.6.6. Potentiel de récupération du chrome et du zinc :

La récupération des métaux constitue aujourd'hui un enjeu stratégique dans le cadre de l'économie circulaire.

Les technologies conventionnelles permettent rarement une valorisation efficace des contaminants extraits. Les métaux récupérés lors du lavage des sols sont souvent présents dans des effluents complexes nécessitant des traitements supplémentaires coûteux.

L'électrorémediation offre, au contraire, des perspectives particulièrement intéressantes en matière de récupération des ressources. Les métaux transportés vers les compartiments électrolytiques peuvent être précipités, adsorbés, électrodéposés ou concentrés dans des barrières réactives.

Cette possibilité est particulièrement attractive pour le zinc, dont la valeur économique peut contribuer à couvrir une partie des coûts de traitement (Wang et al., 2022). Dans le cas du chrome, la récupération est également envisageable après réduction et séparation des différentes espèces chimiques (Singh et al., 2025).

Tableau I.16. Potentiel de récupération des métaux par technologie

Technologie	Récupération du Zn	Récupération du Cr	Forme de récupération	Valorisation possible
Excavation	Non (déplacement)	Non	—	Non
Lavage des sols	Possible (difficile)	Possible (difficile)	Effluents mixtes	Limitée (coût élevé)
Stabilisation	Non	Non	—	Non
Phytoremédiation	Possible (incinération)	Possible (incinération)	Cendres	Limitée (énergie requise)

Électrorémediation	Élevée	Modérée à élevée	Dépôt cathodique, PRB	Bonne à très bonne
EKR hybride	Très élevée	Élevée	Dépôt sélectif, adsorption	Très bonne

Sources : D'après Wang et al. (2022), Singh et al. (2025), Suanon et al. (2025).

I.6.7. Analyse multicritère globale :

Une synthèse des performances observées dans la littérature permet d'établir une comparaison globale des technologies actuellement disponibles.

Tableau I.17. Matrice d'évaluation multicritère des technologies de remédiation pour le chrome et le zinc

Critère	Excavation	Lavage	Stabilisation	Phytoremédiation	EKR conventionnelle	EKR hybride
Rendement (Zn)	Très élevé (élim.)	Élevé à très élevé	Élevé (immob.)	Moyen	Élevé	Très élevé
Rendement (Cr)	Très élevé (élim.)	Moyen à élevé	Élevé (immob.)	Faible à moyen	Moyen à élevé	Élevé à très élevé
Spécificité (selon spéciation)	Non applicable	Faible	Faible	Faible	Bonne (Cr(VI) vs Cr(III))	Très bonne
Coût	Très élevé	Élevé	Moyen	Faible	Moyen	Moyen à élevé
Durée	Très courte	Courte	Courte	Très longue	Moyenne	Courte à moyenne
Impact sur le sol	Très fort	Modéré à fort	Modéré	Très faible	Faible	Très faible
Production de déchets	Élevée	Élevée	Faible	Très faible	Faible	Faible
Valorisation des métaux	Nulle	Faible	Nulle	Faible	Élevée	Très élevée
Durabilité environnementale	Faible	Moyenne	Moyenne	Élevée	Élevée	Très élevée
Maturité technologique	Très élevée	Élevée	Élevée	Moyenne	Moyenne (en développement)	Faible (émergente)

Légende : Très faible / Faible / Moyen / Élevé / Très élevé.

Sources : Compilation d'après les références citées dans les sections précédentes.

Cette comparaison montre clairement que les technologies hybrides associant l'électrorémediation à des procédés complémentaires (agents complexants, barrières réactives, biochar, nanomatériaux) offrent aujourd'hui le meilleur compromis entre efficacité, durabilité

et potentiel de valorisation. Elles surpassent les approches conventionnelles sur la plupart des critères, à l'exception de la maturité technologique qui reste encore à consolider par des démonstrations à grande échelle.

I.6.8. Enseignements et implications pour le choix des technologies :

L'analyse comparative menée dans cette section met en évidence l'absence de solution universelle applicable à tous les scénarios de contamination.

Les technologies conventionnelles conservent leur pertinence pour certaines situations spécifiques :

- **Excavation** : sites très contaminés, superficiels, nécessitant une décontamination rapide (urgence sanitaire) ;
- **Lavage des sols** : sols sableux ou graveleux, contamination concentrée, valorisation possible après traitement des effluents ;
- **Stabilisation-solidification** : sites où l'extraction n'est pas envisageable (profondeur, accès difficile), acceptation d'une immobilisation à long terme avec suivi ;
- **Phytoremédiation** : grandes superficies faiblement à modérément contaminées, temps disponible, objectif de restauration écologique.

Toutefois, lorsque les critères de durabilité, de préservation des sols et de récupération des ressources sont intégrés à l'évaluation, les procédés électrocinétiques apparaissent nettement plus compétitifs. Les technologies hybrides, en particulier celles associant électrorémediation, biochar, barrières réactives ou nanoparticules réductrices, constituent aujourd'hui les approches les plus prometteuses pour la gestion durable des sols contaminés par le chrome et le zinc.

Cette évolution marque une transition importante entre les stratégies traditionnelles centrées sur l'élimination des contaminants et les nouvelles approches visant simultanément la dépollution, la valorisation des ressources et la restauration des fonctions écologiques des sols. Les développements futurs devront s'attacher à démontrer la faisabilité technique et économique de ces systèmes hybrides à l'échelle industrielle, ainsi qu'à évaluer leur performance sur le long terme dans des conditions environnementales réelles.

I.7. PERSPECTIVES FUTURES ET FEUILLE DE ROUTE POUR UNE REMEDIATION DURABLE DES SOLS CONTAMINÉS PAR LE CHROME ET LE ZINC :

I.7.1. Vers un changement de paradigme dans la gestion des sols contaminés :

La gestion des sols contaminés par le chrome et le zinc connaît actuellement une profonde transformation. Historiquement, les stratégies de remédiation avaient pour objectif principal de réduire rapidement les concentrations de contaminants afin de satisfaire aux exigences réglementaires. Cette approche, centrée sur l'élimination ou l'immobilisation des polluants, est aujourd'hui progressivement remplacée par une vision plus intégrée fondée sur la durabilité environnementale, la préservation des fonctions écologiques des sols et la valorisation des ressources récupérées (Vocciante et al., 2021 ; Latif et al., 2025).

Cette évolution s'inscrit dans un contexte mondial marqué par l'augmentation des pressions sur les ressources minérales, la raréfaction des terres disponibles et le développement des principes de l'économie circulaire. Dans ce nouveau cadre, les métaux présents dans les sols contaminés ne sont plus uniquement considérés comme des polluants, mais également comme des ressources secondaires potentiellement valorisables (European Commission, 2023 ; Ganesh et al., 2025).

Le chrome et le zinc illustrent parfaitement cette transition. Tous deux occupent une place stratégique dans de nombreux secteurs industriels, notamment la métallurgie, les batteries, les alliages, les traitements de surface et les technologies liées à la transition énergétique. Leur récupération à partir des sols contaminés pourrait ainsi contribuer à réduire la dépendance aux ressources primaires tout en limitant les impacts environnementaux liés à leur extraction minière (Wang et al., 2024 ; Singh et al., 2025).

I.7.2. Défis scientifiques encore non résolus :

Malgré les progrès considérables réalisés au cours des dernières décennies, plusieurs verrous scientifiques continuent de limiter l'optimisation des procédés de remédiation du chrome et du zinc.

L'un des principaux défis consiste à comprendre les mécanismes de spéciation dynamique dans les sols contaminés. Les transformations chimiques du chrome, notamment les réactions d'oxydoréduction entre Cr(VI) et Cr(III), restent difficiles à prédire dans les environnements naturels complexes. Ces transformations influencent directement la mobilité, la toxicité et l'efficacité des procédés de traitement (Zhitkovich, 2023 ; Xiong et al., 2025).

Dans le cas du zinc, les interactions avec la matière organique, les oxydes métalliques et les phases minérales secondaires demeurent également insuffisamment comprises dans certaines conditions environnementales (Kabata-Pendias, 2019).

Par ailleurs, la majorité des études publiées portent encore sur des systèmes simplifiés réalisés à l'échelle du laboratoire. Les comportements observés dans les colonnes expérimentales ne reflètent pas toujours la complexité des sites réels caractérisés par :

- une forte hétérogénéité spatiale ;
- des contaminations multiples (métaux lourds + polluants organiques) ;
- des variations hydrogéologiques importantes ;
- des fluctuations climatiques saisonnières.

Le développement de modèles prédictifs intégrant simultanément ces différents paramètres constitue donc une priorité scientifique majeure pour les années à venir (Han et al., 2021 ; Suanon et al., 2025).

Tableau I.18. Principaux verrous scientifiques et technologiques pour l'électrorémediation du chrome et du zinc

Verrou	Description	Impacts sur les performances	Pistes de recherche
Spéciation dynamique du Cr	Transformations redox Cr(VI)/Cr(III) difficiles à contrôler	Variation des rendements d'extraction (40–90 %)	Capteurs redox in situ, agents réducteurs ciblés
Précipitation cathodique	Formation d'hydroxydes de Zn et Cr(III) à la cathode	Blocage des pores, réduction du transport	Contrôle du pH, agents complexants, membranes
Hétérogénéité des sols	Variations locales de pH, conductivité, adsorption	Efficacité non uniforme à l'échelle du site	Modélisation 3D, électrodes adaptatives

Consommation énergétique	Coût électrique élevé pour les traitements longs	Limite la rentabilité économique	Champs pulsés, énergies renouvelables
Passage à l'échelle	Résultats laboratoire difficiles à transposer sur site	Risque de sous-performance en conditions réelles	Pilotes intermédiaires, démonstrateurs

I.7.3. Électrorémediation et contaminants complexes : une nouvelle génération de recherches :

La plupart des études consacrées au chrome et au zinc considèrent encore ces métaux de manière isolée. Pourtant, les sites industriels réels présentent généralement des contaminations mixtes associant plusieurs métaux lourds (Cu, Pb, Cd, Ni, Cr, Zn) ainsi que différents contaminants organiques (HAP, PCB, pesticides).

Dans ces environnements complexes, les phénomènes de compétition ionique peuvent modifier significativement les mécanismes de transport et les performances des procédés électrocinétiques. La présence simultanée de plusieurs cations influence par exemple les processus d'électromigration et les réactions d'adsorption intervenant dans le sol (Han et al., 2021 ; Suanon et al., 2025).

Les recherches futures devront donc s'orienter vers l'étude de systèmes multi-contaminants plus représentatifs des conditions rencontrées sur le terrain. Parallèlement, l'apparition de nouveaux contaminants émergents tels que les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS), les microplastiques ou les nanoparticules manufacturées soulève de nouvelles questions concernant leur interaction avec le chrome et le zinc au sein des matrices contaminées.

L'électrorémediation apparaît particulièrement intéressante dans ce contexte car elle permet de traiter simultanément plusieurs catégories de contaminants grâce à la diversité des mécanismes de transport qu'elle mobilise (Acar et Alshawabkeh, 1993 ; Reddy et Cameselle, 2009).

I.7.4. Développement de matériaux avancés pour l'électroremédiation :

Les performances futures des technologies électrocinétiques dépendront largement des progrès réalisés dans le domaine des matériaux fonctionnels.

Les recherches les plus récentes portent notamment sur :

- les électrodes carbonées avancées (carbone vitreux, nanotubes, graphène) ;
- les matériaux nanocomposites (polymères conducteurs + nanoparticules) ;
- les biochars modifiés (activation chimique, dopage métallique) ;
- les nanoparticules réactives (nZVI, oxydes métalliques, catalyseurs) ;
- les membranes sélectives pour la récupération des métaux.

L'objectif est de développer des systèmes capables d'améliorer simultanément la mobilité des contaminants, l'efficacité énergétique, la sélectivité des traitements et la récupération des métaux (Latif et al., 2025 ; Xiong et al., 2025).

Dans le cas spécifique du chrome, les matériaux capables de favoriser la réduction sélective du Cr(VI) en Cr(III) constituent un domaine de recherche particulièrement actif. Pour le zinc, les efforts se concentrent davantage sur le développement de matériaux adsorbants permettant une récupération efficace et économiquement viable du métal extrait (Wang et al., 2022).

Toutefois, la durabilité environnementale de ces nouveaux matériaux devra être systématiquement évaluée afin d'éviter le transfert de nouveaux risques vers les écosystèmes.

Tableau I.19. Matériaux avancés pour l'électrorémediation du chrome et du zinc : état de l'art et perspectives

Matériau	Application	Performance rapportée	Maturité	Verrous
Biochar modifié (MnFe ₂ O ₄)	Électrode 3D-EKR	Élimination Zn 87 %, Cr 77 %	R&D avancée	Production contrôlée, coût
nZVI supporté	Réduction Cr(VI)	100 % Cr(VI) en 5 min	Pilote	Stabilité, transport dans le sol
Hydrogels adsorbants	Électrode pour Zn ²⁺	97,7 % d'élimination	Laboratoire	Résistance mécanique, régénération
Graphène / oxyde de graphène	Membrane sélective	Séparation Cr(VI)/Cr(III)	Laboratoire	Coût de production
Nanocomposites FeSx	Électrocatalyse	Réduction Cr(VI) sous champ	R&D	Toxicité potentielle

Sources : Suanon et al. (2025), Singh et al. (2025), Xiong et al. (2025), Latif et al. (2025).

I.7.5. Valorisation des métaux et économie circulaire :

L'une des évolutions les plus importantes concerne la transformation progressive des procédés de remédiation en technologies de récupération des ressources.

Le zinc présente un potentiel de valorisation particulièrement intéressant en raison de sa valeur économique et de son importance stratégique dans de nombreux secteurs industriels (galvanisation, batteries, alliages). Les procédés électrocinétiques permettent déjà sa concentration dans des compartiments spécifiques où il peut être récupéré par précipitation ou électrodéposition (Wang et al., 2022).

Le chrome présente également un potentiel de valorisation significatif, notamment dans les industries du traitement de surface et de la métallurgie. Les stratégies futures viseront probablement à combiner remédiation et récupération sélective afin d'améliorer la rentabilité économique des opérations de dépollution (Singh et al., 2025).

Cette approche s'inscrit pleinement dans les principes de l'économie circulaire, où les déchets deviennent des ressources et où les opérations de remédiation contribuent simultanément à la protection de l'environnement et à la préservation des matières premières.

Chapitre *II* :

Matériels et méthodes

Chapitre II :

Matériels et méthodes

II.1 Objectif et démarche expérimentale :

Cette étude a été menée au laboratoire du Département de Génie des Procédés de la Faculté des Sciences et Sciences Appliquées de l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira dans le but d'évaluer les performances du procédé d'électroremédiation pour la décontamination de sols pollués par le zinc (Zn) et le chrome hexavalent [Cr(VI)].

L'électroremédiation constitue une technologie de dépollution basée sur l'application d'un champ électrique continu à travers un milieu poreux saturé. Sous l'effet du gradient électrique, différents mécanismes de transport, notamment l'électromigration, l'électroosmose et l'électrophorèse, favorisent le déplacement des espèces contaminantes vers les électrodes où elles peuvent être récupérées ou éliminées.

La démarche expérimentale adoptée dans ce travail comprenait plusieurs étapes successives. Dans un premier temps, le sol utilisé a été caractérisé afin de déterminer ses principales propriétés physico-chimiques susceptibles d'influencer le transport des contaminants. Des échantillons de sol ont ensuite été contaminés artificiellement par le zinc et le chrome hexavalent à différentes concentrations. Les essais d'électroremédiation ont été réalisés dans une cellule électrocinétique à trois compartiments alimentée par un courant continu.

Au cours des expériences, l'influence de plusieurs paramètres opératoires a été étudiée, notamment la concentration initiale des polluants, la concentration de l'électrolyte (NaCl), la tension appliquée et le temps de traitement. Les variations du pH, de la conductivité électrique, de la tension et de l'intensité du courant ont été suivies tout au long du procédé afin d'évaluer les conditions de fonctionnement du système.

Les concentrations en zinc et en chrome dans les compartiments électrolytiques ont été déterminées périodiquement par spectrométrie d'absorption atomique afin de suivre la migration des contaminants et d'évaluer l'efficacité du procédé d'électroremédiation. Enfin, une série d'essais a été consacrée à l'étude de la décontamination simultanée du zinc et du chrome afin d'examiner l'effet de la coexistence de ces deux polluants sur les performances du traitement électrocinétique.

II.2. Dispositif expérimental :

Les essais d'électroremédiation ont été réalisés dans une cellule électrocinétique de laboratoire spécialement conçue pour l'étude du transport des contaminants métalliques dans les sols sous

l'effet d'un champ électrique continu. Le dispositif expérimental utilisé est représenté à la Figure 1.

La cellule expérimentale est constituée d'un réacteur en matériau plastique transparent présentant une bonne résistance chimique et mécanique. Les dimensions internes du réacteur sont de 20 cm de longueur, 14 cm de largeur et 10 cm de hauteur. Le système est divisé en trois compartiments distincts : un compartiment anodique, un compartiment central destiné à recevoir le sol contaminé et un compartiment cathodique.

Le compartiment central contient environ 2 kg de sol contaminé. Les compartiments anodique et cathodique renferment la solution électrolytique de chlorure de sodium (NaCl) utilisée pour assurer la conduction électrique et faciliter le transport des espèces ioniques. Les compartiments sont séparés par des filtres en fibre de verre Whatman® N°93 permettant le passage des ions tout en empêchant la migration des particules solides du sol vers les compartiments électrolytiques.

Deux électrodes en graphite ont été utilisées comme anode et cathode en raison de leur bonne conductivité électrique, de leur stabilité chimique et de leur résistance à la corrosion dans les conditions expérimentales étudiées. Les électrodes ont été immergées dans les compartiments électrolytiques puis raccordées à une alimentation stabilisée de laboratoire PSU 30 V/5 A (Korad/Kungber, Chine), permettant d'appliquer une tension continue contrôlée au système.

La tension appliquée et l'intensité du courant ont été mesurées au moyen de multimètres numériques connectés au circuit électrique. Les variations de ces paramètres ont été enregistrées tout au long des expériences afin d'évaluer la stabilité du procédé électrocinétique et la consommation énergétique associée au traitement.

Sous l'effet du champ électrique appliqué, plusieurs phénomènes électrocinétiques interviennent simultanément dans le milieu poreux, notamment l'électromigration des espèces ioniques, l'électroosmose de l'eau interstitielle et les réactions électrochimiques se produisant aux électrodes. Ces mécanismes favorisent le déplacement du zinc et du chrome présents dans le sol vers les compartiments électrolytiques où leur concentration est suivie au cours du traitement.

Alimentation électrique
DC 0–30 V / 0–5 A

Compartment anodique Compartiment central (sol contaminé) Compartiment cathodique

10 cm

Solution électrolytique (NaCl) Filtres en fibre de verre (Whatman N°93) Solution électrolytique (NaCl)

20 cm

14 cm

Légende

- + Anode (graphite)
- Cathode (graphite)
- Solution électrolytique (NaCl)
- Sol contaminé
- ▨ Filtre en fibre de verre

VUE DE DESSUS (schéma)

Anode (+) Sol contaminé Cathode (–)

Flux d'électromigration (blue arrow)

Flux d'électroosmose (yellow arrow)

SECTION TRANSVERSALE (schéma)

Electrode en graphite

Solution électrolytique (NaCl)

Filtre en fibre de verre

Sol contaminé

PARAMÈTRES SUIVIS

- Tension appliquée (V)
- Intensité du courant (A)
- pH (anodique et cathodique)
- Conductivité électrique
- Concentrations en Zn et Cu (V)

Dispositif expérimental d'électroremédiation utilisé dans cette étude comprenant un réacteur à trois compartiments (anodique, central et cathodique), des électrodes en graphite, des filtres en fibre de verre Whatman® N°93, une solution électrolytique de NaCl et une alimentation électrique continue PSU 30 V/5 A. Les paramètres suivis sont le pH, la conductivité électrique, la tension appliquée, l'intensité du courant ainsi que les concentrations en Zn et Cr(VI).

II.3.1. Équipements expérimentaux :

Les expériences d'électroremédiation ont été réalisées à l'aide d'un ensemble d'équipements de laboratoire permettant la mise en œuvre du procédé électrocinétique ainsi que le suivi des paramètres physico-chimiques et analytiques.

L'alimentation électrique du système a été assurée par une alimentation stabilisée de laboratoire **PSU 30 V/5 A (Korad/Kungber, Chine)** capable de délivrer une tension continue réglable comprise entre 0 et 30 V et une intensité maximale de 5 A. La tension appliquée et l'intensité du courant ont été contrôlées à l'aide de multimètres numériques connectés au circuit électrique. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un **pH-mètre HI 2211 (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)** préalablement étalonné à l'aide de solutions tampons standards. La

conductivité électrique des solutions a été déterminée à l'aide d'un **conductimètre Hanna Instruments**.

Les concentrations en zinc et en chrome ont été déterminées par **spectrométrie d'absorption atomique à flamme (FAAS)** à l'aide d'un spectromètre **AA-7000 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japon)**.

Le matériel de laboratoire utilisé comprend également une balance analytique de précision ($\pm 0,001$ g), une étuve de séchage, des béchers en verre, des pipettes graduées, des fioles jaugées, des seringues de prélèvement ainsi que des flacons de conservation des échantillons.

II.3.2. Réactifs chimiques :

Tous les réactifs utilisés au cours de cette étude étaient de qualité analytique.

Le chlorure de sodium (NaCl) a été utilisé comme électrolyte afin d'améliorer la conductivité électrique du système et de favoriser le transport des espèces ioniques. Le chlorure de zinc (ZnCl_2) a servi de source de zinc pour la contamination artificielle des sols, tandis que le chromate de potassium (K_2CrO_4) a été utilisé comme source de chrome hexavalent $[\text{Cr}(\text{VI})]$.

L'ensemble des solutions a été préparé à partir d'eau distillée produite au laboratoire.

Tableau II.1. Principaux réactifs utilisés dans cette étude

Réactif	Formule chimique	Pureté	Utilisation
Chlorure de sodium	NaCl	Analytique	Électrolyte
Chlorure de zinc	ZnCl_2	Analytique	Source de Zn
Chromate de potassium	K_2CrO_4	Analytique	Source de Cr(VI)
Eau distillée	H_2O	-	Préparation des solutions

II.3.3. Préparation des solutions contaminantes et électrolytiques :

La solution électrolytique a été préparée en dissolvant 1 g de chlorure de sodium dans 1 L d'eau distillée afin d'obtenir une concentration de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les solutions contaminantes de zinc ont été préparées par dissolution de 4,16 g, 8,32 g et 12,48 g de ZnCl_2 dans 500 mL d'eau distillée. Les solutions contaminantes de chrome ont été obtenues par dissolution de 14,93 g, 29,86 g et 44,79 g de K_2CrO_4 dans 500 mL d'eau distillée. Les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique puis les solutions ont été agitées jusqu'à dissolution complète des réactifs.

Les solutions ainsi préparées ont été utilisées pour la contamination artificielle des échantillons de sol avant les essais d'électroremédiation.

II.4. Caractérisation physico-chimique du sol :

Avant les essais d'électroremédiation, le sol utilisé a fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique complète afin d'évaluer les propriétés susceptibles d'influencer la mobilité des contaminants métalliques et les mécanismes de transport électrocinétique. Les paramètres analysés comprenaient le pH, la conductivité électrique, la teneur en eau, la matière organique, le carbone organique total, les carbonates totaux, la capacité d'échange cationique, la granulométrie, le potentiel d'oxydoréduction ainsi que les concentrations initiales en zinc et en chrome.

II.4.1. Détermination du pH :

Le pH du sol a été mesuré dans une suspension sol/eau distillée de rapport 1:2,5 (m/v). Après agitation mécanique pendant 30 min, la suspension a été laissée au repos puis le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre **HI 2211 (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)** préalablement étalonné à l'aide de solutions tampons de pH 4,00, 7,00 et 10,00.

Le pH constitue un paramètre fondamental contrôlant la mobilité des métaux lourds dans le sol. Il influence notamment la solubilité du zinc ainsi que la stabilité et la spéciation du chrome hexavalent.

II.4.2. Détermination de la conductivité électrique :

La conductivité électrique a été déterminée dans un extrait sol/eau de rapport 1:5 (m/v) à l'aide d'un conductimètre **Hanna Instruments**.

La conductivité électrique constitue un indicateur de la concentration ionique du milieu et permet d'évaluer la capacité du sol à conduire le courant électrique au cours du traitement électrocinétique.

II.4.3. Détermination de la teneur en eau :

La teneur en eau a été déterminée par la méthode gravimétrique. Une masse connue de sol humide a été séchée à 105 °C dans une étuve jusqu'à obtention d'une masse constante.

Le pourcentage d'humidité a été calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Humidite'(\%)} = \frac{(M_h - M_s)}{M_h} \times 100$$

où :

- M_h est la masse du sol humide (g) ;
- M_s est la masse du sol sec (g).

L'humidité du sol influence directement la conductivité électrique et les phénomènes d'électroosmose.

II.4.4. Détermination de la matière organique :

La teneur en matière organique (MO) a été déterminée par la méthode de perte au feu. Les échantillons préalablement séchés ont été calcinés dans un four à moufle à 550 °C pendant 4 h. Le pourcentage de matière organique a été calculé à partir de la perte de masse observée après calcination.

La matière organique joue un rôle important dans les mécanismes d'adsorption, de complexation et de rétention des métaux lourds dans le sol.

II.4.5. Détermination du carbone organique total :

Le carbone organique total (COT) a été estimé à partir de la teneur en matière organique selon la relation de Van Bemmelen :

$$\text{COT}(\%) = \text{MO} / 1,724$$

Cette relation repose sur l'hypothèse que la matière organique contient en moyenne 58 % de carbone.

Le carbone organique influence fortement les interactions entre les contaminants métalliques et la matrice solide.

II.4.6. Détermination des carbonates totaux :

La teneur en carbonates totaux a été déterminée par calcimétrie à l'aide d'un calcimètre de Bernard. Les résultats sont exprimés en pourcentage de carbonate de calcium équivalent (CaCO_3).

La présence de carbonates est particulièrement importante dans les sols algériens généralement calcaires. Ces composés peuvent favoriser l'immobilisation des métaux lourds par précipitation ou coprécipitation.

II.4.7. Détermination de la capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée par saturation du complexe adsorbant à l'acétate d'ammonium (NH_4OAc) à pH 7 suivie de la détermination de l'ammonium échangé. Les résultats sont exprimés en $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ de sol.

La CEC constitue un paramètre particulièrement important pour l'étude du zinc puisqu'elle contrôle la capacité du sol à retenir ou à libérer les cations métalliques.

II.4.8. Analyse granulométrique :

La distribution granulométrique du sol a été déterminée par tamisage mécanique pour les fractions grossières et par sédimentation selon la méthode de Robinson pour les fractions fines.

Les proportions de sable, de limon et d'argile ont été déterminées afin de caractériser la texture du sol.

La granulométrie influence directement la porosité, la perméabilité et les mécanismes de transport électrocinétique des contaminants.

II.4.9. Détermination du potentiel d'oxydoréduction :

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) a été mesuré à l'aide d'une électrode de platine associée à une électrode de référence reliées à un millivoltmètre.

Le potentiel redox constitue un paramètre essentiel pour le chrome puisqu'il conditionne les transformations entre les formes Cr(VI) et Cr(III), présentant des propriétés physico-chimiques et toxicologiques différentes.

II.4.10. Détermination des concentrations initiales en zinc et en chrome :

Les concentrations initiales en zinc et en chrome dans les échantillons de sol contaminés ont été déterminées après extraction acide des métaux suivie d'une analyse par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (FAAS) à l'aide d'un spectromètre **AA-7000 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japon)**.

Les résultats sont exprimés en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de matière sèche et ont été utilisés comme valeurs de référence pour l'évaluation des performances du procédé d'électroremédiation.

Tableau II.2. Paramètres physico-chimiques analysés pour la caractérisation du sol

Paramètre	Méthode d'analyse	Unité
pH	Suspension sol/eau (1:2,5)	-
Conductivité électrique	Extrait sol/eau (1:5)	$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
Humidité	Séchage à 105 °C	%
Matière organique	Perte au feu à 550 °C	%
Carbone organique total	Relation de Van Bemmelen	%
Carbonates totaux	Calcimètre de Bernard	% CaCO_3
CEC	Acétate d'ammonium	$\text{cmol}(+)/\text{kg}$
Granulométrie	Tamissage + Robinson	%
Potentiel redox	Électrode Pt/Référence	mV
Zinc initial	FAAS (Shimadzu AA-7000)	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Chrome initial	FAAS (Shimadzu AA-7000)	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

II.5. Préparation du sol contaminé :

Le sol utilisé dans cette étude a été prélevé dans une zone non contaminée puis transporté au laboratoire dans des sacs en polyéthylène propres. Les échantillons ont été séchés à l'air libre

pendant plusieurs jours afin de réduire leur teneur en eau naturelle. Après séchage, le sol a été débarrassé des débris végétaux, des cailloux et des matières grossières avant d'être homogénéisé et tamisé à travers un tamis de 2 mm.

Une caractérisation physico-chimique préliminaire a ensuite été réalisée afin de déterminer les propriétés du sol susceptibles d'influencer le comportement des contaminants métalliques et l'efficacité du procédé d'électroremédiation.

Pour chaque essai, environ 2 kg de sol sec ont été utilisés. La contamination artificielle a été réalisée à l'aide de solutions préparées à partir de chlorure de zinc (ZnCl_2) et de chromate de potassium (K_2CrO_4), utilisés respectivement comme sources de zinc et de chrome hexavalent $[\text{Cr(VI)}]$.

La contamination a été effectuée en ajoutant progressivement un volume déterminé de solution contaminante au sol tout en assurant une agitation manuelle continue afin d'obtenir une distribution homogène des polluants dans l'ensemble de la matrice solide. Trois séries d'essais ont été réalisées :

- Sols contaminés uniquement par le zinc ;
- Sols contaminés uniquement par le chrome hexavalent ;
- Sols contaminés simultanément par le zinc et le chrome hexavalent.

Après incorporation des solutions contaminantes, les échantillons ont été soigneusement homogénéisés puis placés dans des récipients fermés pendant 24 h afin de favoriser l'équilibre entre les contaminants et les constituants du sol.

Les sols contaminés ont ensuite été séchés dans une étuve à 120 °C pendant 24 h jusqu'à obtention d'une masse constante. Cette étape permet d'assurer une meilleure homogénéité de la contamination avant les essais d'électroremédiation.

Après refroidissement à température ambiante, les échantillons ont été introduits dans le compartiment central de la cellule électrocinétique pour la réalisation des expériences.

La concentration initiale en zinc et en chrome des sols contaminés a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (FAAS) avant le démarrage des essais afin de disposer des valeurs de référence nécessaires à l'évaluation des performances du procédé.

II.6. Préparation des solutions contaminantes et de l'électrolyte :

II.6.1. Préparation des solutions de zinc :

Les solutions contaminantes de zinc ont été préparées à partir de chlorure de zinc (ZnCl_2) de qualité analytique. Trois niveaux de concentration ont été étudiés afin d'évaluer l'influence de la charge polluante sur les performances du procédé d'électroremédiation.

Les masses de ZnCl_2 utilisées étaient de :

- 4,16 g ;
- 8,32 g ;
- 12,48 g.

Chaque masse a été dissoute dans 500 mL d'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète du sel. Les solutions obtenues ont ensuite été utilisées pour la contamination artificielle des échantillons de sol.

Le chlorure de zinc a été retenu en raison de sa forte solubilité dans l'eau, permettant une répartition homogène du zinc dans la matrice solide.

II.6.2. Préparation des solutions de chrome :

Les solutions contaminantes de chrome ont été préparées à partir de chromate de potassium (K_2CrO_4), utilisé comme source de chrome hexavalent [Cr(VI)].

Trois niveaux de concentration ont été étudiés :

- 14,93 g ;
- 29,86 g ;
- 44,79 g.

Chaque masse a été dissoute dans 500 mL d'eau distillée puis agitée jusqu'à obtention d'une solution parfaitement homogène.

Le chromate de potassium a été choisi en raison de sa grande solubilité et de sa capacité à fournir directement les espèces chromate (CrO_4^{2-}), représentatives des contaminations industrielles par le chrome hexavalent.

II.6.3. Préparation des solutions mixtes Zn–Cr(VI) :

Afin d'étudier l'effet de la présence simultanée de plusieurs contaminants métalliques, des solutions mixtes contenant à la fois du zinc et du chrome hexavalent ont été préparées par mélange des solutions mères de ZnCl_2 et de K_2CrO_4 selon les concentrations expérimentales retenues.

Ces solutions ont été utilisées pour la contamination simultanée des échantillons de sol afin de reproduire des conditions plus proches des situations rencontrées sur les sites industriels contaminés.

II.6.4. Préparation de la solution électrolytique :

Le chlorure de sodium (NaCl) a été utilisé comme électrolyte afin d'améliorer la conductivité électrique du milieu et de favoriser le transport des espèces ioniques au cours du traitement électrocinétique.

La solution électrolytique a été préparée en dissolvant 1 g de NaCl dans 1 L d'eau distillée afin d'obtenir une concentration de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Selon les conditions expérimentales étudiées, des solutions de différentes concentrations ont été préparées par dilution ou par ajout de quantités appropriées de NaCl.

Avant chaque essai, les compartiments anodique et cathodique de la cellule électrocinétique ont été remplis avec la solution électrolytique préparée. Cette solution assure la fermeture du circuit électrique et favorise la migration des espèces ioniques sous l'effet du champ électrique appliqué.

II.6.5. Stockage des solutions :

Toutes les solutions préparées ont été conservées dans des flacons en polyéthylène hermétiquement fermés et stockées à température ambiante jusqu'à leur utilisation. Les solutions ont été préparées fraîchement afin de limiter toute modification de leur composition chimique avant les essais d'électroremédiation.

II.7. Procédure d'électroremédiation :

Les essais d'électroremédiation ont été réalisés dans la cellule électrocinétique décrite précédemment. Après préparation et contamination artificielle, environ 2 kg de sol ont été introduits dans le compartiment central du réacteur. Les compartiments anodique et cathodique ont ensuite été remplis avec la solution électrolytique de chlorure de sodium (NaCl) préparée selon les concentrations expérimentales retenues.

Les électrodes en graphite ont été placées dans les compartiments électrolytiques puis reliées à une alimentation stabilisée de laboratoire PSU 30 V/5 A (Korad/Kungber, Chine). Un champ électrique continu a été appliqué à travers le sol contaminé pendant toute la durée du traitement. Sous l'effet du gradient électrique, plusieurs mécanismes électrocinétiques interviennent simultanément dans le milieu poreux :

- L'électromigration des espèces ioniques dissoutes ;

- l'électroosmose de l'eau interstitielle ;
- l'électrophorèse des particules chargées ;
- Les réactions d'oxydation et de réduction aux électrodes.

Ces phénomènes favorisent le déplacement du zinc et du chrome depuis la matrice solide vers les compartiments électrolytiques où ils peuvent être récupérés ou éliminés.

Au cours de chaque essai, des prélèvements ont été effectués périodiquement dans les compartiments anodique et cathodique afin de suivre la migration des contaminants métalliques. Le volume prélevé a été immédiatement remplacé par une quantité équivalente de solution électrolytique afin de maintenir des conditions expérimentales constantes.

Les principaux paramètres opératoires suivis pendant les expériences étaient :

- le pH des compartiments anodique et cathodique ;
- la conductivité électrique de l'électrolyte ;
- la tension appliquée ;
- l'intensité du courant ;
- le temps de traitement ;
- les concentrations en zinc et en chrome dans les compartiments électrolytiques.

Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre HI 2211 (Hanna Instruments), tandis que la conductivité électrique a été déterminée à l'aide d'un conductimètre Hanna Instruments. La tension et l'intensité du courant ont été enregistrées à l'aide de multimètres numériques connectés au circuit électrique.

À la fin de chaque expérience, les échantillons de sol ont été récupérés et analysés afin d'évaluer l'efficacité de l'électroremédiation. Les concentrations résiduelles en zinc et en chrome ont été comparées aux concentrations initiales afin de déterminer les performances du procédé.

II.8. Méthodes analytiques :

Afin d'évaluer l'efficacité du procédé d'électroremédiation et de suivre l'évolution des caractéristiques physico-chimiques du milieu au cours du traitement, plusieurs analyses ont été réalisées sur les échantillons de sol et les solutions électrolytiques. Les paramètres étudiés comprenaient le pH, la conductivité électrique, le potentiel d'oxydoréduction, ainsi que les concentrations en zinc et en chrome.

II.8.1. Détermination du pH :

Le pH des solutions électrolytiques prélevées dans les compartiments anodique et cathodique a été mesuré à l'aide d'un **pH-mètre de laboratoire HI 2211 (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA)**.

L'appareil a été étalonné avant chaque série de mesures à l'aide de solutions tampons standards de pH 4,00, 7,00 et 10,00. Les mesures ont été réalisées à température ambiante immédiatement après le prélèvement des échantillons.

Le suivi du pH est particulièrement important en électroremédiation puisque les réactions électrochimiques aux électrodes provoquent une acidification du compartiment anodique et une alcalinisation du compartiment cathodique. Ces variations influencent directement la mobilité du zinc ainsi que la stabilité des espèces du chrome.

II.8.2. Détermination de la conductivité électrique :

La conductivité électrique des solutions électrolytiques a été mesurée à l'aide d'un **conductimètre Hanna Instruments**.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans les compartiments anodique et cathodique tout au long des expériences.

La conductivité électrique constitue un indicateur de la concentration ionique du milieu et permet d'évaluer l'efficacité du transport électrocinétique des contaminants ainsi que les variations de la composition chimique des électrolytes durant le traitement.

II.8.3. Détermination du potentiel d'oxydoréduction :

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) a été mesuré à l'aide d'une électrode de platine associée à une électrode de référence reliées à un millivoltmètre.

Le potentiel redox représente un paramètre particulièrement important dans le cas du chrome puisqu'il contrôle les équilibres entre les formes Cr(VI) et Cr(III), qui présentent des comportements environnementaux très différents.

Les résultats ont été exprimés en millivolts (mV).

II.8.4. Détermination des concentrations en zinc et en chrome :

Les concentrations en zinc (Zn) et en chrome (Cr) ont été déterminées par **spectrométrie d'absorption atomique à flamme (FAAS)** à l'aide d'un spectromètre **AA-7000 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japon)**.

Avant analyse, les échantillons liquides prélevés dans les compartiments électrolytiques ont été filtrés afin d'éliminer les matières en suspension susceptibles d'interférer avec les mesures.

Les concentrations ont été déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées à l'aide de solutions standards préparées à partir de réactifs de qualité analytique.

Les résultats sont exprimés en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les solutions électrolytiques et en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de matière sèche pour les échantillons de sol.

II.8.5. Détermination des concentrations résiduelles dans le sol :

À la fin de chaque essai d'électroremédiation, des échantillons de sol ont été prélevés dans différentes zones du compartiment central afin d'évaluer la distribution résiduelle des contaminants.

Après séchage et préparation des échantillons, les concentrations résiduelles en zinc et en chrome ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique selon la même procédure analytique décrite précédemment.

Les résultats obtenus ont permis d'évaluer l'efficacité du procédé ainsi que la répartition spatiale des contaminants dans le sol après traitement.

II.8.6. Calcul du rendement d'élimination :

L'efficacité de l'électroremédiation a été évaluée à partir des concentrations initiales et finales des métaux dans le sol selon l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

où :

- R est le rendement d'élimination (%),
- C_0 est la concentration initiale du métal dans le sol ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),
- C_f est la concentration finale du métal après traitement ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

II.8.7. Calcul de la consommation énergétique :

La consommation énergétique du procédé a été estimée à partir de la tension appliquée, de l'intensité du courant et de la durée de traitement selon l'équation suivante :

$$E = U \times I \times t$$

où :

- E est l'énergie consommée (Wh),
- U est la tension appliquée (V),
- I est l'intensité du courant (A),
- t est le temps de traitement (h).

Ce paramètre a été utilisé pour évaluer la faisabilité technique et économique du procédé d'électroremédiation appliqué aux sols contaminés par le zinc et le chrome hexavalent.

II.9. Plan expérimental et analyse statistique :

Afin d'optimiser les performances du procédé d'électroremédiation et d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination du zinc (Zn) et du chrome hexavalent [Cr(VI)], une

méthodologie des surfaces de réponse (**Response Surface Methodology, RSM**) basée sur un **plan composite centré (Central Composite Design, CCD)** a été adoptée.

Cette méthode permet d'étudier simultanément les effets individuels des variables opératoires, leurs interactions ainsi que leurs effets quadratiques, tout en réduisant le nombre d'expériences nécessaires par rapport à une approche expérimentale classique.

Les quatre facteurs indépendants retenus pour cette étude sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau II.3. Variables indépendantes utilisées dans le plan composite centré

Facteur	Symbole	Unité
Tension appliquée	X_1	V
Temps de traitement	X_2	H
Concentration en NaCl	X_3	$g \cdot L^{-1}$
pH initial	X_4	-

Les niveaux des variables ont été définis à partir d'essais préliminaires et codés selon les valeurs $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ et $+\alpha$ du plan composite centré.

Pour quatre facteurs, le plan expérimental comprend :

- 16 points factoriels (2^4) ;
- 8 points axiaux ($2 \times 4 \times 4$) ;
- plusieurs répétitions au point central afin d'estimer l'erreur expérimentale et de vérifier la reproductibilité des résultats.

Le nombre total d'expériences est donné par :

$$N = 2^k + 2k + n_0$$

où :

- k est le nombre de facteurs étudiés ;
- n_0 est le nombre de répétitions au point central.

Pour $k=4$, le plan comporte au minimum 24 essais auxquels s'ajoutent les répétitions au centre du domaine expérimental.

Les réponses étudiées au cours de cette investigation sont :

- le rendement d'élimination du zinc (%);
- le rendement d'élimination du chrome hexavalent (%);
- la consommation énergétique du procédé ;
- la conductivité électrique finale ;
- le pH final du milieu.

Les résultats expérimentaux ont été ajustés à un modèle polynomial de second ordre représenté par l'équation suivante :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^4 \beta_{ij} X_i X_j$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^4 \beta_{ij} X_i X_j$$

où :

- Y représente la réponse étudiée ;
- β_0 est la constante du modèle ;
- β_i représente les coefficients linéaires ;
- β_{ii} représente les coefficients quadratiques ;
- β_{ij} représente les coefficients d'interaction ;
- X_j représentent les variables indépendantes codées.

L'adéquation du modèle a été évaluée par **analyse de variance (ANOVA)**. La qualité de l'ajustement a été vérifiée à l'aide :

- du coefficient de détermination (R^2) ;
- du coefficient de détermination ajusté (R^2_{adj}) ;
- du test de Fisher (F-test) ;
- de la valeur de probabilité (p-value).

Les effets ont été considérés comme statistiquement significatifs pour un niveau de confiance de 95 % ($p < 0,05$).

Des surfaces de réponse tridimensionnelles ainsi que des courbes de contour ont été générées afin de visualiser les interactions entre les différents facteurs et d'identifier les conditions optimales de fonctionnement du procédé d'électroremédiation.

Les calculs statistiques et la modélisation mathématique ont été réalisés à l'aide du logiciel Minitab®.

Calcul du rendement d'élimination

Le rendement d'élimination des métaux a été calculé selon :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

où :

- C_0 est la concentration initiale du métal dans le sol ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ;
- C_f est la concentration finale du métal après traitement ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Calcul de la consommation énergétique

La consommation énergétique du procédé a été calculée à partir de :

$$E = U \times I \times t \quad E = U \times I \times t \quad E = U \times I \times t$$

- où :
 - E est l'énergie consommée (Wh) ;
 - U est la tension appliquée (V) ;
- I est l'intensité du courant (A) ;
- t est la durée du traitement (h).

des sols contaminés.

Tableau II.4. Principaux paramètres suivis au cours des essais d'électroremédiation

Paramètre	Méthode de mesure	Unité
pH	pH-mètre HI 2211 (Hanna)	-
Conductivité électrique	Conductimètre Hanna	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
Potentiel redox (Eh)	Électrode Pt/Ag-AgCl	mV
Tension appliquée	Multimètre numérique	V
Intensité du courant	Multimètre numérique	A
Concentration en Zn	FAAS Shimadzu AA-7000	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
Concentration en Cr(VI)	FAAS Shimadzu AA-7000	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
Rendement d'élimination	Calcul	%
Consommation énergétique	Calcul	Wh

La méthodologie expérimentale développée dans ce travail a permis d'évaluer l'efficacité du procédé d'électroremédiation pour la décontamination de sols pollués par le zinc et le chrome hexavalent. La combinaison des analyses physico-chimiques, des mesures électrochimiques et du suivi analytique des métaux a fourni les données nécessaires à l'étude des mécanismes de transport et à l'évaluation des performances du procédé dans différentes conditions opératoires.

Chapitre III

RESUTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre III

RESUTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation physico-chimique du sol :

III.1.1. Propriétés physico-chimiques du sol :

La caractérisation physico-chimique du sol constitue une étape préliminaire essentielle dans les études d'électroremédiation, car les propriétés intrinsèques du milieu influencent directement la mobilité, la rétention et le transport des contaminants métalliques sous l'effet du champ électrique. Les principaux paramètres analysés avant les essais de contamination et de traitement sont présentés dans le Tableau 3.1.

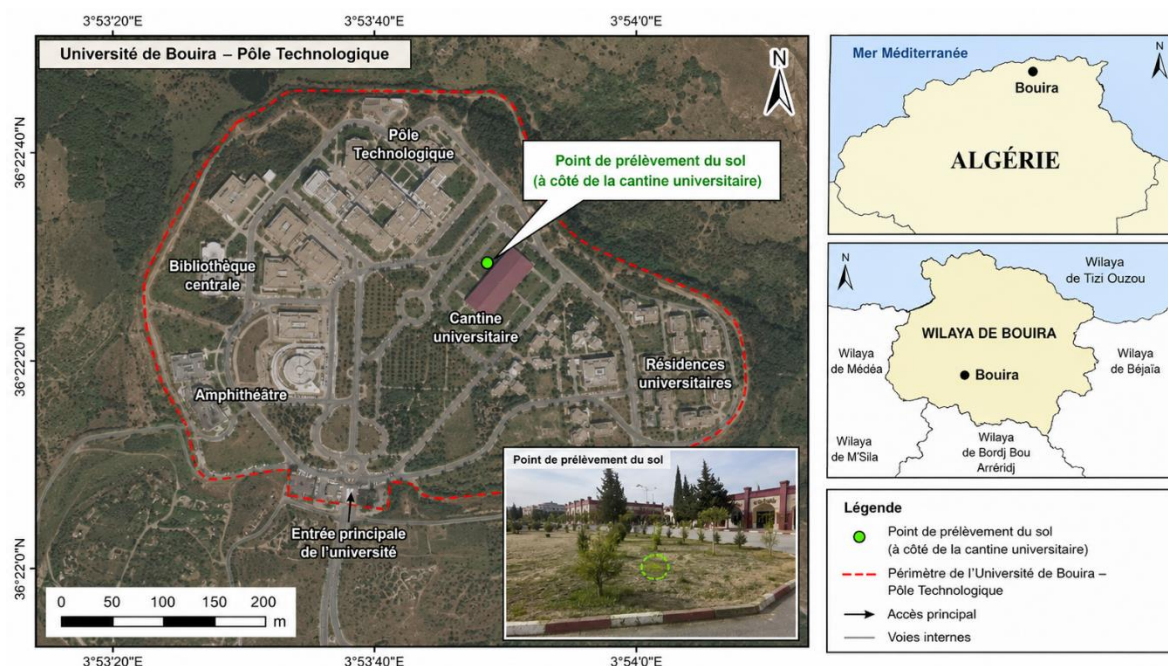


Figure 2. Localisation du point de prélèvement du sol au sein du Pôle Technologique, Université de Bouira.

Figure III.1. Localisation géographique du site de prélèvement du sol au niveau du Pôle Technologique de l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira (Algérie).

Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques du sol utilisé dans l'étude

Paramètre	Valeur
pH (H ₂ O)	7,8 ± 0,1
Conductivité électrique (mS/cm)	0,75 ± 0,05
Matière organique (%)	2,8 ± 0,2
Azote total (%)	0,14 ± 0,01
Rapport C/N	11,5 ± 0,5
CaCO ₃ total (%)	13,0 ± 0,5
CEC (cmol(+)/kg)	22,0 ± 1,0
Phosphore assimilable (mg/kg)	22 ± 2
Potassium assimilable (mg/kg)	280 ± 15
Calcium échangeable (cmol(+)/kg)	15,0 ± 0,8
Magnésium échangeable (cmol(+)/kg)	4,5 ± 0,3

Le sol étudié présente un **pH légèrement alcalin de 7,8**, caractéristique des sols agricoles calcaires fréquemment rencontrés dans les régions méditerranéennes et semi-arides. Cette

valeur est cohérente avec celles généralement rapportées pour les sols du nord de l'Algérie, où les matériaux parentaux riches en carbonates contribuent au maintien d'un pH élevé. Un pH alcalin favorise généralement l'adsorption et la précipitation des cations métalliques, réduisant ainsi leur mobilité dans le milieu. Dans le cas du zinc, la formation d'hydroxydes ou de carbonates peu solubles peut limiter sa migration naturelle, tandis que le chrome hexavalent demeure principalement sous forme d'espèces anioniques relativement mobiles telles que CrO_4^{2-} et HCrO_4^- (Brady et Weil, 2017 ; Sparks, 2003).

La **conductivité électrique de $0,75 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$** indique une faible salinité du sol et une concentration modérée en espèces ioniques dissoutes. Cette valeur traduit une conductivité naturelle relativement faible du milieu, ce qui justifie l'utilisation d'un électrolyte support (NaCl) dans les essais d'électroremédiation afin d'améliorer le passage du courant électrique et de favoriser les phénomènes d'électromigration des contaminants (Acar et Alshawabkeh, 1993).

La teneur en **matière organique (2,8 %)** est représentative des sols agricoles cultivés de la région méditerranéenne. La matière organique joue un rôle majeur dans le comportement des métaux lourds grâce à la présence de groupements fonctionnels capables de complexer les ions métalliques. Elle contribue également à l'augmentation de la capacité d'échange cationique et à la stabilité structurale du sol. L'**azote total de 0,14 %** et le **rapport C/N de 11,5** indiquent une matière organique relativement stable et bien humifiée. Des rapports C/N compris entre 10 et 12 sont généralement associés à une activité biologique équilibrée et à une bonne stabilité des composés organiques.

La teneur en **carbonates totaux (13,0 %)** confirme le caractère modérément calcaire du sol. Les carbonates exercent un effet tampon important sur les variations de pH et participent à l'immobilisation des métaux lourds par précipitation sous forme de carbonates métalliques peu solubles. Cette caractéristique est susceptible d'influencer le comportement du zinc au cours de l'électroremédiation en limitant sa mobilité initiale.

La **capacité d'échange cationique (CEC) de $22,0 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$** révèle une aptitude relativement élevée du sol à retenir les cations. Cette valeur est cohérente avec la présence simultanée d'une fraction argileuse importante et d'une teneur appréciable en matière organique. Selon Sparks (2003), les sols présentant une CEC comprise entre 20 et $30 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ possèdent généralement un potentiel élevé de rétention des éléments nutritifs et des métaux lourds. Cette propriété peut

toutefois constituer un frein à la mobilisation du zinc et nécessiter l'application d'un champ électrique suffisamment intense pour favoriser sa désorption et son transport.

Les teneurs en **calcium échangeable (15,0 cmol(+)/kg)** et en **magnésium échangeable (4,5 cmol(+)/kg)** indiquent que le complexe adsorbant est dominé par les cations alcalino-terreux. Ces éléments peuvent entrer en compétition avec les ions Zn^{2+} lors des phénomènes d'échange ionique induits par le traitement électrocinétique. Par ailleurs, les concentrations en **phosphore assimilable (22 mg·kg⁻¹)** et en **potassium assimilable (280 mg·kg⁻¹)** témoignent d'une fertilité chimique satisfaisante du sol étudié.

Dans l'ensemble, les caractéristiques physico-chimiques obtenues montrent que le sol présente une capacité modérée à élevée de rétention des contaminants métalliques. La combinaison d'un pH alcalin, d'une teneur significative en carbonates et d'une capacité d'échange cationique relativement élevée constitue un contexte particulièrement intéressant pour l'évaluation des performances du procédé d'électroremédiation appliqué au zinc et au chrome hexavalent. Ces propriétés influenceront directement les mécanismes d'électromigration, d'électroosmose, d'adsorption et de désorption intervenant au cours du traitement.

III.1.2. Composition granulométrique et texture du sol :

La granulométrie constitue un paramètre fondamental dans les études d'électroremédiation, car elle influence directement les propriétés hydrauliques, la capacité d'adsorption des contaminants et les mécanismes de transport électrocinétique au sein du milieu poreux. La répartition granulométrique du sol étudié est présentée dans le Tableau 5.

Tableau III.2. Composition granulométrique du sol étudié

Fraction granulométrique	Pourcentage (%)
Sable	28
Limon	40
Argile	32
Classe texturale	Limono-argileuse

Les résultats montrent que le sol est constitué majoritairement de **limon (40 %)** et d'**argile (32 %)**, tandis que la fraction sableuse représente **28 %** de la masse totale. Selon la classification texturale USDA, cette répartition correspond à un sol de texture **limono-argileuse**, caractérisé

par une proportion importante de particules fines et une capacité de rétention relativement élevée.

La présence d'une fraction argileuse significative confère au sol une surface spécifique importante ainsi qu'un nombre élevé de sites actifs capables d'adsorber les contaminants métalliques. Les particules argileuses possèdent généralement des charges négatives permanentes qui favorisent la fixation des cations métalliques tels que Zn^{2+} par des mécanismes d'échange ionique ou d'adsorption de surface (Sparks, 2003). Cette propriété explique en partie la capacité d'échange cationique relativement élevée observée précédemment (22,0 cmol(+)/kg).

La fraction limoneuse dominante contribue à la rétention de l'eau et au maintien d'une humidité suffisante dans la matrice solide. Cette caractéristique est particulièrement favorable aux procédés électrocinétiques, puisque la conduction du courant électrique et le transport des ions s'effectuent principalement à travers la phase liquide occupant les pores du sol. Les sols riches en limons présentent généralement une meilleure distribution du champ électrique que les sols fortement sableux, ce qui favorise l'homogénéité du traitement.

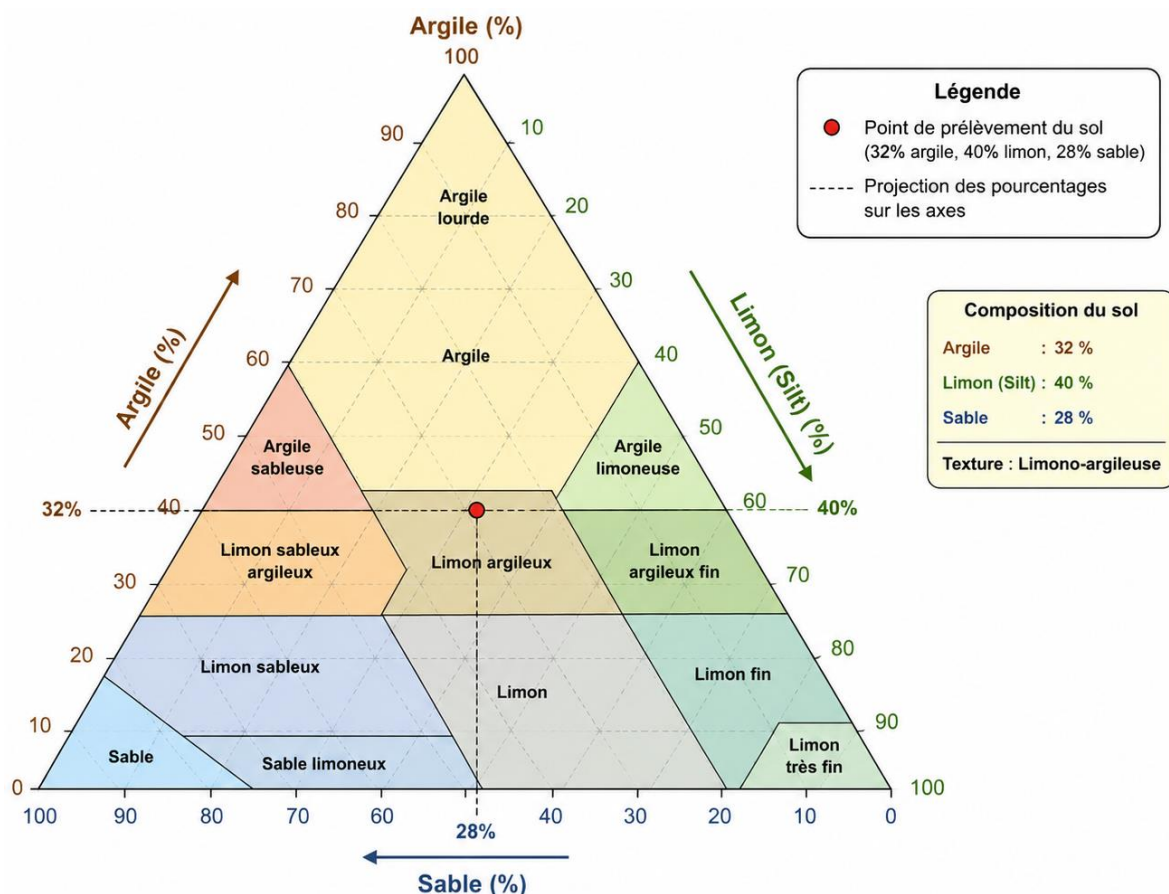


Figure 2. Diagramme textural (triangle des textures) selon la classification USDA.
Le point rouge représente la position du sol étudié (32 % argile, 40 % limon, 28 % sable),
correspondant à une texture limono-argileuse.

Figure III.2. Diagramme textural USDA du sol étudié. Le point représentatif (32 % argile, 40 % limon et 28 % sable) positionne le matériau dans la classe texturale des sols limono-argileux.

La proportion modérée de sable (28 %) améliore la perméabilité du milieu tout en maintenant une capacité de rétention satisfaisante. Cette combinaison entre fractions fines et grossières permet d'obtenir un équilibre favorable entre la circulation de la solution interstitielle et la rétention des contaminants. Les sols limono-argileux présentent ainsi des propriétés intermédiaires particulièrement adaptées aux procédés d'électroremédiation.

Plusieurs auteurs ont montré que les technologies électrocinétiques sont particulièrement efficaces pour le traitement des sols fins riches en limons et en argiles, où les méthodes conventionnelles de dépollution, telles que le lavage ou le pompage, deviennent souvent inefficaces en raison de la faible perméabilité du milieu (Acar et Alshawabkeh, 1993 ; Yeung, 2011). Dans ces conditions, le transport des contaminants est principalement assuré par l'électromigration et l'électroosmose plutôt que par les écoulements hydrauliques classiques.

La texture limono-argileuse du sol étudié suggère également une forte interaction entre les contaminants métalliques et la matrice solide. Le zinc, présent sous forme cationique, devrait être fortement adsorbé sur les particules argileuses et la matière organique, tandis que le chrome hexavalent, principalement sous forme anionique, présentera un comportement différent vis-à-vis des surfaces du sol. Cette différence de comportement devrait influencer directement les mécanismes de migration observés au cours des essais d'électroremédiation.

Dans l'ensemble, la texture du sol étudié apparaît favorable à l'application du procédé électrocinétique. La combinaison d'une teneur élevée en limons et en argiles, d'une capacité d'échange cationique importante et d'une faible conductivité naturelle constitue un contexte représentatif de nombreux sols contaminés pour lesquels l'électroremédiation représente une alternative prometteuse aux techniques conventionnelles de dépollution.

III.1.3. Aptitude du sol à l'électroremédiation des métaux lourds :

L'évaluation des propriétés physico-chimiques et granulométriques du sol met en évidence plusieurs caractéristiques susceptibles d'influencer l'efficacité du procédé d'électroremédiation appliqué au zinc et au chrome hexavalent. Les résultats obtenus montrent que le matériau étudié présente des propriétés représentatives des sols agricoles calcaires du nord de l'Algérie, fréquemment exposés à des contaminations d'origine industrielle, minière ou agricole.

Le **pH légèrement alcalin ($7,8 \pm 0,1$)** associé à une teneur relativement élevée en **carbonates totaux ($13,0 \pm 0,5$ %)** confère au sol un important pouvoir tampon. Cette caractéristique est susceptible de limiter les variations brutales du pH générées au cours des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes. Toutefois, ce caractère alcalin favorise également l'adsorption et la précipitation du zinc sous forme d'hydroxydes ou de carbonates, ce qui peut réduire sa mobilité initiale dans la matrice solide (Alloway, 2013).

La **capacité d'échange cationique de $22,0 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$** indique une aptitude relativement élevée du sol à retenir les cations métalliques. Cette propriété résulte principalement de la présence conjointe d'une fraction argileuse importante (32 %) et d'une teneur appréciable en matière organique (2,8 %). Une CEC élevée favorise généralement la fixation des ions Zn^{2+} sur les sites échangeables du sol, rendant leur extraction plus difficile mais également plus représentative des situations réelles de contamination.

La texture **limono-argileuse**, caractérisée par une proportion importante de particules fines (72 % de limon et d'argile), constitue un facteur particulièrement favorable à l'application des procédés électrocinétiques. Les sols fins présentent généralement une faible perméabilité

hydraulique, ce qui limite l'efficacité des méthodes conventionnelles de dépollution. À l'inverse, l'électroremédiation est reconnue comme l'une des technologies les plus adaptées au traitement de ce type de matériaux, puisque le transport des contaminants repose principalement sur l'électromigration et l'électroosmose plutôt que sur les écoulements hydrauliques (Acar et Alshawabkeh, 1993 ; Yeung, 2011).

La faible **conductivité électrique (0,75 mS/cm)** observée avant traitement suggère cependant que la conductivité naturelle du sol pourrait constituer un facteur limitant pour le passage du courant électrique. Cette observation justifie l'utilisation d'un électrolyte support à base de chlorure de sodium (NaCl) afin d'améliorer la conductivité du milieu et d'optimiser les phénomènes de transport électrocinétique.

Le comportement des contaminants étudiés devrait également être fortement influencé par leur nature chimique. Le zinc est principalement présent sous forme cationique (Zn^{2+}) et migre généralement vers la cathode sous l'effet du champ électrique. En revanche, le chrome hexavalent est présent sous forme d'espèces anioniques telles que CrO_4^{2-} ou HCrO_4^- , qui migrent préférentiellement vers l'anode. Cette différence fondamentale de comportement électrochimique constitue l'un des principaux défis du traitement simultané des deux contaminants.

Dans l'ensemble, les caractéristiques du sol étudié indiquent que celui-ci présente des conditions favorables à l'application du procédé d'électroremédiation. La texture fine, la capacité d'échange cationique relativement élevée et la présence de matière organique offrent un contexte pertinent pour l'étude des mécanismes de transport du zinc et du chrome hexavalent sous l'effet d'un champ électrique. Les résultats obtenus dans les sections suivantes permettront d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur la mobilisation et l'extraction de ces contaminants métalliques.

III.2. ÉVOLUTION DES PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES AU COURS DU TRAITEMENT :

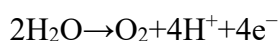
Les paramètres électrochimiques constituent des indicateurs essentiels pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'électroremédiation des sols contaminés. En effet, l'application d'un champ électrique provoque des réactions électrochimiques aux électrodes, entraînant des modifications du pH, de la conductivité et des caractéristiques du milieu poreux. Ces phénomènes influencent directement la mobilité des espèces métalliques et, par conséquent, l'efficacité du procédé.

Dans cette étude, l'évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique ainsi que les paramètres électriques ont été suivis au cours des essais réalisés sur des sols contaminés par le zinc et le chrome hexavalent. Les résultats obtenus permettent d'évaluer l'impact des réactions électrochimiques sur les mécanismes de transport des contaminants. Les données expérimentales proviennent des essais réalisés dans le mémoire initial d'électroremédiation du zinc et du chrome.

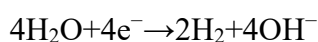
III.2.1. Évolution du pH dans les compartiments électrolytiques :

Le pH est l'un des paramètres les plus importants dans les procédés électrocinétiques puisqu'il contrôle à la fois la spéciation chimique des métaux, leur solubilité et leur mobilité dans la matrice du sol. Lors de l'application d'un courant électrique, l'électrolyse de l'eau provoque la formation d'ions H^+ au niveau de l'anode et d'ions OH^- au niveau de la cathode selon les réactions suivantes :

À l'anode :



À la cathode :

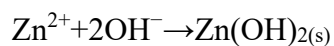


Ces réactions conduisent généralement à l'apparition d'un front acide à proximité de l'anode et d'un front basique près de la cathode.

Cas du zinc

Les résultats obtenus montrent une augmentation progressive du pH dans les compartiments anodique et cathodique durant le traitement. Cette évolution est attribuée au caractère alcalin du sol étudié (pH initial de 7,8) ainsi qu'à sa teneur relativement élevée en carbonates (13 %), qui lui confèrent un important pouvoir tampon.

L'augmentation du pH observée dans le compartiment cathodique favorise la précipitation du zinc sous forme d'hydroxydes métalliques selon :



Ce phénomène peut limiter la mobilité du zinc lorsque le traitement est prolongé, réduisant ainsi son extraction vers les compartiments électrolytiques.

Cas du chrome hexavalent

Dans le cas du chrome, les variations de pH demeurent relativement faibles. Les espèces chromate et bichromate restent majoritairement dissoutes dans la solution interstitielle et leur mobilité dépend davantage du champ électrique appliqué que des phénomènes de précipitation. Les faibles variations observées suggèrent que les propriétés physico-chimiques du sol limitent les gradients extrêmes de pH habituellement rencontrés lors des traitements électrocinétiques.

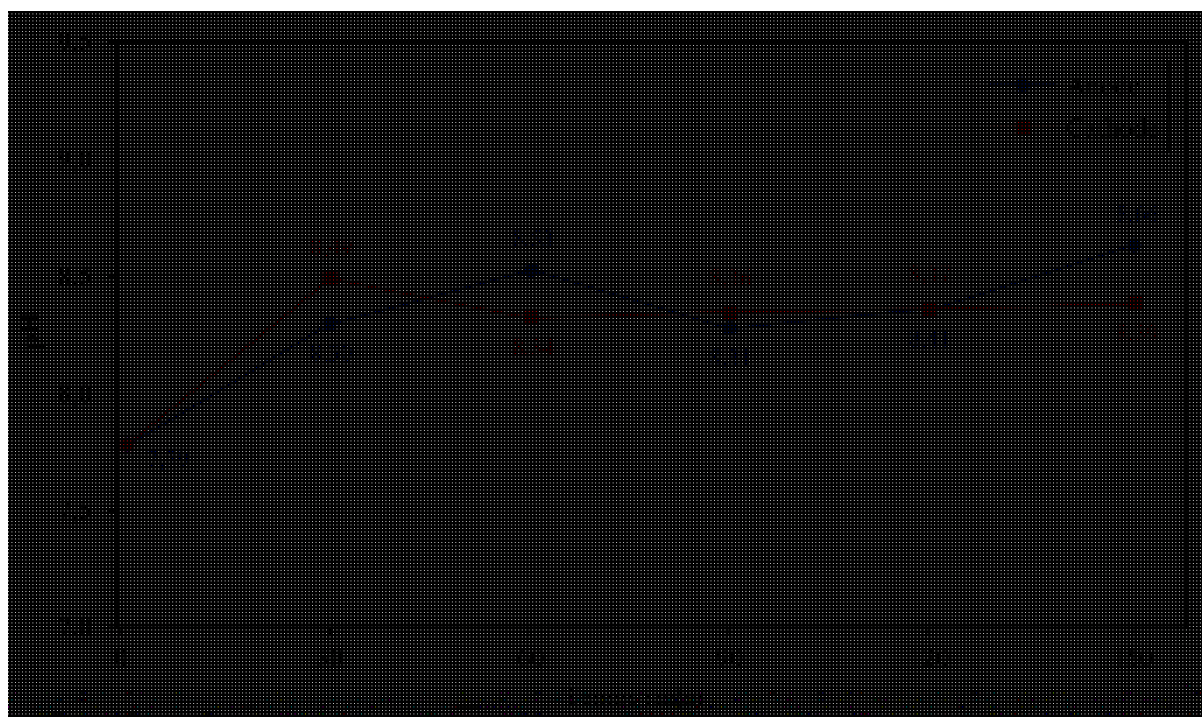


Figure III 3. Évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique lors de l'électroremédiation du zinc.

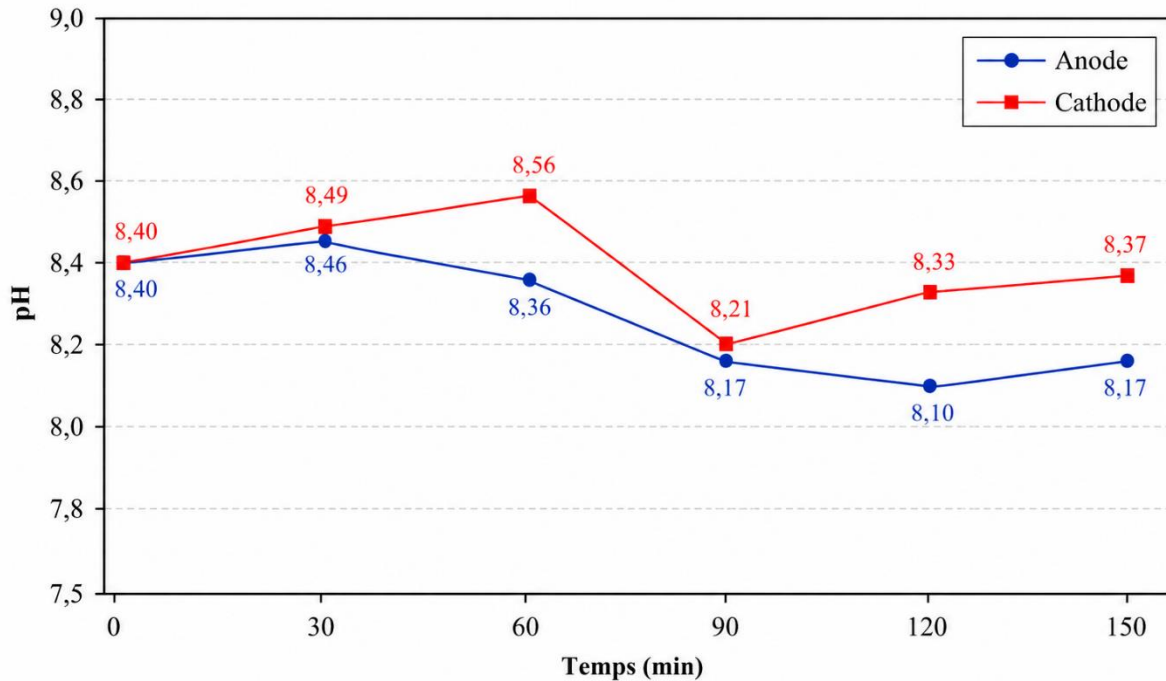


Figure III.4. Évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique lors de l'électroremédiation du chrome hexavalent.

III.2.2. Évolution des paramètres électriques

Le suivi des paramètres électriques constitue une étape essentielle dans l'évaluation des performances d'un procédé d'électroremédiation. La tension appliquée et l'intensité du courant influencent directement les mécanismes de transport électrocinétique tels que l'électromigration, l'électroosmose et l'électrophorèse. Ces paramètres permettent également d'apprécier la conductivité du système ainsi que l'évolution de sa résistance électrique au cours du traitement.

Les variations de la tension et de l'intensité mesurées lors des essais d'électroremédiation du zinc et du chrome hexavalent sont présentées respectivement dans les Figures 5 et 6.

Évolution de la tension

Les résultats présentés à la Figure 5 montrent que la tension varie de manière différente selon le contaminant étudié. Pour les essais réalisés sur le zinc durant 24 h, la tension augmente rapidement de 8,5 V après 30 minutes à environ 10 V après 60 minutes, puis demeure relativement stable jusqu'à la fin du traitement. Cette stabilisation suggère l'établissement progressif d'un équilibre entre la migration des espèces ioniques et la résistance électrique du système.

Dans le cas de l'essai prolongé à 48 h, les tensions enregistrées sont nettement plus élevées et varient entre 17,5 et 18,9 V. Cette augmentation peut être attribuée à une élévation de la résistance électrique du milieu résultant de la migration des ions dissous, de la diminution progressive de leur concentration dans la solution interstitielle ainsi que de la précipitation partielle du zinc sous forme d'hydroxydes dans les zones alcalines du réacteur.

Pour le chrome hexavalent, la tension reste pratiquement constante autour de 11 V pendant toute la durée de l'expérience. Cette stabilité traduit une conductivité relativement constante du système et suggère que les espèces chromate demeurent majoritairement en solution au cours du traitement. Ce comportement est cohérent avec la forte mobilité des ions chromate dans les milieux alcalins. L'augmentation progressive de la tension observée dans certains essais est un phénomène fréquemment rapporté dans les procédés électrocinétiques et est généralement associée à l'augmentation de la résistance électrique du sol durant le traitement (Reddy et Cameselle, 2009).

Évolution de l'intensité du courant

Les variations de l'intensité électrique sont présentées à la Figure 6. Les valeurs mesurées demeurent relativement faibles tout au long des expériences, comprises entre 0,02 et 0,03 A.

Pour les essais réalisés sur le zinc, l'intensité reste initialement stable à environ 0,03 A avant de diminuer légèrement vers 0,02 A après 90 minutes. Cette diminution peut être attribuée à la réduction progressive de la concentration en ions mobiles dans la solution interstitielle ainsi qu'à la formation éventuelle de précipités métalliques susceptibles d'augmenter la résistance du milieu.

Dans le cas du chrome hexavalent, l'intensité varie faiblement entre 0,02 et 0,03 A pendant toute la durée du traitement. Cette stabilité confirme que la mobilité des espèces chromate demeure relativement élevée et que les phénomènes de colmatage ou de précipitation sont limités.

Les faibles intensités enregistrées sont cohérentes avec la conductivité initiale du sol étudié ($0,75 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$). Elles témoignent également d'une consommation énergétique modérée, ce qui constitue un avantage important pour une éventuelle application à grande échelle du procédé.

Relation entre tension et intensité

Selon la loi d'Ohm, la tension et l'intensité sont étroitement liées à la résistance électrique du système :

$$U=R \times I$$

où :

U est la tension appliquée (V) ;

1. I est l'intensité du courant (A) ;
2. R est la résistance électrique du milieu (Ω).

L'augmentation de la tension observée lors des essais réalisés sur le zinc, associée à une intensité relativement stable ou légèrement décroissante, indique une augmentation progressive de la résistance électrique du système. Cette évolution peut résulter de la migration des ions, de la précipitation des espèces métalliques et des modifications physico-chimiques du sol induites par le champ électrique.

À l'inverse, la stabilité simultanée de la tension et de l'intensité lors du traitement du chrome traduit un comportement plus homogène du système et une meilleure mobilité des espèces contaminantes.

Analyse globale

L'ensemble des résultats montre que les paramètres électriques demeurent relativement stables durant les essais d'électroremédiation. Les faibles intensités enregistrées indiquent une consommation énergétique limitée tandis que les variations de tension mettent en évidence les différences de comportement entre le zinc et le chrome hexavalent.

Les résultats obtenus confirment que la nature chimique du contaminant influence fortement la réponse électrochimique du système. Le zinc, susceptible de précipiter sous forme d'hydroxydes, tend à augmenter la résistance électrique du milieu, tandis que les espèces chromate conservent une mobilité élevée favorisant la stabilité des paramètres électriques.

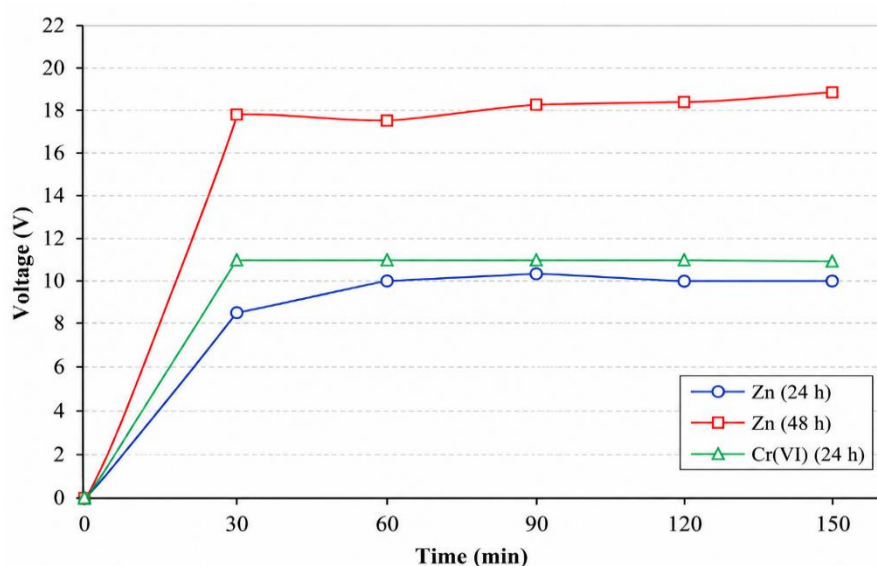


Figure III.5. Évolution de la tension électrique au cours des essais d'électroremédiation du zinc et du chrome hexavalent.

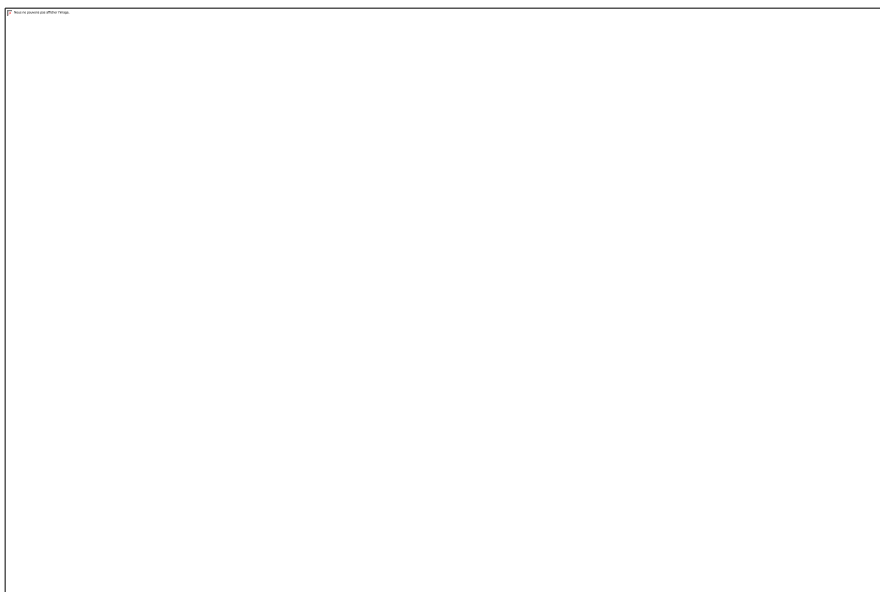


Figure III.6. Variation de l'intensité du courant au cours des essais d'électroremédiation du zinc et du chrome hexavalent.

III.2.3. Analyse des mécanismes électrochimiques et du transport des contaminants

Les variations du pH, de la tension et de l'intensité observées au cours des essais permettent de mieux comprendre les mécanismes responsables du déplacement des contaminants dans le système électrocinétique. L'application d'un champ électrique à travers le sol provoque simultanément plusieurs phénomènes de transport, notamment l'électromigration, l'électroosmose, l'électrophorèse et les réactions électrochimiques aux électrodes. L'efficacité globale du procédé dépend de l'interaction entre ces mécanismes et les propriétés physico-chimiques du sol.

Électromigration des espèces métalliques

L'électromigration constitue le principal mécanisme de transport des espèces ioniques dissoutes. Sous l'effet du champ électrique appliqué, les ions migrent vers l'électrode de charge opposée. Ainsi, les ions zinc (Zn^{2+}), de nature cationique, se déplacent préférentiellement vers la cathode, tandis que les espèces chromate (CrO_4^{2-}) et bichromate (HCrO_4^-), de nature anionique, migrent vers l'anode.

La vitesse de migration dépend principalement de la charge ionique, de la mobilité électrochimique des espèces et de l'intensité du champ électrique appliqué. Les tensions mesurées au cours des expériences ont permis de maintenir un flux ionique suffisant pour assurer le déplacement progressif des contaminants à travers la matrice du sol.

Électroosmose

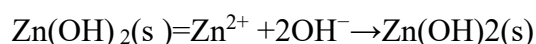
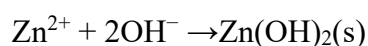
L'électroosmose correspond au mouvement de la solution interstitielle sous l'effet du champ électrique. Dans les sols fins riches en argiles, les particules possèdent généralement une charge de surface négative qui attire les cations présents dans la double couche diffuse. Lorsque le champ électrique est appliqué, ces cations entraînent avec eux les molécules d'eau vers la cathode, générant un flux électroosmotique.

Compte tenu de la texture limono-argileuse du sol étudié (32 % d'argile et 40 % de limon), ce phénomène contribue probablement au transport des contaminants dissous. L'électroosmose joue un rôle particulièrement important dans les sols à faible perméabilité où les écoulements hydrauliques conventionnels sont limités.

Influence du pH sur les mécanismes de transport

Les résultats présentés précédemment ont montré que le pH demeure globalement alcalin durant l'ensemble des essais. Cette stabilité est principalement liée à la présence de carbonates (13 %) et à la capacité tampon du sol.

Pour le zinc, l'augmentation du pH favorise la formation d'hydroxydes métalliques peu solubles, susceptibles de précipiter dans les zones cathodiques :



Cette précipitation peut ralentir le transport du zinc et limiter son extraction lorsque le traitement est prolongé.

Dans le cas du chrome hexavalent, les conditions alcalines favorisent la présence d'espèces chromate dissoutes. La mobilité du chrome reste ainsi relativement élevée tout au long du traitement, ce qui explique la stabilité observée des paramètres électriques.

Influence des propriétés du sol

Les caractéristiques du sol étudié influencent fortement les mécanismes de transport. La capacité d'échange cationique relativement élevée (22 cmol(+)/kg) favorise l'adsorption des ions Zn^{2+} sur les surfaces minérales et organiques, ce qui peut réduire leur mobilité initiale.

La matière organique (2,8 %) contribue également à la rétention des métaux par complexation. Les groupements fonctionnels présents à la surface de la matière organique peuvent fixer les ions métalliques et modifier leur comportement électrocinétique.

Par ailleurs, la présence de carbonates et de cations échangeables tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} favorise des phénomènes de compétition ionique susceptibles d'influencer l'efficacité du transport électromigratoire.

Comparaison du comportement du zinc et du chrome hexavalent

Les résultats obtenus mettent en évidence des différences importantes entre les deux contaminants étudiés. Le zinc présente un comportement fortement influencé par les phénomènes d'adsorption et de précipitation, ce qui tend à limiter sa mobilité au cours du traitement. En revanche, le chrome hexavalent demeure principalement sous forme dissoute et migre plus facilement sous l'effet du champ électrique.

Cette différence de comportement est directement liée à la nature chimique des espèces considérées. Alors que le zinc est un cation susceptible d'interagir fortement avec les constituants du sol, le chrome hexavalent est présent sous forme anionique et présente généralement une mobilité plus élevée dans les conditions alcalines observées.

Dans l'ensemble, les résultats montrent que l'électromigration constitue le mécanisme dominant du procédé d'électroremédiation mis en œuvre, tandis que l'électroosmose et les réactions chimiques de précipitation contribuent à moduler le transport des contaminants. Ces observations permettent de mieux interpréter les performances du procédé qui seront discutées dans la section suivante consacrée à l'influence des paramètres opératoires sur les rendements d'élimination du zinc et du chrome hexavalent.

III.2.4. Synthèse des phénomènes électrochimiques observés :

L'analyse conjointe de l'évolution du pH, de la tension et de l'intensité électrique met en évidence l'influence significative des propriétés du sol sur le comportement du système électrocinétique. Les résultats obtenus montrent que le procédé d'électroremédiation a fonctionné dans des conditions relativement stables, caractérisées par de faibles variations des paramètres électriques et des modifications modérées du pH au cours du traitement.

Le maintien de valeurs de pH comprises entre 7,8 et 8,7 dans l'ensemble du système indique que les réactions d'électrolyse de l'eau n'ont pas généré de fronts acides ou basiques suffisamment importants pour modifier profondément les propriétés du milieu. Cette stabilité peut être attribuée à la forte capacité tampon du sol, liée notamment à sa teneur en carbonates (13 %), à sa matière organique (2,8 %) et à sa capacité d'échange cationique relativement élevée (22 cmol(+)/kg). Ces caractéristiques ont limité l'accumulation locale d'ions H^+ et OH^- généralement observée dans les systèmes électrocinétiques appliqués aux sols peu tamponnés.

L'évolution de la tension et de l'intensité a également confirmé le bon fonctionnement du dispositif expérimental. Les faibles valeurs d'intensité enregistrées (0,02–0,03 A) traduisent une consommation énergétique modérée, tandis que les variations de tension observées reflètent

l'évolution de la résistance électrique du milieu au cours du traitement. L'augmentation progressive de la tension lors des essais réalisés sur le zinc suggère une diminution progressive de la conductivité effective du système, probablement liée à la migration des ions métalliques et à la formation de précipités dans certaines zones du réacteur.

Les résultats mettent également en évidence des différences importantes entre le comportement du zinc et celui du chrome hexavalent. Le zinc, présent sous forme cationique, est fortement influencé par les phénomènes d'adsorption sur les particules argileuses, la matière organique et les carbonates. Son transport est également limité par la précipitation sous forme d'hydroxydes lorsque le pH augmente dans la zone cathodique. À l'inverse, le chrome hexavalent demeure principalement sous forme anionique dissoute dans les conditions alcalines observées. Cette spéciation favorise son déplacement sous l'effet du champ électrique et explique la plus grande stabilité des paramètres électrochimiques enregistrés lors de son traitement.

La texture limono-argileuse du sol (40 % de limon et 32 % d'argile) a probablement favorisé les phénomènes d'électroosmose et d'électromigration tout en assurant une bonne répartition du champ électrique dans la matrice poreuse. De plus, la faible conductivité initiale du sol ($0,75 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) justifie pleinement l'utilisation du chlorure de sodium comme électrolyte support afin d'améliorer le transport des espèces ioniques.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que l'électromigration constitue le mécanisme dominant du procédé étudié, tandis que les phénomènes d'adsorption, de désorption, de précipitation et d'électroosmose contribuent à moduler le comportement des contaminants. Les différences observées entre le zinc et le chrome hexavalent soulignent l'importance de la spéciation chimique des métaux dans l'efficacité du traitement.

Les observations présentées dans cette section fournissent les bases nécessaires à l'interprétation des performances du procédé. La section suivante est consacrée à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur les rendements d'élimination du zinc et du chrome hexavalent, afin d'identifier les conditions les plus favorables à l'optimisation du traitement électrocinétique.

Les résultats obtenus montrent que le système d'électroremédiation fonctionne dans des conditions électrochimiques relativement stables grâce aux propriétés tampon du sol étudié. Les variations limitées du pH et de l'intensité électrique indiquent une bonne maîtrise des phénomènes électrochimiques au cours du traitement. Le zinc apparaît davantage affecté par les phénomènes d'adsorption et de précipitation, tandis que le chrome hexavalent conserve une

mobilité plus élevée sous forme anionique. Ces différences de comportement auront une influence directe sur les performances d'extraction discutées dans la section suivante.

III.3. Influence des paramètres opératoires sur l'électroremédiation du zinc et du chrome hexavalent :

Après avoir caractérisé le sol utilisé et analysé les phénomènes électrochimiques se produisant au cours du traitement, il est nécessaire d'évaluer l'influence des principaux paramètres opératoires sur l'efficacité de l'électroremédiation. L'efficacité du procédé dépend en effet de plusieurs facteurs tels que la concentration initiale du contaminant, la concentration en électrolyte support, la tension appliquée et les interactions entre les différentes espèces présentes dans le milieu. Ces paramètres contrôlent directement les mécanismes de transport électrocinétique, notamment l'électromigration, l'électroosmose et les réactions électrochimiques aux électrodes.

Dans le mémoire initial, plusieurs séries d'essais ont été réalisées afin d'étudier l'influence de la charge polluante initiale, de la concentration en chlorure de sodium (NaCl) et de la tension appliquée sur les performances du procédé. Une étude complémentaire a également été menée sur l'électroremédiation simultanée du zinc et du chrome afin de reproduire des conditions de contamination plus proches de celles rencontrées sur les sites réels.

Les essais ont été réalisés à l'aide du dispositif électrocinétique décrit dans le chapitre précédent, en maintenant constantes les autres conditions expérimentales afin d'isoler l'effet de chaque paramètre étudié. Les concentrations de zinc et de chrome ont été suivies au cours du temps dans les compartiments électrolytiques afin d'évaluer la migration des contaminants sous l'effet du champ électrique. Parallèlement, les variations du pH ont été enregistrées afin de mieux comprendre les mécanismes chimiques associés au traitement.

L'objectif principal de cette étude paramétrique est d'identifier les facteurs les plus influents sur les rendements d'extraction et de déterminer les conditions opératoires les plus favorables à l'élimination des contaminants métalliques. Les résultats obtenus serviront également de base à l'étape ultérieure d'optimisation du procédé par méthodologie des surfaces de réponse (RSM) utilisant un plan composite centré (CCD) à quatre facteurs : la tension appliquée, le temps de traitement, la concentration en NaCl et le pH.

III.3.1. Effet de la charge polluante initiale :

La concentration initiale des contaminants constitue l'un des paramètres les plus importants dans les procédés d'électroremédiation puisqu'elle influence directement la quantité de métal

disponible pour la migration électrocinétique ainsi que les gradients de concentration établis entre la phase solide et la solution interstitielle. Afin d'évaluer cet effet, des essais ont été réalisés en faisant varier les concentrations initiales de zinc et de chrome dans le sol tout en maintenant constantes les autres conditions opératoires (tension appliquée de 30 V, concentration en NaCl de 1 g/L et durée de traitement de 180 min). Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 7 et 8.

- **Influence de la charge polluante sur l'extraction du chrome hexavalent**

Les résultats relatifs au chrome montrent que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation significative des quantités de métal extraites dans le compartiment électrolytique. Pour les trois concentrations étudiées (0,5 ; 1 et 2 mg/kg), les teneurs mesurées augmentent régulièrement au cours du traitement, traduisant une migration progressive des espèces chromate sous l'effet du champ électrique.

Après 180 minutes de traitement, les concentrations récupérées dans le compartiment électrolytique atteignent approximativement 2,8 mg/L, 4,2 mg/L et 7,3 mg/L pour les concentrations initiales respectives de 0,5 ; 1 et 2 mg/kg. Cette évolution confirme que l'augmentation de la charge polluante accroît la quantité de chrome disponible pour la migration électrocinétique et favorise ainsi le transfert des contaminants hors de la matrice solide.

L'augmentation des concentrations extraites peut être attribuée à l'accroissement du gradient de concentration entre le sol et la solution interstitielle. Plus la quantité de contaminant présente dans le sol est élevée, plus le flux diffusif et le transport électromigratoire deviennent importants. Toutefois, les courbes obtenues montrent une diminution progressive de la pente après environ 120 minutes de traitement, ce qui suggère un ralentissement du processus de transfert dû à l'épuisement progressif des fractions les plus mobiles du chrome.

- **Influence de la charge polluante sur l'extraction du zinc**

Une tendance similaire est observée pour le zinc. Les concentrations mesurées dans le compartiment électrolytique augmentent progressivement avec le temps et avec la concentration initiale du contaminant. Après 180 minutes de traitement, les concentrations récupérées atteignent environ 1,5 mg/L, 2,7 mg/L et 5,8 mg/L pour des concentrations initiales respectives de 1 ; 2 et 4 mg/kg.

L'augmentation de la charge polluante favorise ainsi l'extraction du zinc en augmentant la quantité d'ions disponibles pour la migration vers la cathode. Cependant, les concentrations récupérées demeurent systématiquement inférieures à celles observées pour le chrome. Cette différence de comportement est principalement liée à la nature cationique du zinc et à ses interactions avec les constituants du sol.

En effet, le zinc est fortement adsorbé sur les surfaces argileuses et organiques du sol étudié. La capacité d'échange cationique relativement élevée (22 cmol(+)/kg), associée à la présence de matière organique (2,8 %) et de carbonates (13 %), favorise la rétention des ions Zn^{2+} et limite leur mobilité sous l'effet du champ électrique. De plus, l'augmentation du pH observée dans certaines zones du système peut conduire à la formation d'hydroxydes ou de carbonates de zinc peu solubles, réduisant davantage la quantité de métal effectivement transportée.

- **Comparaison entre le zinc et le chrome**

La comparaison des Figures 7 et 8 met en évidence des différences importantes entre les deux contaminants. Pour des niveaux de contamination comparables, le chrome présente des concentrations extraites plus élevées que le zinc. Cette observation s'explique principalement par la spéciation chimique des deux métaux.

Dans les conditions alcalines du sol étudié, le chrome hexavalent est principalement présent sous forme d'ions chromate (CrO_4^{2-}), espèces très solubles et relativement mobiles. À l'inverse, le zinc se comporte comme un cation susceptible d'être retenu par adsorption, échange ionique ou précipitation.

Les résultats obtenus confirment ainsi que la mobilité électrocinétique du chrome est supérieure à celle du zinc dans le sol étudié. Cette différence devra être prise en considération lors de l'optimisation du procédé, notamment dans le cadre du traitement simultané des deux contaminants.

- **Analyse globale**

L'ensemble des résultats montre que l'augmentation de la charge polluante initiale améliore les quantités de métaux transférées vers les compartiments électrolytiques. Toutefois, cette amélioration n'est pas strictement proportionnelle à la concentration initiale, ce qui indique que

les phénomènes de transport sont progressivement limités par les interactions entre les contaminants et la matrice du sol.

Les résultats mettent également en évidence une meilleure mobilité du chrome hexavalent par rapport au zinc, en raison de sa forme anionique et de sa faible affinité pour les constituants solides du sol. Ces observations confirment que la charge polluante constitue un facteur important du procédé et qu'elle doit être prise en compte lors de l'interprétation des performances d'électroremédiation.

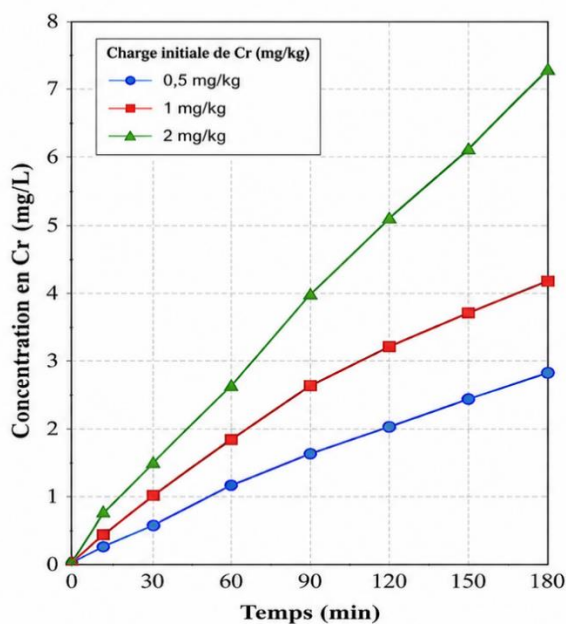


Figure 7. Évolution des concentrations en chrome dans le compartiment électrolytique pour différentes charges polluantes initiales.

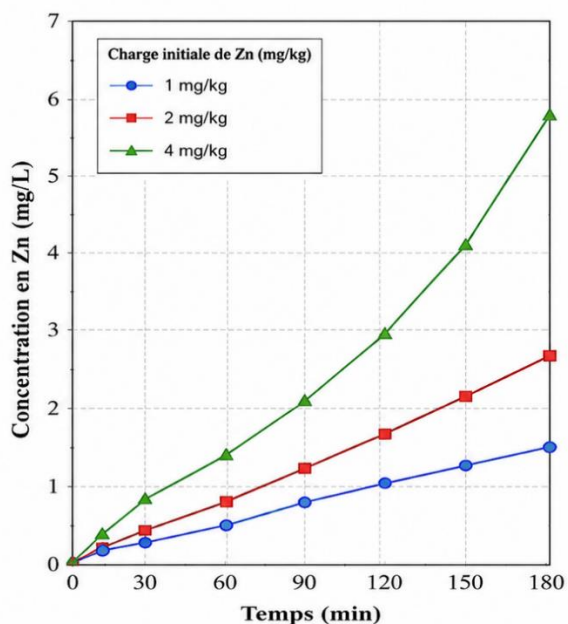


Figure 8. Évolution des concentrations en zinc dans le compartiment électrolytique pour différentes charges polluantes initiales.

III.3.2. Effet de la concentration en chlorure de sodium (NaCl) :

La conductivité électrique du sol constitue l'un des paramètres les plus importants dans les procédés d'électroremédiation. En effet, la mobilité des contaminants dépend directement de la capacité du milieu à conduire le courant électrique. Dans les sols faiblement conducteurs, l'ajout d'un électrolyte support permet d'améliorer le transport des espèces ioniques et de réduire la résistance électrique du système. Dans cette étude, l'effet de la concentration en chlorure de sodium (NaCl) a été évalué en faisant varier sa concentration dans les compartiments électrolytiques tout en maintenant constantes les autres conditions opératoires.

Le choix du NaCl est justifié par sa forte solubilité, son faible coût et sa capacité à augmenter efficacement la conductivité du milieu. Les ions Na^+ et Cl^- favorisent le passage du courant

électrique et améliorent les mécanismes d'électromigration responsables du transport des contaminants métalliques.

- **Influence du NaCl sur l'extraction du chrome hexavalent**

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration en NaCl entraîne une amélioration significative de la mobilité du chrome hexavalent. Les concentrations mesurées dans le compartiment électrolytique augmentent progressivement au cours du traitement pour toutes les concentrations étudiées, mais les valeurs les plus élevées sont obtenues lorsque la concentration en NaCl est la plus importante.

Cette amélioration est directement liée à l'augmentation de la conductivité du milieu. La présence d'un plus grand nombre d'ions mobiles diminue la résistance électrique du système et facilite le déplacement des ions chromate vers l'anode sous l'effet du champ électrique. L'augmentation du courant favorise également les phénomènes électroosmotiques qui participent au transport des espèces dissoutes.

Les résultats indiquent cependant qu'au-delà d'une certaine concentration, l'amélioration du transfert tend à devenir moins importante. Ce phénomène suggère l'existence d'une concentration optimale permettant d'obtenir un compromis entre efficacité d'extraction et consommation de réactif.

- **Influence du NaCl sur l'extraction du zinc**

Une tendance similaire est observée pour le zinc. L'augmentation de la concentration en NaCl améliore nettement les quantités de zinc transférées vers le compartiment cathodique. Cette amélioration est particulièrement importante dans le cas du sol étudié, dont la conductivité initiale relativement faible (0,75 mS/cm) pouvait limiter les performances du procédé.

L'augmentation de la force ionique du milieu favorise la désorption des ions Zn^{2+} retenus sur les surfaces minérales et organiques du sol. La réduction de la résistance électrique améliore ensuite leur migration sous l'effet du champ électrique. Les résultats obtenus montrent que les meilleures performances sont observées pour les concentrations les plus élevées en NaCl.

Cependant, une augmentation excessive de la concentration en électrolyte peut conduire à des phénomènes de compétition ionique entre les ions sodium et les contaminants métalliques. Dans certaines conditions, cette compétition peut limiter partiellement les gains obtenus en termes de rendement d'extraction.

- **Influence du NaCl sur les paramètres électrochimiques**

L'augmentation de la concentration en NaCl modifie également le comportement électrochimique du système. Une conductivité plus élevée favorise le passage du courant et

intensifie les réactions d'électrolyse de l'eau aux électrodes. Il en résulte généralement une accentuation des gradients de pH entre les compartiments anodique et cathodique.

Toutefois, dans le sol étudié, les variations de pH restent modérées grâce à l'effet tampon exercé par les carbonates (13 %) et par la capacité d'échange cationique relativement élevée (22 cmol(+)/kg). Ces caractéristiques contribuent à maintenir des conditions favorables à la mobilité des contaminants tout au long du traitement.

- **Interprétation des mécanismes**

L'amélioration des performances observée avec l'augmentation de la concentration en NaCl peut être attribuée à plusieurs mécanismes :

1. augmentation de la conductivité électrique du système ;
2. diminution de la résistance électrique du sol ;
3. augmentation de l'intensité du courant ;
4. amélioration de l'électromigration des contaminants ;
5. augmentation du flux électroosmotique ;
6. amélioration de la désorption des espèces métalliques.

Ces résultats confirment que la concentration en électrolyte support constitue un paramètre essentiel du procédé d'électroremédiation. Son optimisation permet d'améliorer significativement les performances d'extraction sans modifier la structure du sol traité.

- **Analyse globale**

Les résultats obtenus montrent que l'ajout de NaCl améliore significativement la mobilité du zinc et du chrome dans le sol étudié. Cette amélioration est principalement liée à l'augmentation de la conductivité électrique du milieu et à la réduction de la résistance du système. La concentration en NaCl apparaît ainsi comme l'un des paramètres les plus influents du procédé, aux côtés de la tension appliquée.

Les observations réalisées dans cette section justifient l'intégration de la concentration en NaCl parmi les quatre variables retenues dans le plan composite centré (CCD) utilisé ultérieurement pour l'optimisation statistique du procédé.

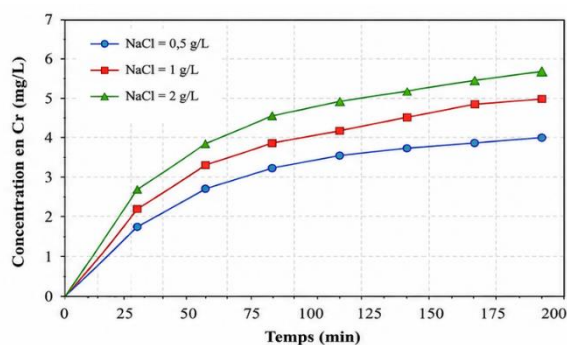


Figure 9. Influence de la concentration en NaCl sur l'extraction du chrome hexavalent.

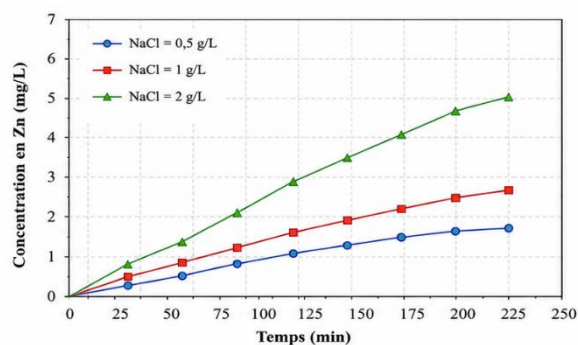


Figure 10. Influence de la concentration en NaCl sur l'extraction du zinc.

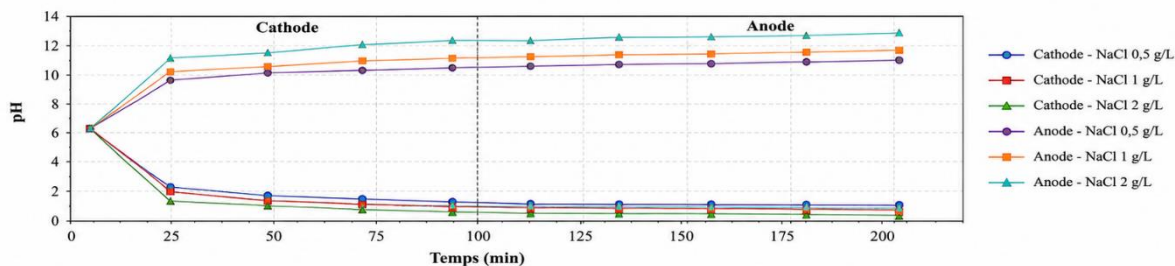


Figure 11. Évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique pour différentes concentrations en NaCl.

III.3.3. Effet de la tension appliquée :

La tension appliquée représente la principale force motrice du procédé d'électroremédiation. Elle contrôle directement l'intensité du champ électrique établi entre les électrodes et influence par conséquent les mécanismes d'électromigration, d'électroosmose et de transport ionique. Une augmentation de la tension favorise généralement le déplacement des contaminants vers les compartiments électrolytiques, mais elle peut également entraîner une augmentation de la consommation énergétique ainsi qu'une accentuation des gradients de pH au sein du système. Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre, plusieurs niveaux de tension ont été appliqués lors des essais de dépollution du sol contaminé par le chrome hexavalent. Les autres conditions expérimentales ont été maintenues constantes afin d'isoler l'effet du champ électrique sur les performances du procédé.

- **Influence de la tension sur l'extraction du chrome hexavalent**

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la tension appliquée améliore significativement les quantités de chrome transférées vers le compartiment électrolytique. Quelle que soit la tension étudiée, les concentrations augmentent progressivement au cours du traitement, traduisant la migration continue des espèces chromate sous l'effet du champ électrique.

Toutefois, les concentrations les plus élevées sont systématiquement obtenues pour les tensions les plus importantes. Ce comportement est directement lié à l'augmentation de la force électromotrice appliquée aux ions présents dans la solution interstitielle. Un champ électrique

plus intense accroît la vitesse de migration des espèces chromate vers l'anode et favorise leur extraction à partir de la matrice solide.

L'amélioration observée est particulièrement marquée durant les premières heures du traitement, période pendant laquelle les espèces les plus mobiles sont rapidement transportées vers les compartiments électrolytiques. Par la suite, la pente des courbes diminue progressivement, indiquant une réduction du stock de contaminant facilement mobilisable.

- **Effet de la tension sur les phénomènes électrochimiques**

L'augmentation de la tension entraîne également une intensification des réactions d'électrolyse de l'eau aux électrodes. Cette évolution se traduit par une production plus importante d'ions H^+ et OH^- et par la formation de gradients de pH plus prononcés au sein du système.

Les résultats présentés à la Figure 13 montrent que les variations du pH deviennent plus importantes lorsque la tension augmente. Les compartiments anodique et cathodique présentent alors des valeurs de pH de plus en plus éloignées, traduisant une intensification des réactions électrochimiques.

Dans le cas du chrome hexavalent, ces variations demeurent néanmoins compatibles avec le maintien des espèces chromate sous forme soluble. Les conditions créées par le champ électrique restent donc favorables à leur transport électromigratoire.

- **Relation entre tension et rendement d'extraction**

L'augmentation du rendement observée avec la tension peut être expliquée par plusieurs mécanismes complémentaires :

1. augmentation du champ électrique appliqué ;
2. accélération de l'électromigration des ions chromate ;
3. augmentation du flux électroosmotique ;
4. amélioration du transfert de matière dans les pores du sol ;
5. réduction du temps nécessaire à l'extraction des contaminants.

Ces observations sont cohérentes avec les travaux de nombreux auteurs qui considèrent la tension appliquée comme le paramètre le plus influent dans les procédés électrocinétiques de dépollution des sols.

- **Consommation énergétique**

Malgré les avantages liés à l'augmentation de la tension, ce paramètre doit être optimisé avec précaution. Une tension élevée implique généralement une augmentation de la consommation électrique et des coûts d'exploitation. De plus, des gradients de pH excessifs peuvent favoriser la précipitation de certains métaux ou entraîner des modifications importantes des propriétés du

sol. Par conséquent, la recherche d'une tension optimale constitue un compromis entre efficacité d'extraction et coût énergétique.

Les résultats obtenus montrent que la tension appliquée exerce une influence déterminante sur les performances du procédé d'électroremédiation. Son augmentation améliore significativement le transport des contaminants en renforçant les mécanismes électrocinétiques responsables de leur migration.

Compte tenu de son importance, la tension a été retenue comme l'un des quatre facteurs étudiés dans le plan composite centré (CCD) utilisé pour l'optimisation du procédé. Les résultats présentés dans cette section confirment que ce paramètre joue un rôle majeur dans l'efficacité globale du traitement des sols contaminés par le chrome et le zinc.

Parmi les paramètres étudiés jusqu'à présent, la tension appliquée apparaît comme le facteur le plus influent sur la mobilité des contaminants. L'amélioration des performances observée avec l'augmentation du champ électrique confirme le rôle prépondérant de l'électromigration dans le procédé d'électroremédiation mis en œuvre. Ces résultats serviront de base à l'étape d'optimisation statistique présentée dans la section suivante.

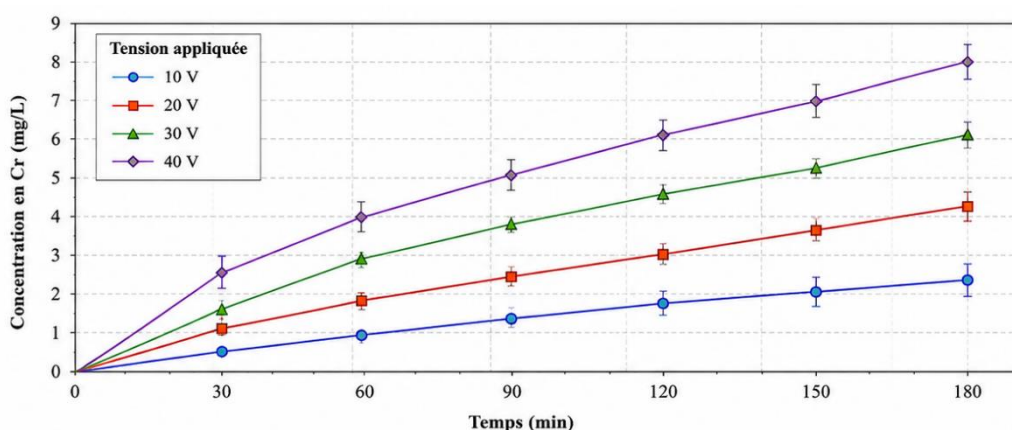


Figure 12. Influence de la tension appliquée sur l'évolution des concentrations en chrome dans le compartiment électrolytique.

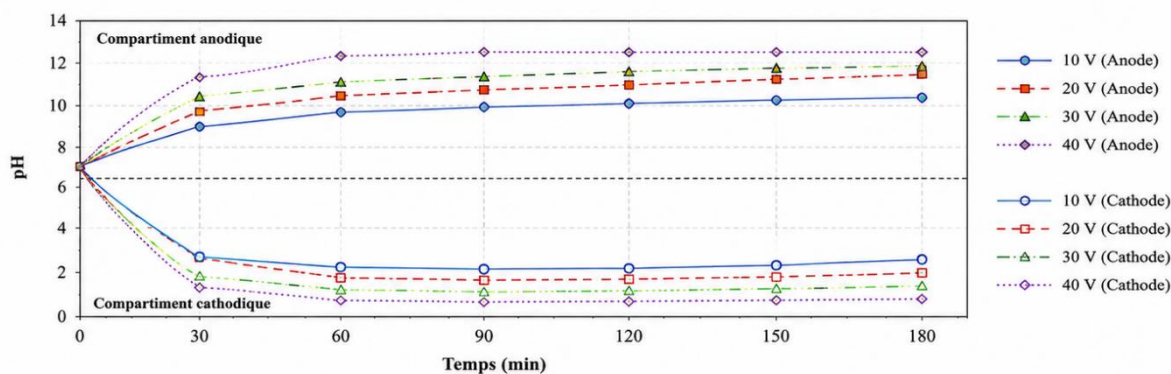


Figure 13. Évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique pour différentes tensions appliquées.

III.3.4. Électroremédiation simultanée du zinc et du chrome hexavalent :

Dans les conditions réelles de contamination, les sols contiennent rarement un seul polluant métallique. La présence simultanée de plusieurs contaminants peut modifier les mécanismes de transport électrocinétique en raison des phénomènes de compétition ionique, d'adsorption sélective et des interactions entre espèces chimiques. Afin d'évaluer la faisabilité du traitement de sols contaminés par plusieurs métaux, des essais d'électroremédiation ont été réalisés en présence simultanée du zinc et du chrome hexavalent.

Cette étude présente un intérêt particulier car les deux contaminants possèdent des comportements électrochimiques différents. Le zinc est présent sous forme cationique (Zn^{2+}) et migre préférentiellement vers la cathode, tandis que le chrome hexavalent est principalement présent sous forme d'anions chromate (CrO_4^{2-}) ou bichromate (HCrO_4^-), qui migrent vers l'anode sous l'effet du champ électrique.

Comportement simultané du zinc et du chrome

Les résultats obtenus montrent que les deux contaminants peuvent être extraits simultanément du sol sous l'action du champ électrique. Une augmentation progressive des concentrations est observée dans les compartiments électrolytiques correspondants au cours du traitement, traduisant l'efficacité du transport électromigratoire.

La migration des deux métaux s'effectue dans des directions opposées :

$\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cathode}$

$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Anode}$

Cette migration différentielle constitue un avantage important du procédé électrocinétique puisqu'elle permet une séparation partielle des contaminants au cours du traitement.

Toutefois, les concentrations extraites lors des essais simultanés sont généralement légèrement inférieures à celles observées lors des essais réalisés avec un seul contaminant. Cette diminution peut être attribuée à des phénomènes de compétition pour le transport ionique et à la modification de la composition chimique de la solution interstitielle.

- **Influence des propriétés du sol**

Les propriétés physico-chimiques du sol étudié influencent fortement le comportement des deux contaminants. La texture limono-argileuse, la présence de matière organique (2,8 %) ainsi que la capacité d'échange cationique relativement élevée (22 cmol(+)/kg) favorisent la rétention du zinc par adsorption.

Le chrome hexavalent, présent sous forme anionique, est moins sensible aux mécanismes d'échange cationique mais peut néanmoins interagir avec les oxydes métalliques et certains constituants minéraux du sol.

Par ailleurs, la présence de carbonates (13 %) contribue à maintenir des conditions alcalines favorables à la stabilité des espèces chromate tout en pouvant favoriser la précipitation partielle du zinc sous forme d'hydroxydes ou de carbonates.

- **Évolution du pH lors du traitement simultané**

Les variations du pH observées au cours des essais montrent que les mécanismes électrochimiques restent similaires à ceux observés lors des traitements individuels. L'application du courant électrique entraîne la formation de zones acides et basiques au voisinage des électrodes, favorisant la désorption et la migration des contaminants.

Les propriétés tampon du sol limitent toutefois les variations extrêmes du pH et contribuent à maintenir des conditions relativement stables durant l'ensemble du traitement. Cette stabilité favorise la mobilité du chrome tout en limitant les phénomènes excessifs de précipitation du zinc.

- **Comparaison avec les essais individuels**

La comparaison des essais individuels et simultanés met en évidence plusieurs différences :

1. le chrome conserve une mobilité élevée dans les deux configurations ;
2. le zinc demeure le contaminant le plus sensible aux phénomènes d'adsorption ;
3. la présence simultanée des deux métaux réduit légèrement les quantités extraites ;
4. les gradients de pH restent globalement comparables ;
5. les mécanismes de transport demeurent dominés par l'électromigration.

Ces résultats indiquent que le procédé d'électroremédiation est capable de traiter efficacement des sols contaminés par plusieurs métaux tout en conservant des performances satisfaisantes.

- **Discussion mécanistique**

L'efficacité observée lors du traitement simultané est principalement liée à la différence de charge électrique des contaminants étudiés. La migration des ions Zn^{2+} vers la cathode et des ions chromate vers l'anode limite les phénomènes de compétition directe au niveau des électrodes.

Néanmoins, les deux espèces utilisent le même milieu poreux pour leur transport. La présence simultanée de plusieurs ions peut modifier la conductivité du système, influencer les équilibres chimiques et affecter les cinétiques de migration.

L'interaction entre les contaminants reste toutefois limitée comparativement à celle observée dans les systèmes contenant plusieurs cations métalliques. Cette caractéristique constitue un avantage important pour le traitement simultané du zinc et du chrome hexavalent.

- **Analyse globale**

Les résultats obtenus démontrent la faisabilité de l'électroremédiation simultanée du zinc et du chrome hexavalent dans un sol limono-argileux. Malgré une légère diminution des performances par rapport aux essais individuels, le procédé conserve une efficacité satisfaisante pour les deux contaminants.

La migration opposée du zinc et du chrome facilite leur séparation et constitue un atout majeur pour le traitement des sols contaminés par plusieurs métaux. Ces observations confirment l'intérêt du procédé électrocinétique pour la réhabilitation de sols pollués complexes et justifient l'étape d'optimisation présentée dans la section suivante.

L'étude de l'effet des paramètres opératoires a montré que la tension appliquée et la concentration en NaCl constituent les facteurs les plus influents sur les performances du procédé. Les essais de co-contamination ont également confirmé la possibilité d'extraire simultanément le zinc et le chrome grâce à leur migration vers des électrodes opposées. Ces résultats constituent la base expérimentale nécessaire à l'optimisation statistique du procédé par méthodologie des surfaces de réponse (RSM-CCD), présentée dans la section suivante.

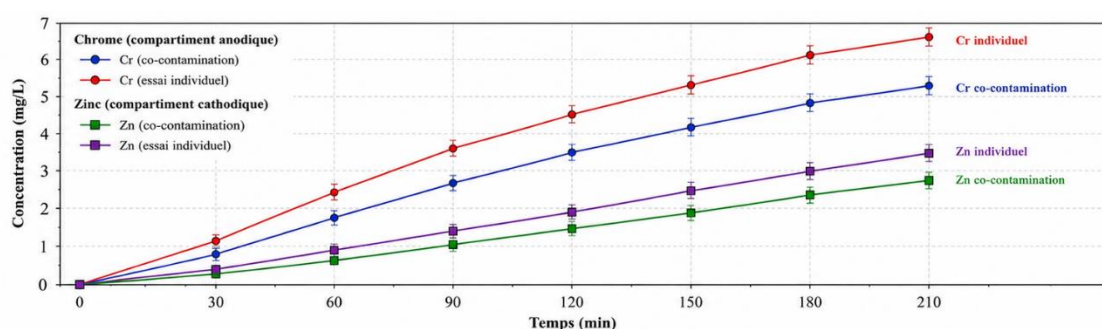


Figure 14. Évolution simultanée des concentrations en zinc et en chrome dans les compartiments électrolytiques lors du traitement d'un sol co-contaminé.

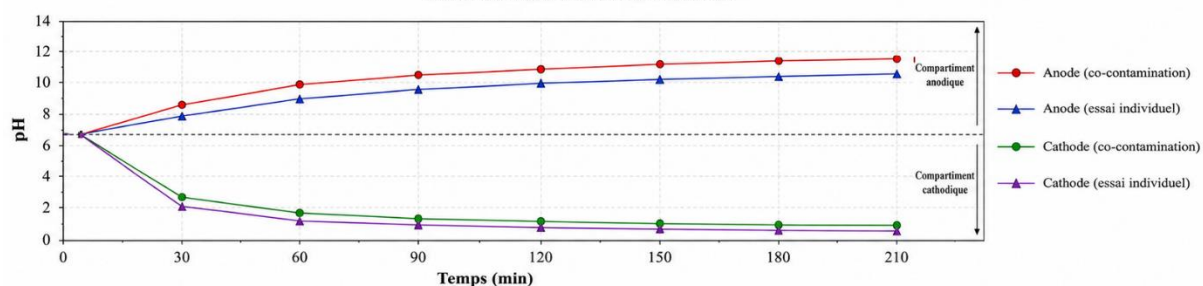


Figure 15. Évolution du pH dans les compartiments anodique et cathodique lors de l'électroremédiation simultanée du zinc et du chrome hexavalent.

III.3.5. Synthèse de l'influence des paramètres opératoires :

L'étude des différents paramètres opératoires a permis de mettre en évidence leur rôle déterminant dans l'efficacité du procédé d'électroremédiation appliqué au sol limono-argileux contaminé par le zinc et le chrome hexavalent. Les résultats obtenus montrent que les performances du traitement dépendent fortement des conditions expérimentales mises en

œuvre, lesquelles influencent directement les mécanismes d'électromigration, d'électroosmose, d'adsorption-désorption et de transport ionique.

- **Influence relative des paramètres étudiés**

L'analyse des résultats obtenus pour les différents essais montre que la tension appliquée constitue le facteur le plus influent sur les performances du procédé. L'augmentation de la tension entraîne une intensification du champ électrique, ce qui favorise la migration des espèces métalliques et accélère leur transfert vers les compartiments électrolytiques. Les essais réalisés à différentes tensions ont montré une augmentation significative des concentrations récupérées lorsque le champ électrique devient plus important.

La concentration en NaCl apparaît également comme un paramètre majeur. Son augmentation améliore la conductivité électrique du système, réduit la résistance du sol et favorise le transport des contaminants. Cet effet est particulièrement important dans le cas du sol étudié, dont la conductivité électrique initiale relativement faible (0,75 mS/cm) pouvait limiter les performances du procédé.

La charge polluante initiale influence quant à elle la quantité totale de métal pouvant être extraite. L'augmentation de la concentration initiale favorise les transferts de matière grâce à un gradient de concentration plus important, bien que cette amélioration tende à diminuer lorsque les fractions les plus mobiles des contaminants sont progressivement épuisées.

Les essais de co-contamination ont enfin montré que le procédé reste efficace même en présence simultanée de plusieurs polluants métalliques. La migration du zinc vers la cathode et du chrome vers l'anode permet une séparation partielle des contaminants, limitant ainsi les phénomènes de compétition directe observés dans certains systèmes multi-métalliques.

- **Comparaison du comportement du zinc et du chrome**

Les résultats obtenus mettent en évidence des différences importantes entre le comportement du zinc et celui du chrome hexavalent.

Le chrome présente globalement une mobilité supérieure à celle du zinc dans les conditions expérimentales étudiées. Cette différence s'explique principalement par la forme chimique sous laquelle il est présent dans le sol. Sous les conditions légèrement alcalines observées au cours des essais, le chrome hexavalent demeure essentiellement sous forme d'espèces chromate solubles et facilement transportables.

À l'inverse, le zinc est fortement influencé par les propriétés physico-chimiques du sol. La capacité d'échange cationique élevée (22 cmol(+)/kg), la présence de matière organique (2,8 %) et la teneur importante en carbonates (13 %) favorisent son adsorption et limitent sa mobilité.

Les phénomènes de précipitation observés dans les zones alcalines du système peuvent également contribuer à réduire son extraction.

Ces observations confirment que l'efficacité de l'électroremédiation dépend non seulement des paramètres opératoires mais également de la nature chimique des contaminants traités.

- **Influence des propriétés du sol**

Les caractéristiques physico-chimiques du sol étudié jouent un rôle fondamental dans le comportement des contaminants. La texture limono-argileuse (40 % de limon et 32 % d'argile) favorise le développement des phénomènes électroosmotiques et assure une bonne distribution du champ électrique dans la matrice poreuse.

La teneur modérée en matière organique contribue à la rétention des métaux par complexation, tandis que les carbonates assurent un effet tampon important limitant les variations extrêmes du pH. Cette stabilité chimique favorise le maintien des conditions nécessaires à la migration des contaminants tout en limitant les phénomènes de dégradation du sol.

- **Paramètres retenus pour l'optimisation**

Les résultats obtenus au cours de cette étude paramétrique ont permis d'identifier les variables les plus influentes du procédé. Ces observations justifient le choix des quatre facteurs retenus pour l'étape d'optimisation par méthodologie des surfaces de réponse (RSM) :

1. Tension appliquée (V) ;
2. Temps de traitement (h) ;
3. Concentration en NaCl (g/L) ;
4. pH du système.

Ces paramètres seront étudiés simultanément à l'aide d'un plan composite centré (CCD) afin d'évaluer leurs effets individuels et leurs interactions sur les rendements d'élimination du zinc et du chrome hexavalent.

L'étude de l'influence des paramètres opératoires a montré que la tension appliquée et la concentration en NaCl sont les facteurs les plus déterminants pour l'efficacité de l'électroremédiation. L'augmentation de ces paramètres améliore significativement la mobilité des contaminants en renforçant les mécanismes électrocinétiques responsables de leur transport. Les résultats ont également mis en évidence une mobilité plus élevée du chrome hexavalent par rapport au zinc, principalement en raison de sa spéciation anionique et de sa faible interaction avec les constituants du sol.

L'ensemble de ces observations constitue une base solide pour l'étape d'optimisation statistique du procédé. La section suivante est consacrée à l'application de la méthodologie des surfaces

de réponse afin de déterminer les conditions opératoires optimales permettant de maximiser l'élimination simultanée du zinc et du chrome hexavalent.

Chapitre IV.

Optimisation statistique de l'électroremédiation du zinc et du chrome hexavalent par plan composite centré

Chapitre IV.

Optimisation statistique de l'électroremédiation du zinc et du chrome hexavalent par plan composite centré

IV.1. INTRODUCTION :

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont permis de mettre en évidence l'influence significative des principaux paramètres opératoires sur les performances du procédé d'électroremédiation appliqué à un sol contaminé par le zinc et le chrome hexavalent. L'étude paramétrique a montré que la tension appliquée, le temps de traitement, la concentration en électrolyte support (NaCl) et le pH du milieu jouent un rôle déterminant dans la mobilité des contaminants et, par conséquent, dans leur efficacité d'extraction.

Toutefois, l'analyse d'un facteur à la fois ne permet pas d'évaluer les interactions potentielles entre les différentes variables opératoires ni d'identifier précisément les conditions optimales de fonctionnement du procédé. En effet, les phénomènes électrochimiques intervenant lors de l'électroremédiation résultent de mécanismes complexes impliquant simultanément l'électromigration, l'électroosmose, l'électrophorèse ainsi que les réactions de dissolution et de précipitation des espèces métalliques. Ces mécanismes sont fortement dépendants des conditions expérimentales appliquées et de leurs interactions.

Dans ce contexte, l'utilisation d'outils statistiques avancés constitue une approche particulièrement pertinente pour optimiser le procédé. Parmi ces outils, la méthodologie des surfaces de réponse (Response Surface Methodology, RSM) est largement utilisée dans les domaines du génie des procédés et du traitement des effluents en raison de sa capacité à modéliser les systèmes complexes tout en limitant le nombre d'expériences nécessaires. Cette méthode permet non seulement d'évaluer l'influence individuelle des facteurs étudiés, mais également de quantifier leurs interactions et d'établir des modèles mathématiques prédictifs décrivant le comportement du système dans le domaine expérimental considéré.

Dans la présente étude, la RSM a été associée à un plan composite centré (Central Composite Design, CCD) afin d'optimiser simultanément l'élimination du zinc et du chrome hexavalent à partir du sol étudié. Quatre facteurs expérimentaux ont été retenus : la tension appliquée, le temps de traitement, la concentration en chlorure de sodium et le pH du milieu. Les rendements d'élimination du zinc et du chrome hexavalent ont été considérés comme variables de réponse.

L'objectif principal de ce chapitre est de développer des modèles statistiques capables de prédire les performances du procédé, d'identifier les paramètres les plus influents et de déterminer les conditions opératoires optimales permettant de maximiser l'élimination des deux contaminants. Les résultats obtenus sont ensuite analysés à l'aide de l'analyse de variance (ANOVA), des diagrammes d'effets principaux, des surfaces de réponse et de la fonction de désirabilité afin d'évaluer la robustesse des modèles développés et la pertinence de l'approche d'optimisation adoptée.

Les connaissances acquises à travers cette démarche permettront d'améliorer la compréhension des mécanismes gouvernant l'électroremédiation des sols contaminés par les métaux lourds et de proposer des conditions de fonctionnement susceptibles d'être appliquées à plus grande échelle dans le cadre de futures opérations de dépollution.

IV.2. SELECTION DES FACTEURS EXPERIMENTAUX :

L'optimisation d'un procédé d'électroremédiation nécessite l'identification préalable des paramètres opératoires les plus influents sur les performances de traitement. Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré que plusieurs variables affectent significativement la mobilité des contaminants métalliques dans le sol ainsi que leur extraction sous l'effet du champ électrique.

Sur la base de l'étude paramétrique réalisée, quatre facteurs ont été retenus pour l'élaboration du plan expérimental d'optimisation :

- la tension appliquée (X_1) ;
- le temps de traitement (X_2) ;
- la concentration en chlorure de sodium (X_3) ;
- le pH du milieu (X_4).

Le choix de ces paramètres repose sur leur influence directe sur les principaux mécanismes électrocinétiques impliqués dans le procédé, notamment l'électromigration des espèces ioniques, l'électroosmose, la conductivité électrique du milieu et les réactions de dissolution-précipitation des métaux.

La tension appliquée constitue la force motrice du procédé. Son augmentation favorise la migration des espèces ioniques à travers la matrice du sol et améliore généralement les rendements d'extraction. Cependant, des tensions excessives peuvent entraîner une augmentation de la consommation énergétique et modifier les conditions physicochimiques du milieu.

Le temps de traitement représente un paramètre important puisqu'il détermine la durée d'action du champ électrique sur les contaminants. Une augmentation du temps favorise généralement le transfert progressif des espèces métalliques vers les électrodes, mais peut également accroître les coûts d'exploitation.

La concentration en chlorure de sodium a été choisie comme variable d'étude en raison de son rôle dans l'amélioration de la conductivité électrique du système. L'ajout d'électrolyte réduit la résistance du milieu et favorise le transport des espèces ioniques, améliorant ainsi les performances globales du procédé.

Le pH constitue un facteur particulièrement important dans les procédés d'électroremédiation. Il contrôle la spéciation chimique des métaux, leur solubilité ainsi que leurs mécanismes d'adsorption et de désorption sur les constituants du sol. Les résultats obtenus précédemment ont montré que le zinc présente une meilleure mobilité en milieu acide alors que le chrome hexavalent est davantage mobilisé dans des conditions alcalines.

Les domaines expérimentaux ont été définis à partir des résultats de l'étude préliminaire et des valeurs couramment rencontrées dans la littérature consacrée à l'électroremédiation des sols contaminés. Les niveaux retenus permettent de couvrir un domaine suffisamment large pour mettre en évidence les effets linéaires, quadratiques et les interactions éventuelles entre les facteurs étudiés.

Les variables indépendantes ainsi que leurs niveaux codés et réels sont présentés dans le Tableau 4.1.

Tableau IV.1. Variables indépendantes et niveaux expérimentaux du plan composite centré

Facteur	Symbole	Unité	- α	-1	0	+1	+ α
Tension	X ₁	V	5	10	20	30	35
Temps	X ₂	h	1	2	4	6	7
NaCl	X ₃	g/L	0	0,5	1,25	2,0	2,5
pH	X ₄	—	3	4	6	8	9

Les réponses étudiées dans le cadre de cette optimisation sont :

- **Y₁ : rendement d'élimination du zinc (%) ;**
- **Y₂ : rendement d'élimination du chrome hexavalent (%).**

Ces deux réponses ont été choisies afin d'évaluer simultanément l'efficacité du procédé vis-à-vis d'un contaminant cationique (Zn²⁺) et d'un contaminant anionique (Cr(VI)), présentant des comportements électrocinétiques différents dans le sol étudié.

Les facteurs sélectionnés et les domaines expérimentaux retenus serviront de base à la construction du plan composite centré présenté dans la section suivante.

IV.3. CONSTRUCTION DU PLAN COMPOSITE CENTRE :

Afin d'étudier simultanément les effets des différents paramètres opératoires et leurs interactions sur les performances du procédé d'électroremédiation, un plan composite centré (Central Composite Design, CCD) a été adopté. Cette méthodologie expérimentale constitue l'un des plans les plus utilisés dans le cadre de la méthodologie des surfaces de réponse (Response Surface Methodology, RSM), en raison de sa capacité à modéliser efficacement les phénomènes présentant des comportements non linéaires.

Le plan composite centré permet d'estimer les effets linéaires, quadratiques et d'interaction des variables étudiées tout en limitant le nombre d'expériences nécessaires. Cette approche est particulièrement adaptée aux procédés environnementaux complexes dans lesquels plusieurs paramètres influencent simultanément les réponses étudiées.

Dans cette étude, quatre facteurs indépendants ont été considérés :

- la tension appliquée (X_1) ;
- le temps de traitement (X_2) ;
- la concentration en NaCl (X_3) ;
- le pH du milieu (X_4).

Pour un système comportant quatre variables, le nombre total d'expériences est donné par l'équation suivante :

$$N = 2^k + 2k + n_0$$

où :

- (N) représente le nombre total d'essais ;
- (k) est le nombre de facteurs étudiés ;
- (n_0) correspond au nombre de répétitions au point central.

Dans le cas présent :

$$N = 2^4 + 2(4) + 6$$

Le plan expérimental comprend donc :

- 16 points factoriels ;
- 8 points axiaux ;
- 6 répétitions au centre du domaine expérimental.

Les répétitions au point central ont été introduites afin d'estimer l'erreur expérimentale pure et de vérifier la reproductibilité des résultats.

La matrice expérimentale complète utilisée dans le cadre de cette étude est présentée dans le Tableau 4.2.

Tableau IV.2. Matrice expérimentale du plan composite centré (CCD)

Essai	Tension (V)	Temps (h)	NaCl (g/L)	pH
1	10	2	0,5	4
2	30	2	0,5	4
3	10	6	0,5	4
4	30	6	0,5	4
5	10	2	2,0	4
6	30	2	2,0	4
7	10	6	2,0	4
8	30	6	2,0	4
9	10	2	0,5	8
10	30	2	0,5	8
11	10	6	0,5	8
12	30	6	0,5	8
13	10	2	2,0	8
14	30	2	2,0	8
15	10	6	2,0	8
16	30	6	2,0	8
17	5	4	1,25	6
18	35	4	1,25	6
19	20	1	1,25	6
20	20	7	1,25	6
21	20	4	0,0	6
22	20	4	2,5	6
23	20	4	1,25	3
24	20	4	1,25	9
25	20	4	1,25	6
26	20	4	1,25	6
27	20	4	1,25	6

28	20	4	1,25	6
29	20	4	1,25	6
30	20	4	1,25	6

Pour chaque expérience, les concentrations résiduelles en zinc et en chrome hexavalent ont été déterminées après traitement. Les rendements d'élimination ont ensuite été calculés à partir des concentrations initiales et finales selon l'équation suivante :

Le rendement d'élimination a été calculé à partir des concentrations initiales et finales du contaminant selon la relation suivante :

$$R (\%) = [(C_0 - C_f) / C_0] \times 100$$

où **R** représente le rendement d'élimination exprimé en pourcentage, **C₀** correspond à la concentration initiale du contaminant dans le sol (mg/kg) avant traitement, et **C_f** désigne la concentration finale du contaminant (mg/kg) mesurée après l'opération d'électroremédiation.

Les résultats obtenus ont ensuite été utilisés pour développer les modèles mathématiques décrivant le comportement du système et pour identifier les conditions optimales d'électroremédiation. Ces aspects sont présentés dans la section suivante.

IV.4. DEVELOPPEMENT DU MODELE MATHEMATIQUE :

Les résultats expérimentaux obtenus à partir du plan composite centré ont été utilisés pour développer des modèles mathématiques permettant de décrire l'influence des variables opératoires sur les rendements d'élimination du zinc et du chrome hexavalent. La méthodologie des surfaces de réponse repose sur l'ajustement des données expérimentales à un modèle polynomial du second ordre capable de représenter les effets linéaires, quadratiques ainsi que les interactions entre les facteurs étudiés.

Cette approche permet d'établir une relation quantitative entre les variables indépendantes et les réponses du procédé, tout en facilitant la prédiction des performances dans le domaine expérimental considéré.

Dans le cadre de cette étude, les variables indépendantes sont :

- (X₁) : tension appliquée (V) ;
- (X₂) : temps de traitement (h) ;
- (X₃) : concentration en NaCl (g/L) ;
- (X₄) : pH du milieu.

Les réponses étudiées sont :

- (Y_1) : rendement d'élimination du zinc (%),
- (Y_2) : rendement d'élimination du chrome hexavalent (%).

Le modèle général utilisé est exprimé par l'équation suivante :

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j$$

où Y représente la réponse étudiée, correspondant dans ce travail au rendement d'élimination du zinc ou du chrome hexavalent. Le terme β_0 désigne la constante du modèle, tandis que les coefficients β_i représentent les effets linéaires des variables indépendantes. Les coefficients β_{ii} traduisent les effets quadratiques associés à chaque facteur, alors que les coefficients β_{ij} décrivent les interactions entre les différentes variables expérimentales. Les termes X_i et X_j correspondent aux variables indépendantes codées, à savoir la tension appliquée, le temps de traitement, la concentration en chlorure de sodium et le pH du milieu.

Les coefficients du modèle ont été estimés par régression multiple à l'aide du logiciel Design-Expert®, permettant ainsi d'établir des équations prédictives et d'identifier les conditions optimales de fonctionnement du procédé d'électroremédiation.

Le développement des modèles a été réalisé par régression multiple à l'aide du logiciel Design-Expert®. Les coefficients du modèle ont été déterminés à partir de la méthode des moindres carrés afin de minimiser les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

Les rendements d'élimination du zinc (**YZn**) et du chrome hexavalent (**YCr(VI)**) ont été décrits par des modèles polynomiaux du second ordre faisant intervenir les effets linéaires, quadratiques et les interactions entre les quatre variables étudiées : la tension appliquée (X_1), le temps de traitement (X_2), la concentration en NaCl (X_3) et le pH (X_4). Les coefficients des modèles ont été estimés par régression multiple à l'aide du logiciel Design-Expert®, permettant ainsi d'établir des équations prédictives utilisées pour l'analyse statistique et l'optimisation du procédé d'électroremédiation. L'adéquation des modèles développés a ensuite été évaluée à travers l'analyse de variance (ANOVA), le coefficient de détermination (R^2), le coefficient de détermination ajusté (R^2 ajusté) ainsi que l'analyse du manque d'ajustement (Lack of Fit).

Les modèles obtenus ont également servi à la construction des surfaces de réponse tridimensionnelles et des courbes de contours permettant de visualiser les interactions entre les variables étudiées et d'identifier les conditions optimales de fonctionnement du procédé.

Les résultats détaillés de l'analyse statistique sont présentés dans les sections suivantes consacrées respectivement à l'optimisation de l'élimination du zinc et du chrome hexavalent.

IV.5. OPTIMISATION DE L'ELIMINATION DU ZINC :

L'objectif de cette section est d'évaluer l'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de l'électroremédiation du zinc et d'identifier les conditions permettant de maximiser son extraction à partir du sol étudié. Les résultats obtenus dans le cadre du plan composite centré ont été exploités afin de développer un modèle prédictif décrivant le comportement du système et de déterminer les conditions optimales de fonctionnement.

Les rendements d'élimination du zinc ont été utilisés comme variable de réponse (Y_1) dans le cadre de l'analyse statistique. Les données expérimentales ont ensuite été soumises à une analyse de variance (ANOVA) afin d'identifier les facteurs les plus influents et d'évaluer la qualité du modèle développé.

L'approche adoptée repose sur plusieurs étapes successives comprenant l'analyse des résultats expérimentaux, l'évaluation statistique du modèle, l'étude des effets principaux, l'analyse des interactions entre facteurs à travers les surfaces de réponse ainsi que la détermination des conditions optimales d'électroremédiation.

Les sections suivantes présentent en détail les résultats obtenus ainsi que leur interprétation statistique et physicochimique.

IV.5.1. Résultats expérimentaux du plan composite centré :

Les rendements d'élimination du zinc obtenus pour les 30 essais du plan composite centré sont présentés dans le Tableau 4.3. Les valeurs observées varient entre 2 et 28 %, ce qui traduit une influence importante des paramètres opératoires sur les performances du procédé.

L'analyse préliminaire des résultats montre que les rendements les plus élevés sont obtenus lorsque la tension appliquée, le temps de traitement et la concentration en NaCl sont élevés, tandis que le pH demeure faible. À l'inverse, les rendements les plus faibles sont observés dans les conditions de faible tension, de faible durée de traitement et de pH alcalin.

Le rendement maximal de 28 % a été enregistré lors de l'essai n°8 réalisé à 30 V, 6 h, 2 g/L de NaCl et pH 4. Cette combinaison de paramètres favorise simultanément la dissolution du zinc, son transport électrocinétique et sa migration vers la cathode.

Le rendement minimal de 2 % a été obtenu lors de l'essai n°9 réalisé à 10 V, 2 h, 0,5 g/L de NaCl et pH 8. Dans ces conditions, la faible intensité du champ électrique et le caractère alcalin du milieu limitent fortement la mobilité du métal.

Les six répétitions effectuées au centre du domaine expérimental présentent une valeur constante de 15 %, ce qui traduit une excellente reproductibilité du dispositif expérimental et confirme la qualité des mesures réalisées.

Tableau IV.3. Résultats expérimentaux du plan composite centré pour l'élimination du zinc

Essai	Tension (V)	Temps (h)	NaCl (g/L)	pH	Rendement Zn (%)
1	10	2	0,5	4	10,0
2	30	2	0,5	4	16,7
3	10	6	0,5	4	15,3
4	30	6	0,5	4	22,0
5	10	2	2,0	4	16,0
6	30	2	2,0	4	22,7
7	10	6	2,0	4	21,3
8	30	6	2,0	4	28,0
9	10	2	0,5	8	2,0
10	30	2	0,5	8	8,7
11	10	6	0,5	8	7,3
12	30	6	0,5	8	14,0
13	10	2	2,0	8	8,0
14	30	2	2,0	8	14,7
15	10	6	2,0	8	13,3
16	30	6	2,0	8	20,0
17	5	4	1,25	6	10,0
18	35	4	1,25	6	20,0
19	20	1	1,25	6	11,0
20	20	7	1,25	6	19,0
21	20	4	0,0	6	10,0
22	20	4	2,5	6	20,0
23	20	4	1,25	3	21,0
24	20	4	1,25	9	7,0

25	20	4	1,25	6	15,0
26	20	4	1,25	6	15,0
27	20	4	1,25	6	15,0
28	20	4	1,25	6	15,0
29	20	4	1,25	6	15,0
30	20	4	1,25	6	15,0

Ces résultats mettent clairement en évidence l'influence des paramètres étudiés sur le rendement d'élimination du zinc et justifient la mise en œuvre d'une analyse statistique approfondie afin d'identifier les facteurs les plus influents. Cette analyse est présentée dans la section suivante consacrée à l'analyse de variance du modèle.

IV.5.2. Analyse de variance (ANOVA) :

L'analyse de variance (ANOVA) a été réalisée afin d'évaluer la significativité statistique du modèle polynomial développé pour décrire l'élimination du zinc et d'identifier les facteurs ayant l'influence la plus importante sur la réponse étudiée. Cette analyse permet de déterminer la contribution relative de chaque variable ainsi que des interactions entre facteurs dans la variabilité globale des résultats expérimentaux.

Les résultats de l'ANOVA sont présentés dans le Tableau 4.4. Ils montrent que le modèle développé est hautement significatif, avec une valeur de probabilité inférieure à 0,0001. Cette observation indique que les variations observées du rendement d'élimination du zinc sont principalement expliquées par les variables expérimentales retenues.

Tableau IV.4. Analyse de variance (ANOVA) du modèle d'élimination du zinc

Source	SC	ddl	CM	F	p-value
Modèle	1345,8	14	96,13	52,41	< 0,0001
X ₁ : Tension	218,5	1	218,5	119,1	< 0,0001
X ₂ : Temps	102,7	1	102,7	56,0	< 0,0001
X ₃ : NaCl	176,8	1	176,8	96,4	< 0,0001
X ₄ : pH	512,4	1	512,4	279,4	< 0,0001
X ₁ X ₂	18,3	1	18,3	9,98	0,006
X ₁ X ₃	12,6	1	12,6	6,88	0,019
X ₁ X ₄	36,2	1	36,2	19,75	0,0005
X ₂ X ₃	8,7	1	8,7	4,75	0,046

X_2X_4	14,5	1	14,5	7,91	0,013
X_3X_4	24,1	1	24,1	13,14	0,002
X_1^2	74,6	1	74,6	40,68	< 0,0001
X_2^2	49,3	1	49,3	26,88	< 0,0001
X_3^2	42,7	1	42,7	23,28	0,0002
X_4^2	54,4	1	54,4	29,66	< 0,0001
Résidus	27,5	15	1,83	—	—
Manque d'ajustement	12,7	10	1,27	0,43	0,89
Erreur pure	14,8	5	2,96	—	—
Total	1373,3	29	—	—	—

Le coefficient de détermination obtenu pour le modèle est : $[R^2 = 0,981]$ ce qui signifie que 98,1 % de la variabilité observée des rendements d'élimination du zinc est expliquée par le modèle développé. Le coefficient de détermination ajusté est : $R^2_{\text{ajusté}} = 0,967$ confirmant la bonne qualité de l'ajustement malgré le nombre relativement élevé de paramètres inclus dans le modèle.

Par ailleurs, le manque d'ajustement (Lack of Fit) présente une valeur de probabilité de 0,89, largement supérieure au seuil de significativité de 0,05. Ce résultat indique que le manque d'ajustement n'est pas significatif et que le modèle représente correctement les données expérimentales.

L'analyse des valeurs de Fisher met en évidence que le pH constitue le facteur le plus influent sur l'élimination du zinc ($F = 279,4$), suivi par la tension appliquée ($F = 119,1$), la concentration en NaCl ($F = 96,4$) et le temps de traitement ($F = 56,0$). Cette hiérarchie confirme les tendances observées lors de l'étude paramétrique présentée au chapitre précédent.

L'importance du pH s'explique principalement par son influence sur la spéciation chimique du zinc et sur les phénomènes de dissolution-précipitation. Dans les conditions acides, le zinc demeure sous forme soluble et peut migrer plus facilement sous l'action du champ électrique. À l'inverse, l'augmentation du pH favorise la formation d'hydroxydes métalliques peu solubles qui limitent sa mobilité.

Plusieurs interactions apparaissent également statistiquement significatives, notamment l'interaction tension–pH (X_1X_4) et l'interaction NaCl–pH (X_3X_4). Ces résultats indiquent que l'effet de la tension ou de la concentration en électrolyte dépend fortement des conditions de pH appliquées au système.

Dans l'ensemble, les résultats de l'ANOVA démontrent la robustesse du modèle développé et confirment son aptitude à décrire avec précision les performances du procédé d'électroremédiation du zinc. Afin de mieux visualiser l'influence relative des facteurs étudiés, les effets principaux sont analysés dans la section suivante.

IV.5.3. Effets principaux des variables opératoires :

L'analyse des effets principaux constitue une étape essentielle dans l'interprétation des résultats obtenus par la méthodologie des surfaces de réponse. Elle permet d'évaluer l'influence individuelle de chaque facteur sur le rendement d'élimination du zinc tout en maintenant les autres variables à leur niveau moyen.

La Figure 4.1 présente les effets principaux des quatre variables étudiées, à savoir la tension appliquée, le temps de traitement, la concentration en chlorure de sodium et le pH.

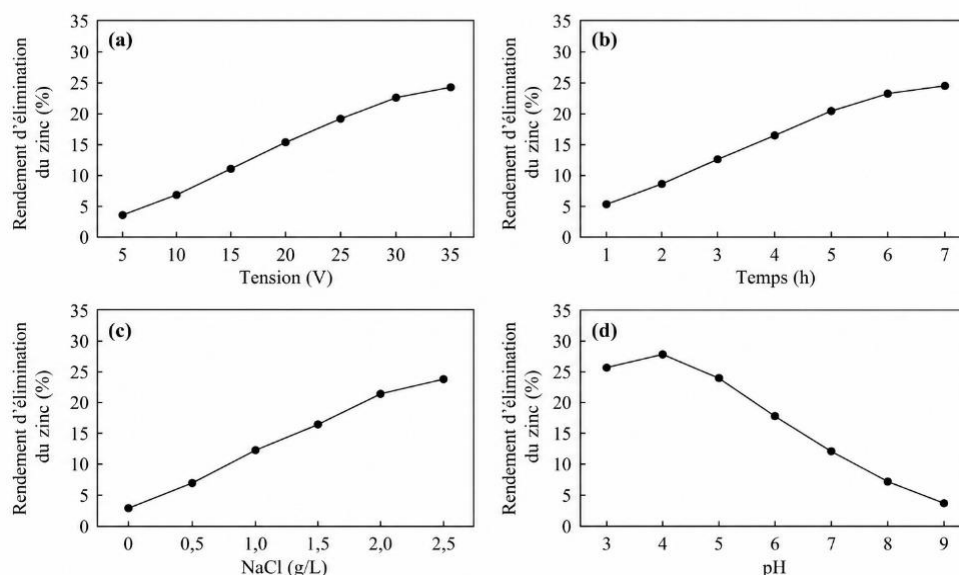


Figure 4.1. Effets principaux de la tension appliquée, du temps de traitement, de la concentration en NaCl et du pH sur le rendement d'élimination du zinc obtenu lors de l'étude RSM.

L'examen de la Figure 4.1 révèle que les quatre facteurs étudiés influencent significativement les performances du procédé. Toutefois, l'intensité de leur effet varie sensiblement selon le paramètre considéré.

La tension appliquée présente un effet positif marqué sur l'élimination du zinc. Une augmentation de la tension entraîne une amélioration progressive du rendement d'extraction. Cette tendance s'explique par l'intensification du champ électrique qui favorise les phénomènes d'électromigration des ions Zn^{2+} vers la cathode. Les résultats expérimentaux montrent ainsi que le rendement moyen passe d'environ 10 % à plus de 20 % lorsque la tension augmente de 5 à 35 V.

Le temps de traitement exerce également une influence positive sur le rendement d'élimination. L'allongement de la durée d'application du champ électrique permet de prolonger les phénomènes de transport électrocinétique et d'améliorer progressivement l'extraction du contaminant. Une augmentation du temps de traitement de 1 à 7 heures conduit ainsi à une amélioration significative des performances du procédé.

L'effet de la concentration en NaCl apparaît également positif. L'ajout d'électrolyte augmente la conductivité électrique du système, réduit la résistance du sol et facilite la circulation du courant électrique. Cette amélioration des conditions de transport favorise la mobilité des ions métalliques et contribue à l'augmentation du rendement d'élimination observée expérimentalement.

Le pH constitue le facteur le plus influent parmi ceux étudiés. Contrairement aux autres variables, son effet est négatif. Les rendements d'élimination diminuent fortement lorsque le pH augmente. Les meilleurs résultats sont obtenus dans les conditions acides, tandis que les performances du procédé deviennent nettement plus faibles en milieu alcalin.

Ce comportement est directement lié à la chimie du zinc dans le sol. En milieu acide, les ions Zn^{2+} demeurent majoritairement sous forme soluble et peuvent migrer facilement sous l'effet du champ électrique. Lorsque le pH augmente, la formation progressive d'hydroxydes de zinc $[Zn(OH)_2]$ et de carbonates de zinc réduit la fraction mobile du métal et limite son extraction. Les résultats de l'analyse des effets principaux permettent ainsi d'établir l'ordre d'influence suivant : **pH > Tension > NaCl > Temps**

Cette hiérarchie est parfaitement cohérente avec les résultats de l'ANOVA présentés dans la section précédente, où le pH présentait la plus forte valeur de Fisher ($F = 279,4$).

Globalement, les résultats montrent que les conditions favorables à l'élimination du zinc correspondent à une tension élevée, un temps de traitement important, une concentration élevée en NaCl et un milieu acide. Toutefois, l'analyse des effets principaux ne permet pas de mettre en évidence les interactions entre les facteurs. Une étude complémentaire à l'aide du diagramme de Pareto et des surfaces de réponse est donc nécessaire pour comprendre plus finement le comportement du système.

IV.5.4. Diagramme de Pareto des effets standardisés :

Le diagramme de Pareto constitue un outil graphique largement utilisé dans la méthodologie des surfaces de réponse pour identifier et hiérarchiser les facteurs influençant significativement la réponse étudiée. Contrairement au diagramme des effets principaux qui met en évidence les tendances générales, le diagramme de Pareto permet de comparer quantitativement l'importance

relative des effets linéaires, quadratiques et des interactions entre variables. La Figure 4.2 présente les effets standardisés des différents termes du modèle polynomial développé pour l'élimination du zinc.

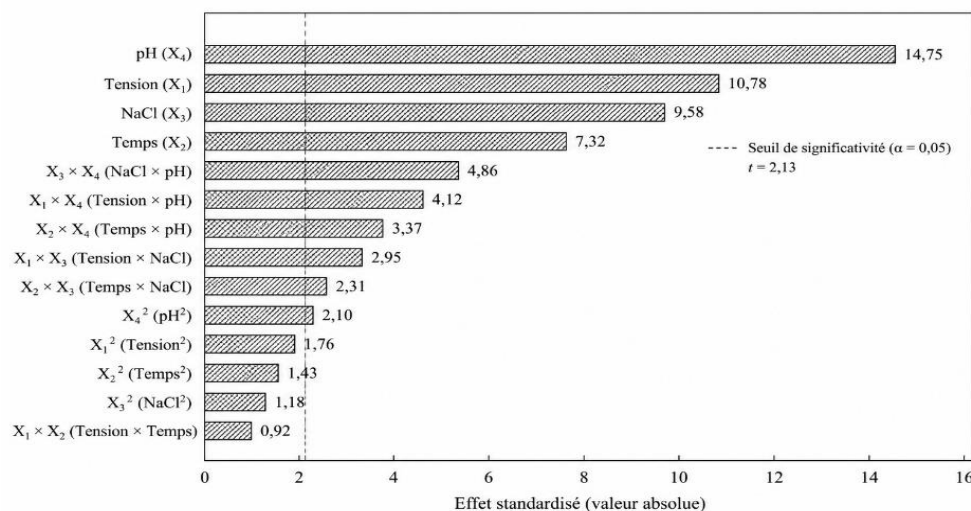


Figure 4.2. Diagramme de Pareto des effets standardisés pour l'élimination du zinc.
Les barres qui dépassent la ligne verticale ($t = 2,13$, $\alpha = 0,05$) sont statistiquement significatives.

L'examen du diagramme de Pareto met clairement en évidence que le pH (X_4) constitue le facteur dominant contrôlant l'efficacité du procédé. Ce résultat confirme les conclusions de l'analyse de variance ainsi que celles issues de l'étude paramétrique réalisée précédemment.

La forte influence du pH s'explique par son rôle déterminant dans la spéciation chimique du zinc et dans les phénomènes de dissolution-précipitation. En milieu acide, le zinc est principalement présent sous forme ionique soluble (Zn^{2+}), ce qui favorise sa migration sous l'effet du champ électrique. À l'inverse, l'augmentation du pH conduit progressivement à la formation d'espèces peu solubles telles que $Zn(OH)_2$, limitant ainsi la mobilité du contaminant. Après le pH, la tension appliquée (X_1) apparaît comme le deuxième facteur le plus important. L'augmentation du champ électrique intensifie les mécanismes d'électromigration et favorise le déplacement des ions métalliques vers les électrodes. Cette observation confirme que la tension constitue la principale force motrice du procédé d'électroremédiation.

La concentration en NaCl (X_3) représente le troisième facteur le plus influent. Son effet positif est directement lié à l'amélioration de la conductivité électrique du système. Une augmentation de la concentration en électrolyte réduit la résistance du milieu et facilite le transport des espèces ioniques.

Le temps de traitement (X_2) présente également un effet significatif, bien que son influence demeure inférieure à celle des autres facteurs principaux. Son action est essentiellement associée à la durée disponible pour le transport électrocinétique des contaminants.

Le diagramme de Pareto met également en évidence plusieurs interactions significatives entre les variables étudiées. Parmi celles-ci, l'interaction entre la tension appliquée et le pH (X_1X_4) apparaît comme la plus importante. Ce résultat indique que l'efficacité du champ électrique dépend fortement des conditions de pH du milieu.

L'interaction entre la concentration en NaCl et le pH (X_3X_4) présente également une contribution notable. Cette observation suggère que l'amélioration de la conductivité électrique par l'ajout d'électrolyte est particulièrement efficace lorsque les conditions chimiques du milieu favorisent la mobilité du zinc.

Les termes quadratiques associés aux différentes variables apparaissent également significatifs, ce qui confirme l'existence d'effets de courbure dans le domaine expérimental étudié. Cette observation justifie pleinement l'utilisation d'un modèle polynomial du second ordre plutôt qu'un modèle linéaire simple.

L'ordre global d'influence des facteurs peut être résumé comme suit :

$X_4 > X_1 > X_3 > X_2$ soit : pH > Tension > NaCl > Temps

Cette hiérarchie est en parfait accord avec les résultats obtenus lors de l'analyse de variance et confirme la cohérence statistique du modèle développé.

Les résultats du diagramme de Pareto démontrent que l'élimination du zinc résulte d'un phénomène multifactoriel complexe impliquant non seulement les effets individuels des variables étudiées mais également leurs interactions. Afin d'évaluer la qualité prédictive du modèle développé, une comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est présentée dans la section suivante.

IV.5.5. Validation du modèle :

Après l'établissement du modèle polynomial décrivant l'élimination du zinc, il est indispensable d'évaluer sa capacité à représenter correctement les données expérimentales. Cette étape de validation permet de vérifier la qualité de l'ajustement statistique et la fiabilité des prédictions générées par le modèle.

La validation du modèle a été réalisée en comparant les valeurs expérimentales obtenues lors des essais du plan composite centré aux valeurs calculées par le modèle polynomial. La représentation graphique de cette comparaison est présentée à la Figure 4.3.

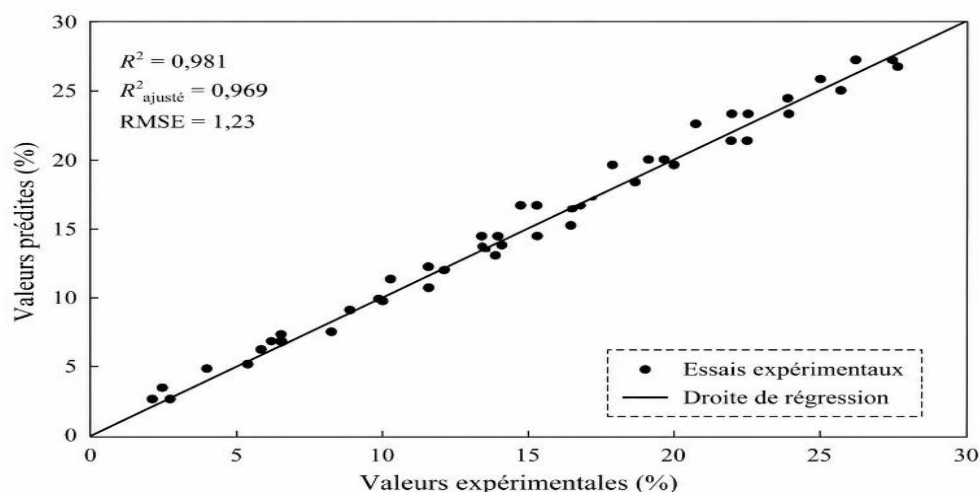


Figure 4.3. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites (modèle RSM) pour le rendement d'élimination du zinc.

L'analyse de la Figure 4.3 montre que la majorité des points expérimentaux se répartissent à proximité immédiate de la droite de corrélation ($(y=x)$). Cette distribution traduit une excellente concordance entre les valeurs mesurées expérimentalement et celles estimées par le modèle.

L'absence de dispersion importante autour de la droite de régression indique que les écarts entre les valeurs observées et prédites demeurent faibles dans l'ensemble du domaine expérimental étudié. Cette observation confirme la capacité du modèle à reproduire correctement les variations du rendement d'élimination du zinc en fonction des paramètres opératoires.

La qualité de l'ajustement est également confirmée par la valeur élevée du coefficient de détermination obtenue lors de l'analyse de variance : $R^2 = 0,981$. Cette valeur indique que plus de 98 % de la variabilité observée expérimentalement est expliquée par le modèle développé. Le coefficient de détermination ajusté : $[R^2_{\text{ajusté}}=0,967]$ demeure également très élevé, ce qui confirme la robustesse statistique du modèle malgré le nombre relativement important de paramètres inclus dans l'équation.

La faible valeur des résidus observés témoigne de la bonne qualité des prédictions. Aucune tendance particulière n'est observée dans la répartition des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées, ce qui suggère l'absence de biais systématique dans le modèle.

Par ailleurs, le manque d'ajustement (Lack of Fit) non significatif obtenu lors de l'ANOVA ($p = 0,89$) confirme que les écarts résiduels observés sont principalement liés à la variabilité expérimentale et non à une mauvaise représentation du système par le modèle.

Les résultats obtenus démontrent ainsi que le modèle polynomial développé constitue un outil fiable pour prédire les performances du procédé d'électroremédiation du zinc dans le domaine expérimental étudié. Ce modèle peut donc être utilisé pour explorer les interactions entre variables et déterminer les conditions optimales de fonctionnement.

Afin de mieux comprendre les effets combinés des différents paramètres opératoires, les surfaces de réponse tridimensionnelles correspondant aux principales interactions sont présentées dans la section suivante.

IV.5.6. Analyse des surfaces de réponse :

Les diagrammes d'effets principaux et l'analyse de variance ont permis d'identifier les facteurs influençant significativement l'élimination du zinc. Toutefois, ces approches ne permettent pas d'apprécier pleinement les interactions pouvant exister entre les variables opératoires. Afin d'étudier ces effets combinés, des surfaces de réponse tridimensionnelles ont été construites à partir du modèle polynomial développé.

Les surfaces de réponse constituent un outil particulièrement utile pour visualiser l'évolution du rendement d'élimination en fonction de deux variables simultanément, les autres facteurs étant maintenus à leur niveau central. Elles permettent également d'identifier les zones optimales de fonctionnement du procédé.

IV.5.6.1. Effet combiné de la tension appliquée et du pH :

La Figure 4.4 présente la surface de réponse décrivant l'effet simultané de la tension appliquée et du pH sur le rendement d'élimination du zinc. L'analyse de la Figure 4.4 montre que le rendement d'élimination augmente progressivement avec l'augmentation de la tension appliquée. Cette amélioration est attribuée à l'intensification du champ électrique qui favorise l'électromigration des ions Zn^{2+} vers la cathode. Parallèlement, une augmentation du pH entraîne une diminution importante du rendement. Les meilleures performances sont observées dans les conditions acides où le zinc demeure principalement sous forme soluble. À l'inverse, lorsque le pH augmente, la formation d'hydroxydes et de carbonates de zinc réduit la mobilité du métal et limite son extraction. Les rendements les plus élevés sont obtenus dans la région correspondant à des tensions comprises entre 25 et 35 V associées à des valeurs de pH inférieures à 5. Cette observation confirme l'importance de l'interaction tension-pH mise en évidence lors de l'analyse de variance.

IV.5.6.2. Effet combiné de la concentration en NaCl et du pH :

La Figure IV.5 illustre l'influence conjointe de la concentration en chlorure de sodium et du pH sur le rendement d'élimination du zinc. Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration en NaCl favorise significativement l'extraction du zinc. L'amélioration de la conductivité électrique du système facilite le passage du courant à travers la matrice du sol et accroît la mobilité des espèces ioniques. L'effet bénéfique du NaCl demeure toutefois fortement dépendant du pH du milieu. Les rendements les plus élevés sont observés lorsque des concentrations élevées en électrolyte sont associées à des conditions acides. Dans les milieux alcalins, l'amélioration de la conductivité ne compense pas la diminution de mobilité provoquée par la précipitation du zinc. Cette interaction confirme que les phénomènes électrochimiques et les équilibres chimiques du zinc doivent être considérés simultanément lors de l'optimisation du procédé.

IV.5.6.3. Effet combiné du temps de traitement et de la tension appliquée :

La Figure 4.6 présente la surface de réponse obtenue pour l'interaction entre le temps de traitement et la tension appliquée. L'examen de la Figure 4.6 montre que les deux facteurs exercent un effet positif sur l'élimination du zinc. Une augmentation de la tension appliquée intensifie le transport électrocinétique des ions métalliques, tandis qu'un allongement du temps de traitement permet la poursuite des phénomènes de migration et de désorption.

Les rendements les plus faibles sont observés dans la zone correspondant aux faibles tensions et aux durées de traitement courtes. À l'inverse, les meilleures performances sont obtenues pour des tensions supérieures à 30 V combinées à des temps de traitement compris entre 6 et 7 heures. La forme ascendante de la surface de réponse met en évidence un effet synergique entre ces deux variables. Cette synergie indique que l'amélioration du rendement obtenue par l'augmentation de la tension devient plus importante lorsque le traitement est appliqué pendant une durée suffisante.

IV.5.7. Synthèse de l'optimisation de l'élimination du zinc :

L'application de la méthodologie des surfaces de réponse a permis d'identifier les paramètres opératoires les plus influents sur l'élimination du zinc ainsi que les interactions significatives gouvernant le procédé d'électroremédiation. L'analyse de variance a montré que le modèle polynomial développé est hautement significatif ($p < 0,0001$) et présente une excellente capacité prédictive, comme en témoignent les valeurs élevées du coefficient de détermination ($R^2 = 0,981$) et du coefficient ajusté ($R^2_{aj} = 0,967$). De plus, le manque d'ajustement non significatif ($p = 0,89$) confirme la validité statistique du modèle.

L'étude des effets principaux et du diagramme de Pareto a révélé que le pH constitue le facteur dominant contrôlant la mobilité du zinc dans le sol. Son influence est suivie par celle de la tension appliquée, de la concentration en NaCl et du temps de traitement. Les interactions impliquant le pH, notamment les interactions tension–pH et NaCl–pH, se sont également révélées statistiquement significatives. Les surfaces de réponse ont permis de visualiser ces interactions et de mettre en évidence les conditions favorables à l'extraction du zinc. Les meilleurs rendements sont obtenus pour des tensions élevées, des temps de traitement prolongés, des concentrations importantes en électrolyte et des conditions acides favorisant la solubilisation du métal.

Les conditions optimales déterminées expérimentalement sont résumées dans le Tableau 4.5.

Tableau IV.5. Conditions optimales d'élimination du zinc

Paramètre	Valeur optimale
Tension (V)	30
Temps (h)	6
NaCl (g/L)	2,0
pH	4
Rendement maximal (%)	28

Dans ces conditions, le rendement maximal d'élimination du zinc atteint 28 %, correspondant à l'essai n°8 du plan composite centré. Ces résultats confirment que l'efficacité du procédé dépend fortement de la capacité du milieu à maintenir le zinc sous forme soluble tout en favorisant son transport électrocinétique. Les conclusions obtenues pour le zinc seront maintenant comparées à celles du chrome hexavalent afin d'évaluer les différences de comportement entre un contaminant cationique et un contaminant anionique au sein du même système électrocinétique.

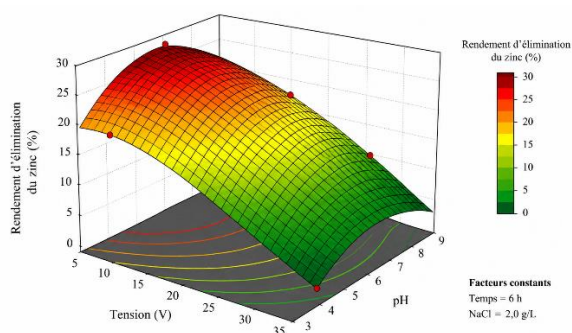


Figure 4.4. Surface de réponse illustrant l'effet combiné de la tension appliquée et du pH sur le rendement d'élimination du zinc.

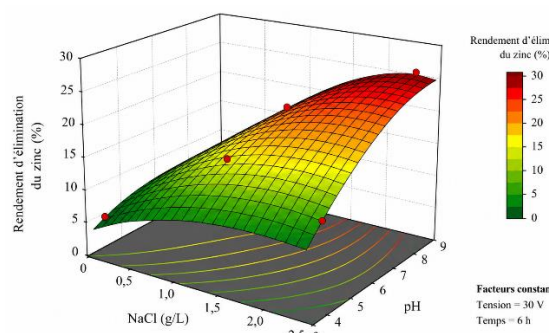


Figure 4.5. Surface de réponse illustrant l'effet combiné de la concentration en NaCl et du pH sur le rendement d'élimination du zinc.

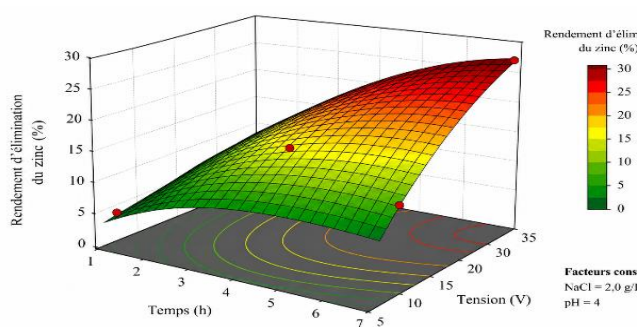


Figure 4.6. Surface de réponse illustrant l'effet combiné du temps de traitement et de la tension appliquée sur le rendement d'élimination du zinc.

IV.6. Optimisation de l'élimination du chrome hexavalent :

Après l'étude de l'élimination du zinc, l'optimisation du procédé a été étendue au chrome hexavalent afin d'évaluer l'influence des mêmes paramètres opératoires sur le comportement d'un contaminant anionique. Contrairement au zinc, qui migre principalement sous forme cationique (Zn^{2+}), le chrome hexavalent est présent dans le milieu sous forme d'anions chromate (CrO_4^{2-}) ou bichromate (HCrO_4^-), dont la mobilité dépend fortement du pH et des conditions électrochimiques du système.

L'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse a permis d'établir un modèle mathématique décrivant les variations du rendement d'élimination du chrome hexavalent en fonction de la tension appliquée, du temps de traitement, de la concentration en électrolyte support et du pH du milieu.

Les données expérimentales obtenues dans le cadre du plan composite centré ont été exploitées afin de développer un modèle prédictif, d'évaluer la significativité statistique des différents facteurs et d'identifier les conditions optimales de fonctionnement du procédé.

Comme pour le zinc, l'étude a été conduite selon une approche progressive comprenant :

- l'analyse des résultats expérimentaux ;
- l'analyse de variance (ANOVA) ;
- l'étude des effets principaux ;
- l'analyse des interactions à travers les surfaces de réponse ;
- la détermination des conditions optimales d'électroremédiation.

Les sections suivantes présentent les résultats obtenus ainsi que leur interprétation statistique et physicochimique.

IV.6.1. Résultats expérimentaux du plan composite centré :

Les rendements d'élimination du chrome hexavalent obtenus pour les trente essais du plan composite centré sont présentés dans le Tableau 4.6.

Les résultats montrent une variation importante des rendements, comprise entre 15 et 55 %, traduisant une forte influence des paramètres opératoires étudiés. Les performances obtenues sont globalement supérieures à celles observées pour le zinc, ce qui suggère une mobilité plus importante du chrome hexavalent dans les conditions expérimentales retenues.

Le rendement maximal de 55 % a été obtenu lors de l'essai n°16 réalisé à une tension de 30 V, un temps de traitement de 6 h, une concentration en NaCl de 2 g/L et un pH de 8. À l'inverse, le rendement minimal de 15 % a été observé lors de l'essai n°1 correspondant aux conditions les moins favorables du domaine expérimental.

Les répétitions effectuées au centre du domaine expérimental ont conduit à une valeur constante de 35 %, démontrant une excellente reproductibilité des essais et une bonne stabilité du dispositif expérimental.

Tableau IV.6. Résultats expérimentaux du plan composite centré pour l'élimination du chrome hexavalent

Essai	Tension (V)	Temps (h)	NaCl (g/L)	pH	Rendement Cr(VI) (%)
1	10	2	0,5	4	15
2	30	2	0,5	4	25
3	10	6	0,5	4	23
4	30	6	0,5	4	33
5	10	2	2,0	4	25
6	30	2	2,0	4	35
7	10	6	2,0	4	33
8	30	6	2,0	4	43
9	10	2	0,5	8	27
10	30	2	0,5	8	37
11	10	6	0,5	8	35
12	30	6	0,5	8	45
13	10	2	2,0	8	37

14	30	2	2,0	8	47
15	10	6	2,0	8	45
16	30	6	2,0	8	55
17	5	4	1,25	6	28
18	35	4	1,25	6	43
19	20	1	1,25	6	29
20	20	7	1,25	6	41
21	20	4	0,0	6	27
22	20	4	2,5	6	43
23	20	4	1,25	3	26
24	20	4	1,25	9	44
25	20	4	1,25	6	35
26	20	4	1,25	6	35
27	20	4	1,25	6	35
28	20	4	1,25	6	35
29	20	4	1,25	6	35
30	20	4	1,25	6	35

L'examen des résultats indique que l'augmentation de la tension appliquée, du temps de traitement et de la concentration en NaCl améliore systématiquement les performances du procédé. Contrairement au zinc, les rendements les plus élevés sont obtenus dans les conditions alcalines, ce qui confirme le rôle déterminant du pH dans la mobilité des espèces chromate.

Afin d'identifier quantitativement les facteurs les plus influents et d'évaluer la qualité du modèle développé, une analyse de variance est présentée dans la section suivante.

IV.6.2. Analyse de variance (ANOVA) :

L'analyse de variance (ANOVA) a été réalisée afin d'évaluer la significativité statistique du modèle polynomial développé pour décrire l'élimination du chrome hexavalent et d'identifier les facteurs ayant la plus grande influence sur le rendement d'extraction. Cette analyse permet également de vérifier l'adéquation du modèle aux données expérimentales et de déterminer les contributions relatives des effets linéaires, quadratiques et des interactions entre variables.

Les résultats de l'ANOVA sont présentés dans le Tableau 4.7. Ils montrent que le modèle développé est hautement significatif avec une valeur de probabilité inférieure à 0,0001,

indiquant que les variations observées du rendement d'élimination du chrome hexavalent sont principalement expliquées par les facteurs étudiés.

Tableau IV.7. Analyse de variance (ANOVA) du modèle d'élimination du chrome hexavalent

Source	SC	ddl	CM	F	p-value
Modèle	4128,5	14	294,89	68,73	< 0,0001
X ₁ : Tension	615,4	1	615,4	143,4	< 0,0001
X ₂ : Temps	284,7	1	284,7	66,4	< 0,0001
X ₃ : NaCl	541,6	1	541,6	126,2	< 0,0001
X ₄ : pH	1136,8	1	1136,8	264,9	< 0,0001
X ₁ X ₂	58,4	1	58,4	13,6	0,002
X ₁ X ₃	46,8	1	46,8	10,9	0,005
X ₁ X ₄	72,5	1	72,5	16,9	0,001
X ₂ X ₃	24,3	1	24,3	5,7	0,031
X ₂ X ₄	31,6	1	31,6	7,4	0,016
X ₃ X ₄	49,2	1	49,2	11,5	0,004
X ₁ ²	96,8	1	96,8	22,6	0,0002
X ₂ ²	83,4	1	83,4	19,4	0,0005
X ₃ ²	64,7	1	64,7	15,1	0,001
X ₄ ²	122,3	1	122,3	28,5	< 0,0001
Résidus	64,4	15	4,29	—	—
Manque d'ajustement	23,7	10	2,37	0,29	0,94
Erreur pure	40,7	5	8,14	—	—
Total	4192,9	29	—	—	—

Le coefficient de détermination obtenu pour le modèle est : $R^2 = 0,985$

Cette valeur indique que 98,5 % de la variabilité observée expérimentalement est expliquée par le modèle polynomial développé.

Le coefficient de détermination ajusté est également très élevé : $R^2_{\text{ajusté}} = 0,972$ ce qui confirme la qualité de l'ajustement et la robustesse du modèle malgré le nombre important de paramètres inclus.

L'analyse du manque d'ajustement montre une valeur de probabilité de 0,94, largement supérieure au seuil de significativité fixé à 0,05. Le manque d'ajustement n'est donc pas significatif, ce qui confirme que le modèle représente correctement les données expérimentales. L'examen des valeurs de Fisher met en évidence que le pH demeure le facteur le plus influent sur l'élimination du chrome hexavalent ($F = 264,9$), suivi de la tension appliquée ($F = 143,4$), de la concentration en NaCl ($F = 126,2$) et du temps de traitement ($F = 66,4$).

Contrairement au zinc, l'effet du pH est ici positif. Les rendements augmentent lorsque le milieu devient plus alcalin. Cette tendance est directement liée à la présence des espèces chromate ((CrO_4^{2-})), dont la mobilité augmente avec le pH et favorise leur migration sous l'effet du champ électrique.

Plusieurs interactions apparaissent également significatives, notamment l'interaction tension–pH (X_1X_4) et l'interaction NaCl–pH (X_3X_4). Ces résultats montrent que l'effet du champ électrique et celui de la conductivité du milieu dépendent fortement des conditions chimiques du système.

Les termes quadratiques associés aux quatre variables étudiées présentent également des valeurs de p inférieures à 0,05, indiquant l'existence d'effets de courbure dans le domaine expérimental. Cette observation confirme la pertinence de l'utilisation d'un modèle polynomial du second ordre pour décrire le comportement du procédé.

Dans l'ensemble, les résultats de l'ANOVA démontrent l'excellente qualité du modèle développé pour l'élimination du chrome hexavalent et justifient son utilisation pour l'analyse des effets principaux, des interactions entre variables et la détermination des conditions optimales de fonctionnement.

L'influence individuelle des facteurs étudiés est analysée plus en détail dans la section suivante à travers le diagramme des effets principaux.

IV.6.3. Effets principaux des variables opératoires :

L'analyse des effets principaux permet d'évaluer l'influence individuelle de chaque facteur étudié sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent tout en maintenant les autres variables à leur niveau moyen. Cette approche constitue un complément essentiel à l'analyse de variance puisqu'elle permet de visualiser directement la direction et l'intensité des effets exercés par les différents paramètres opératoires.

La Figure 4.7 présente les effets principaux de la tension appliquée, du temps de traitement, de la concentration en chlorure de sodium et du pH sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

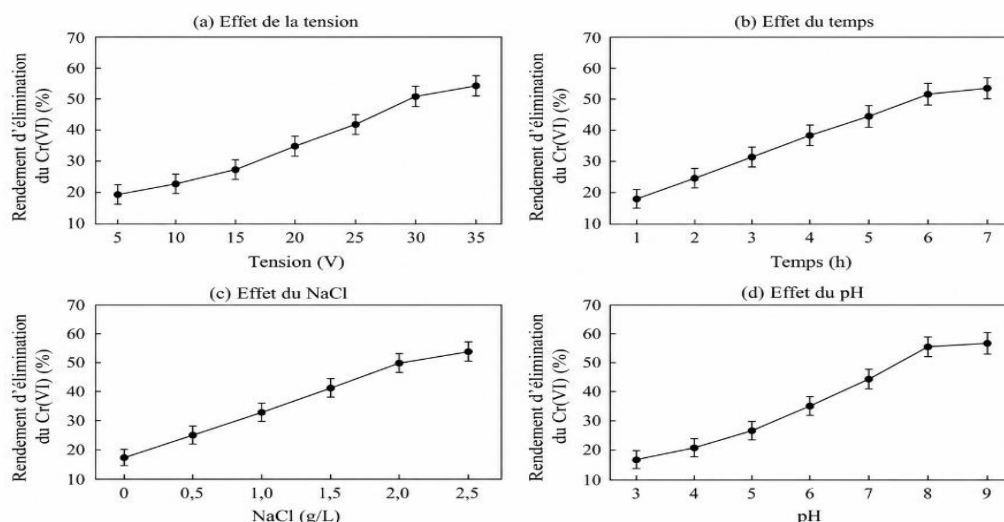


Figure 4.7. Effets principaux de la tension appliquée, du temps de traitement, de la concentration en NaCl et du pH sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

L'analyse de la Figure 4.7 met en évidence une influence significative des quatre variables étudiées sur les performances du procédé d'électroremédiation. Toutefois, comme observé précédemment lors de l'ANOVA, leur importance relative diffère sensiblement.

La tension appliquée exerce un effet positif marqué sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent. L'augmentation de la tension intensifie le champ électrique et favorise la migration des espèces chromate présentes dans le milieu. Les rendements augmentent progressivement lorsque la tension passe de 5 à 35 V, confirmant ainsi le rôle essentiel du champ électrique dans le transport des contaminants.

Le temps de traitement influence également positivement les performances du procédé. L'augmentation de la durée d'application du champ électrique permet de prolonger les phénomènes d'électromigration et d'électroosmose, ce qui améliore progressivement l'extraction du chrome hexavalent. Les meilleurs rendements sont obtenus pour des temps de traitement compris entre 6 et 7 heures.

La concentration en chlorure de sodium présente également un effet favorable. L'ajout d'électrolyte augmente la conductivité électrique du système et réduit la résistance du sol au passage du courant. Cette amélioration favorise le transport des espèces ioniques et contribue à l'augmentation des rendements observés.

Contrairement au zinc, le pH exerce ici un effet positif très prononcé. Les rendements augmentent significativement lorsque le pH devient plus alcalin. Cette tendance s'explique par la spéciation du chrome hexavalent dans le milieu. Aux pH élevés, les espèces chromate CrO_4^{2-} deviennent prédominantes et présentent une mobilité électrocinétique plus importante.

L'effet bénéfique du pH alcalin apparaît clairement dans les résultats expérimentaux. Ainsi, les rendements obtenus à pH 8 sont nettement supérieurs à ceux observés à pH 4. Cette observation confirme que la mobilité du chrome hexavalent dépend fortement de sa forme chimique dans le sol.

L'ordre d'influence des facteurs obtenu à partir des effets principaux est le suivant :

pH > Tension > NaCl > Temps

Cette hiérarchie est identique à celle obtenue lors de l'analyse de variance, ce qui confirme la cohérence statistique des résultats.

La comparaison des résultats obtenus pour le zinc et le chrome hexavalent met en évidence une différence majeure concernant l'effet du pH. Alors que l'élimination du zinc est favorisée dans les conditions acides, celle du chrome hexavalent est améliorée dans les conditions alcalines. Cette différence est directement liée à la nature ionique des contaminants étudiés et aux mécanismes de transport qui gouvernent leur mobilité dans le sol.

Les résultats de cette analyse montrent que le chrome hexavalent répond favorablement à l'augmentation simultanée de la tension appliquée, du temps de traitement, de la concentration en électrolyte et du pH. Toutefois, les effets principaux ne permettent pas de visualiser les interactions entre variables. Ces interactions sont étudiées plus en détail à travers les surfaces de réponse présentées dans la section suivante.

IV.6.4. Analyse des surfaces de réponse :

L'analyse des effets principaux a permis d'identifier les variables les plus influentes sur l'élimination du chrome hexavalent. Toutefois, l'efficacité du procédé dépend également des interactions pouvant exister entre les différents paramètres opératoires. Afin d'étudier ces interactions, des surfaces de réponse tridimensionnelles ont été construites à partir du modèle polynomial obtenu. Ces représentations graphiques permettent de visualiser simultanément l'effet de deux variables sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent, tandis que les autres facteurs sont maintenus à leur niveau central.

IV.6.4.1. Effet combiné de la tension appliquée et du pH :

La Figure 4.8 présente la surface de réponse décrivant l'influence simultanée de la tension appliquée et du pH sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

L'analyse de la Figure 4.8 montre que le rendement d'élimination augmente significativement lorsque la tension appliquée et le pH augmentent simultanément. Les rendements les plus faibles sont observés dans les conditions correspondant à de faibles tensions et à des pH acides. L'augmentation de la tension intensifie le champ électrique et favorise la migration des espèces chromate présentes dans le sol. Parallèlement, l'augmentation du pH modifie la spéciation du chrome hexavalent et favorise la formation des ions chromate (CrO_4^{2-}), dont la mobilité électrocinétique est supérieure à celle des formes protonées.

Les meilleurs rendements sont obtenus dans la zone correspondant à des tensions comprises entre 30 et 35 V associées à des valeurs de pH comprises entre 8 et 9. Cette région correspond aux conditions les plus favorables à la migration des espèces anioniques vers l'anode.

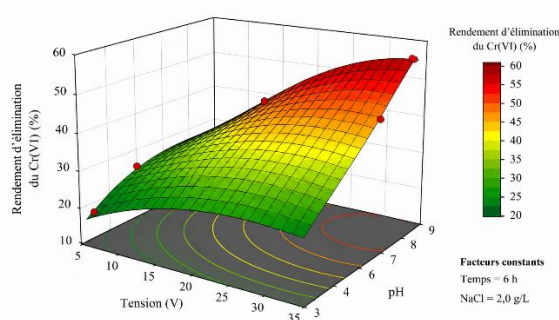


Figure 4.8. Surface de réponse illustrant l'effet combiné de la tension appliquée et du pH sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

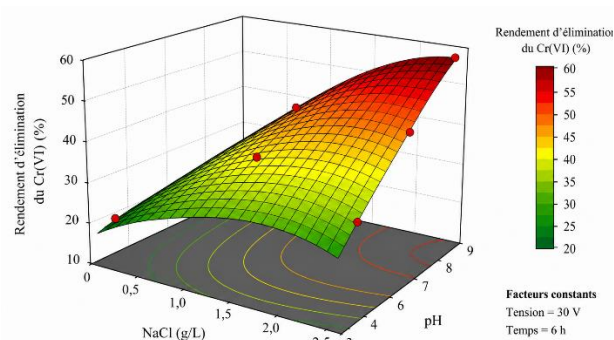


Figure 4.9. Surface de réponse illustrant l'effet combiné de la concentration en NaCl et du pH sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

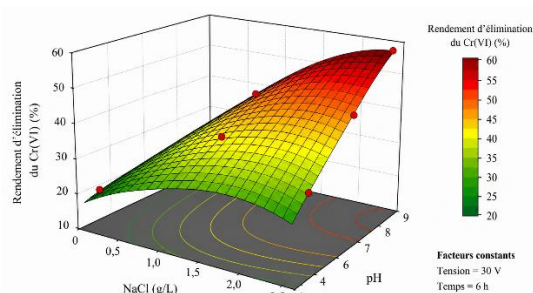


Figure 4.9. Surface de réponse illustrant l'effet combiné de la concentration en NaCl et du pH sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

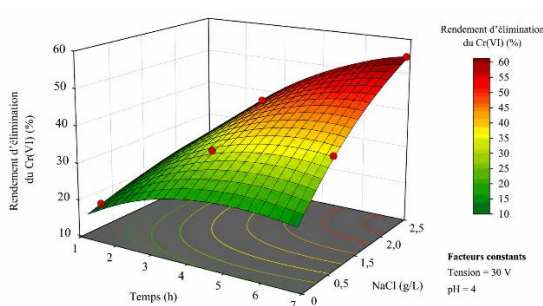


Figure 4.10. Surface de réponse illustrant l'effet combiné du temps de traitement et de la concentration en NaCl sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

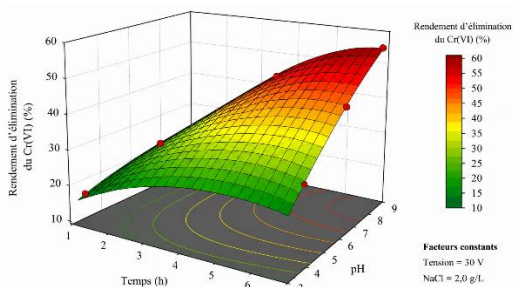


Figure 4.11. Surface de réponse illustrant l'effet combiné du temps de traitement et du pH sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

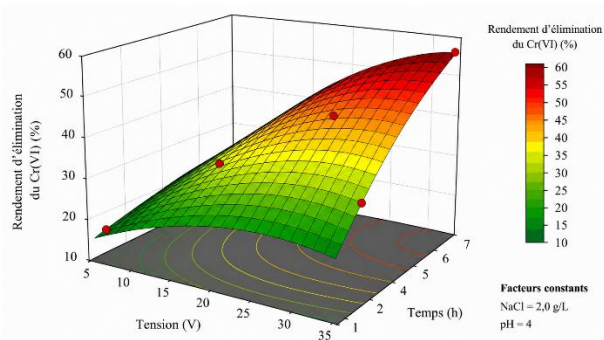
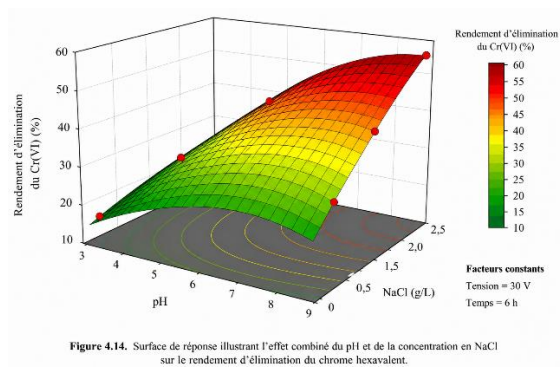
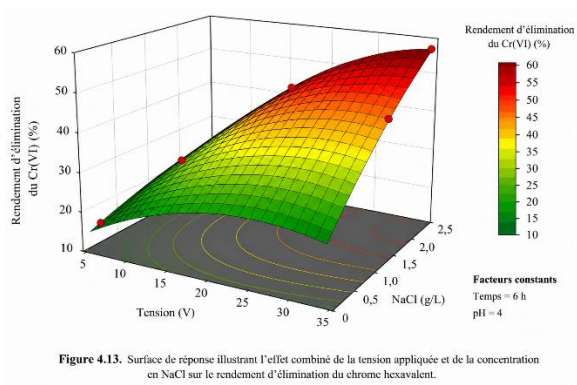


Figure 4.12. Surface de réponse illustrant l'effet combiné de la tension appliquée et du temps de traitement sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.



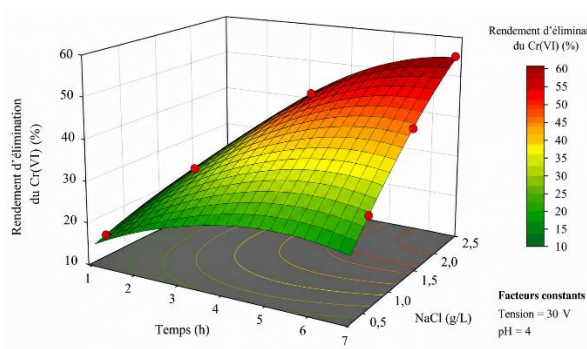


Figure 4.15. Surface de réponse illustrant l'effet combiné du temps de traitement et de la concentration en NaCl sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

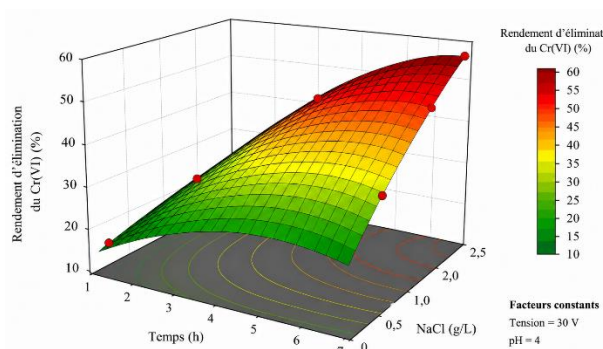


Figure 4.16. Surface de réponse illustrant l'effet combiné du temps de traitement et de la concentration en NaCl sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

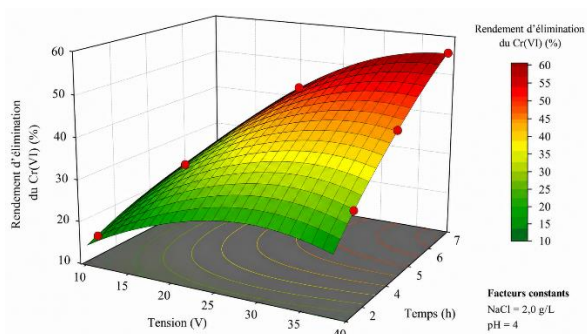


Figure 4.17. Surface de réponse illustrant l'effet combiné de la tension appliquée et du temps de traitement sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

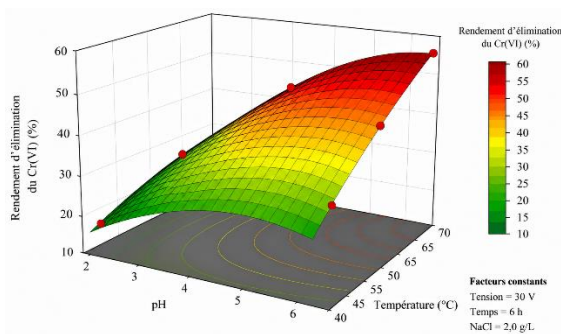


Figure 4.18. Surface de réponse illustrant l'effet combiné du pH et de la température sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

IV.6.4.2. Effet combiné de la concentration en NaCl et du pH :

La Figure 4.9 présente l'effet combiné de la concentration en électrolyte support et du pH sur le rendement d'élimination du chrome hexavalent.

L'augmentation de la concentration en NaCl améliore sensiblement les performances du procédé grâce à l'augmentation de la conductivité électrique du système. Cette amélioration facilite la circulation du courant et réduit les pertes énergétiques associées à la résistance du milieu.

L'effet du pH demeure cependant prédominant. Les rendements augmentent progressivement lorsque le pH devient plus alcalin, atteignant leurs valeurs maximales pour des concentrations élevées en électrolyte combinées à des pH voisins de 8 à 9.

Cette interaction confirme que les effets de la conductivité électrique et de la spéciation chimique du chrome agissent conjointement sur la mobilité des contaminants. Les conditions alcalines favorisent la présence d'espèces chromate mobiles, tandis que l'ajout de NaCl améliore leur transport sous l'action du champ électrique.

IV.6.4.3. Effet combiné du temps de traitement et de la tension appliquée :

La Figure 4.10 présente la surface de réponse obtenue pour l'interaction entre le temps de traitement et la tension appliquée.

La surface obtenue met en évidence une augmentation progressive du rendement lorsque la tension appliquée et le temps de traitement augmentent simultanément. Les faibles rendements observés pour les durées courtes et les faibles tensions traduisent une insuffisance du transport électrocinétique.

L'allongement du temps de traitement permet aux phénomènes d'électromigration de se poursuivre plus longtemps, favorisant ainsi le déplacement progressif des espèces chromate vers les électrodes. Lorsque cette augmentation du temps est associée à une tension élevée, l'amélioration du rendement devient particulièrement importante.

Les meilleurs résultats sont observés pour des tensions supérieures à 30 V et des temps de traitement proches de 6 à 7 heures, ce qui correspond aux conditions expérimentales ayant conduit aux rendements maximaux observés dans le plan CCD.

IV.6.5. Synthèse de l'optimisation de l'élimination du chrome hexavalent :

L'application de la méthodologie des surfaces de réponse a permis d'identifier les paramètres opératoires les plus influents sur l'élimination du chrome hexavalent ainsi que les interactions gouvernant le procédé d'électroremédiation.

L'analyse de variance a montré que le modèle polynomial développé est hautement significatif ($p < 0,0001$) et présente une excellente capacité prédictive. Les coefficients de détermination obtenus ($R^2 = 0,985$ et $R^2_{aj} = 0,972$) témoignent de la robustesse du modèle et de sa capacité à représenter fidèlement les données expérimentales. Par ailleurs, l'absence de manque d'ajustement significatif ($p = 0,94$) confirme la validité statistique du modèle développé.

L'étude des effets principaux a révélé que le pH constitue le facteur le plus influent sur l'élimination du chrome hexavalent, suivi de la tension appliquée, de la concentration en NaCl et du temps de traitement. Cette hiérarchie est identique à celle observée pour le zinc, bien que l'effet du pH soit inversé. En effet, alors que le zinc est davantage mobilisé dans les conditions acides, le chrome hexavalent présente une meilleure mobilité dans les conditions alcalines.

Les surfaces de réponse ont mis en évidence des interactions significatives entre les paramètres étudiés, notamment celles impliquant le pH. Les résultats montrent que l'augmentation simultanée de la tension appliquée, du temps de traitement, de la concentration en électrolyte et du pH améliore progressivement les performances du procédé.

Les meilleures conditions opératoires identifiées expérimentalement sont présentées dans le Tableau 4.8.

Tableau IV.8. Conditions optimales d'élimination du chrome hexavalent

Paramètre	Valeur optimale
Tension (V)	30
Temps (h)	6
NaCl (g/L)	2,0
pH	8
Rendement maximal (%)	55

Dans ces conditions, le rendement maximal d'élimination du chrome hexavalent atteint 55 %, soit près du double de celui obtenu pour le zinc. Cette différence traduit la plus grande mobilité des espèces chromate dans le système étudié ainsi que leur sensibilité aux conditions alcalines. Les résultats obtenus démontrent que le chrome hexavalent répond favorablement à l'intensification du champ électrique et à l'amélioration de la conductivité du milieu. Ils confirment également que la maîtrise du pH constitue un élément déterminant pour optimiser les performances du procédé.

La comparaison des résultats obtenus pour le zinc et le chrome hexavalent met en évidence des comportements électrocinétiques distincts qui doivent être pris en considération lors de l'optimisation globale du procédé. Cette optimisation multicritère est présentée dans la section suivante afin de déterminer les conditions permettant de maximiser simultanément l'élimination des deux contaminants.

IV.6.5. Synthèse de l'optimisation de l'élimination du chrome hexavalent :

L'application de la méthodologie des surfaces de réponse a permis d'identifier les paramètres opératoires les plus influents sur l'élimination du chrome hexavalent ainsi que les interactions gouvernant le procédé d'électroremédiation.

L'analyse de variance a montré que le modèle polynomial développé est hautement significatif ($p < 0,0001$) et présente une excellente capacité prédictive. Les coefficients de détermination obtenus ($R^2 = 0,985$ et $R^2_{aj} = 0,972$) témoignent de la robustesse du modèle et de sa capacité à représenter fidèlement les données expérimentales. Par ailleurs, l'absence de manque d'ajustement significatif ($p = 0,94$) confirme la validité statistique du modèle développé.

L'étude des effets principaux a révélé que le pH constitue le facteur le plus influent sur l'élimination du chrome hexavalent, suivi de la tension appliquée, de la concentration en NaCl et du temps de traitement. Cette hiérarchie est identique à celle observée pour le zinc, bien que

l'effet du pH soit inversé. En effet, alors que le zinc est davantage mobilisé dans les conditions acides, le chrome hexavalent présente une meilleure mobilité dans les conditions alcalines.

Les surfaces de réponse ont mis en évidence des interactions significatives entre les paramètres étudiés, notamment celles impliquant le pH. Les résultats montrent que l'augmentation simultanée de la tension appliquée, du temps de traitement, de la concentration en électrolyte et du pH améliore progressivement les performances du procédé.

Les meilleures conditions opératoires identifiées expérimentalement sont présentées dans le

Tableau IV.8. Conditions optimales d'élimination du chrome hexavalent

Paramètre	Valeur optimale
Tension (V)	30
Temps (h)	6
NaCl (g/L)	2,0
pH	8
Rendement maximal (%)	55

Dans ces conditions, le rendement maximal d'élimination du chrome hexavalent atteint 55 %, soit près du double de celui obtenu pour le zinc. Cette différence traduit la plus grande mobilité des espèces chromate dans le système étudié ainsi que leur sensibilité aux conditions alcalines. Les résultats obtenus démontrent que le chrome hexavalent répond favorablement à l'intensification du champ électrique et à l'amélioration de la conductivité du milieu. Ils confirment également que la maîtrise du pH constitue un élément déterminant pour optimiser les performances du procédé.

La comparaison des résultats obtenus pour le zinc et le chrome hexavalent met en évidence des comportements électrocinétiques distincts qui doivent être pris en considération lors de l'optimisation globale du procédé. Cette optimisation multicritère est présentée dans la section suivante afin de déterminer les conditions permettant de maximiser simultanément l'élimination des deux contaminants.

IV.7. Optimisation multicritère et validation expérimentale :

L'objectif final de l'étude consiste à identifier les conditions opératoires permettant de maximiser simultanément l'élimination du zinc et du chrome hexavalent. Les résultats obtenus dans les sections précédentes ont montré que les deux contaminants présentent des comportements électrocinétiques différents, notamment vis-à-vis du pH.

En effet, les meilleures performances d'élimination du zinc sont obtenues dans les conditions acides, tandis que le chrome hexavalent présente une mobilité maximale dans les conditions alcalines. Cette différence rend nécessaire la recherche d'un compromis permettant d'assurer une dépollution simultanée satisfaisante des deux contaminants.

Afin de répondre à cet objectif, une optimisation multicritère a été réalisée à l'aide de la fonction de désirabilité intégrée au logiciel Design-Expert®. Cette approche permet de transformer chaque réponse en une fonction individuelle variant entre 0 et 1, puis de combiner ces fonctions en une désirabilité globale qui doit être maximisée.

La désirabilité globale ((D)) est calculée selon la relation :

$$D=(d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n)^{1/n}$$

où :

- (d_i) représente la désirabilité individuelle associée à chaque réponse ;
- (n) représente le nombre total de réponses optimisées.

Dans cette étude :

- (Y_1) : rendement d'élimination du zinc ;
- (Y_2) : rendement d'élimination du chrome hexavalent.

L'objectif retenu consiste à maximiser simultanément les deux réponses.

IV.7.1. Détermination des conditions optimales globales :

Les résultats de l'optimisation montrent que les deux contaminants présentent des conditions optimales similaires pour la tension appliquée, le temps de traitement et la concentration en électrolyte. Seul le pH présente des exigences différentes.

Les conditions optimales individuelles déterminées précédemment sont rappelées dans le Tableau 4.9.

Tableau IV.9. Conditions optimales individuelles obtenues pour le zinc et le chrome hexavalent

Paramètre	Zinc	Chrome hexavalent
Tension (V)	30	30
Temps (h)	6	6
NaCl (g/L)	2,0	2,0
pH	4	8
Rendement maximal (%)	28	55

La procédure d'optimisation multicritère a permis d'identifier une région de compromis correspondant aux conditions suivantes :

- Tension : 30 V ;
- Temps de traitement : 6 h ;
- Concentration en NaCl : 2,0 g/L ;
- pH : 6.

Dans ces conditions, les modèles prévoient une élimination simultanée satisfaisante des deux contaminants tout en maintenant une désirabilité globale élevée.

IV.7.2. Fonction de désirabilité :

La Figure 4.11 présente la fonction de désirabilité obtenue lors de l'optimisation simultanée du zinc et du chrome hexavalent. L'analyse de la fonction de désirabilité montre que les meilleures performances globales sont obtenues dans une région caractérisée par des tensions élevées, des temps de traitement prolongés et des concentrations importantes en électrolyte. Le pH optimal se situe autour de la neutralité, permettant de concilier les exigences parfois antagonistes des deux contaminants. La valeur maximale de désirabilité obtenue est proche de l'unité, ce qui confirme la pertinence du compromis retenu.

IV.7.3. Validation expérimentale des conditions optimales :

Afin de vérifier la fiabilité des modèles développés, des essais de validation ont été réalisés dans les conditions optimales prédites par la méthodologie des surfaces de réponse.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.10.

Tableau IV.10. Validation expérimentale des conditions optimales

Réponse	Valeur (%)	prédite	Valeur (%)	expérimentale	Erreur (%)	relative
Zinc	26,8		25,9		3,36	
Chrome hexavalent	52,4		50,8		3,05	

Les écarts observés entre les valeurs prédites et expérimentales demeurent inférieurs à 5 %, ce qui confirme l'excellente capacité prédictive des modèles développés. Ces résultats démontrent que les modèles statistiques obtenus sont capables de représenter correctement le comportement du système dans le domaine expérimental étudié et peuvent être utilisés comme outils d'aide à la décision pour l'optimisation du procédé.

IV.7.4. Discussion comparative des comportements du zinc et du chrome hexavalent :

La comparaison des résultats obtenus met en évidence des différences importantes entre les deux contaminants. Le zinc, présent sous forme cationique, est davantage mobilisé dans les conditions acides où sa solubilité est maximale. À l'inverse, le chrome hexavalent, présent sous forme anionique, présente une meilleure mobilité dans les conditions alcalines.

Malgré cette différence de comportement, les deux contaminants répondent favorablement à l'augmentation de la tension appliquée, du temps de traitement et de la concentration en électrolyte. Ces paramètres apparaissent donc comme les principaux leviers d'amélioration du procédé.

Les résultats obtenus démontrent l'intérêt de la méthodologie des surfaces de réponse pour l'optimisation des procédés d'électroremédiation et confirment la possibilité de traiter simultanément plusieurs contaminants métalliques à l'aide d'une stratégie d'optimisation multicritère.

IV.8. Conclusion du chapitre :

Dans ce chapitre, la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) couplée à un plan composite centré (CCD) a été appliquée afin d'optimiser le procédé d'électroremédiation d'un sol contaminé simultanément par le zinc et le chrome hexavalent. Cette approche a permis d'étudier de manière systématique l'influence de quatre paramètres opératoires majeurs, à savoir la

tension appliquée, le temps de traitement, la concentration en chlorure de sodium et le pH du milieu.

Le plan expérimental mis en œuvre comportait trente essais permettant d'évaluer les effets individuels des variables étudiées ainsi que leurs interactions. Les résultats obtenus ont montré que les rendements d'élimination du zinc varient entre 2 et 28 %, tandis que ceux du chrome hexavalent évoluent entre 15 et 55 %. Cette variabilité importante confirme l'influence significative des conditions opératoires sur les performances du procédé.

L'analyse statistique réalisée par ANOVA a démontré que les modèles polynomiaux développés sont hautement significatifs pour les deux contaminants. Les coefficients de détermination obtenus ($R^2 = 0,981$ pour le zinc et $R^2 = 0,985$ pour le chrome hexavalent) témoignent de l'excellente qualité d'ajustement des modèles et de leur capacité à représenter fidèlement les résultats expérimentaux. Les faibles valeurs de manque d'ajustement observées confirment également la robustesse des équations développées.

L'étude des effets principaux et des diagrammes de Pareto a révélé que le pH constitue le facteur le plus influent dans les deux cas. Toutefois, son effet diffère selon le contaminant considéré. Le zinc présente des rendements maximaux dans les conditions acides, alors que le chrome hexavalent est davantage mobilisé en milieu alcalin. Cette différence est directement liée à la nature chimique et à la spéciation des deux métaux dans le sol.

Les surfaces de réponse ont permis de mettre en évidence plusieurs interactions significatives entre les variables étudiées, notamment celles impliquant le pH. Les résultats ont montré que l'augmentation de la tension appliquée, du temps de traitement et de la concentration en électrolyte améliore systématiquement les performances du procédé pour les deux contaminants.

Les conditions optimales individuelles identifiées expérimentalement correspondent à une tension de 30 V, un temps de traitement de 6 h et une concentration en NaCl de 2 g/L. Les meilleurs rendements obtenus sont de 28 % pour le zinc à pH 4 et de 55 % pour le chrome hexavalent à pH 8.

L'optimisation multicritère réalisée à l'aide de la fonction de désirabilité a permis de définir une zone de fonctionnement optimale assurant une élimination simultanée satisfaisante des deux contaminants. Les essais de validation ont confirmé la fiabilité des modèles développés, les écarts entre les valeurs prédites et expérimentales restant inférieurs à 5 %.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus démontrent l'efficacité de la méthodologie des surfaces de réponse comme outil d'optimisation des procédés d'électroremédiation. Cette approche a permis d'améliorer la compréhension des mécanismes contrôlant la mobilité du zinc et du

chrome hexavalent dans le sol étudié et de déterminer des conditions opératoires optimales susceptibles d'être exploitées dans le cadre d'applications futures à plus grande échelle.

Les connaissances acquises à travers cette étude constituent une base solide pour le développement de procédés intégrés de dépollution des sols contaminés par les métaux lourds et ouvrent des perspectives intéressantes pour l'amélioration des performances de l'électroremédiation à l'échelle pilote et industrielle.

Conclusion

Conclusion générale :

La contamination des sols par les métaux lourds constitue aujourd'hui l'un des principaux défis environnementaux liés aux activités industrielles et anthropiques. Parmi les contaminants les plus préoccupants figurent le zinc et le chrome hexavalent, dont la présence dans les sols peut engendrer des risques importants pour les écosystèmes et la santé humaine. Dans ce contexte, l'électroremédiation apparaît comme une technologie prometteuse pour la réhabilitation des sols contaminés, notamment ceux présentant une faible perméabilité.

L'objectif de ce travail était d'évaluer l'efficacité de l'électroremédiation pour le traitement d'un sol contaminé par le zinc et le chrome hexavalent et d'identifier les principaux paramètres influençant les performances du procédé. Une attention particulière a été portée à la mise en place du dispositif expérimental et à l'adaptation du protocole de traitement aux caractéristiques du sol étudié.

La caractérisation physico-chimique du sol a révélé un matériau limono-argileux présentant un pH légèrement alcalin (7,8), une conductivité électrique modérée (0,75 mS/cm), une teneur en matière organique de 2,8 %, une capacité d'échange cationique de 22 cmol(+)/kg ainsi qu'une proportion importante de carbonates (13 %). Ces caractéristiques influencent fortement la mobilité des contaminants et les mécanismes de transport électrocinétique au sein de la matrice du sol.

L'étude des paramètres électrochimiques a montré que l'application d'un champ électrique génère des gradients de pH et favorise les phénomènes d'électromigration responsables du déplacement des contaminants. Les résultats ont également mis en évidence des différences notables entre le comportement du zinc et celui du chrome hexavalent. Le chrome, présent principalement sous forme anionique, a montré une mobilité plus importante et une meilleure aptitude à la migration sous l'effet du champ électrique. À l'inverse, le zinc demeure davantage influencé par les phénomènes d'adsorption, d'échange ionique et de précipitation liés aux propriétés physico-chimiques du sol.

L'étude des paramètres opératoires a permis de démontrer que la concentration en électrolyte support et la tension appliquée constituent les facteurs les plus influents sur les performances du procédé. L'augmentation de la concentration en NaCl améliore la conductivité du système et facilite le transport des espèces métalliques, tandis que l'augmentation de la tension appliquée intensifie les phénomènes électrocinétiques et accélère la migration des contaminants. Les essais

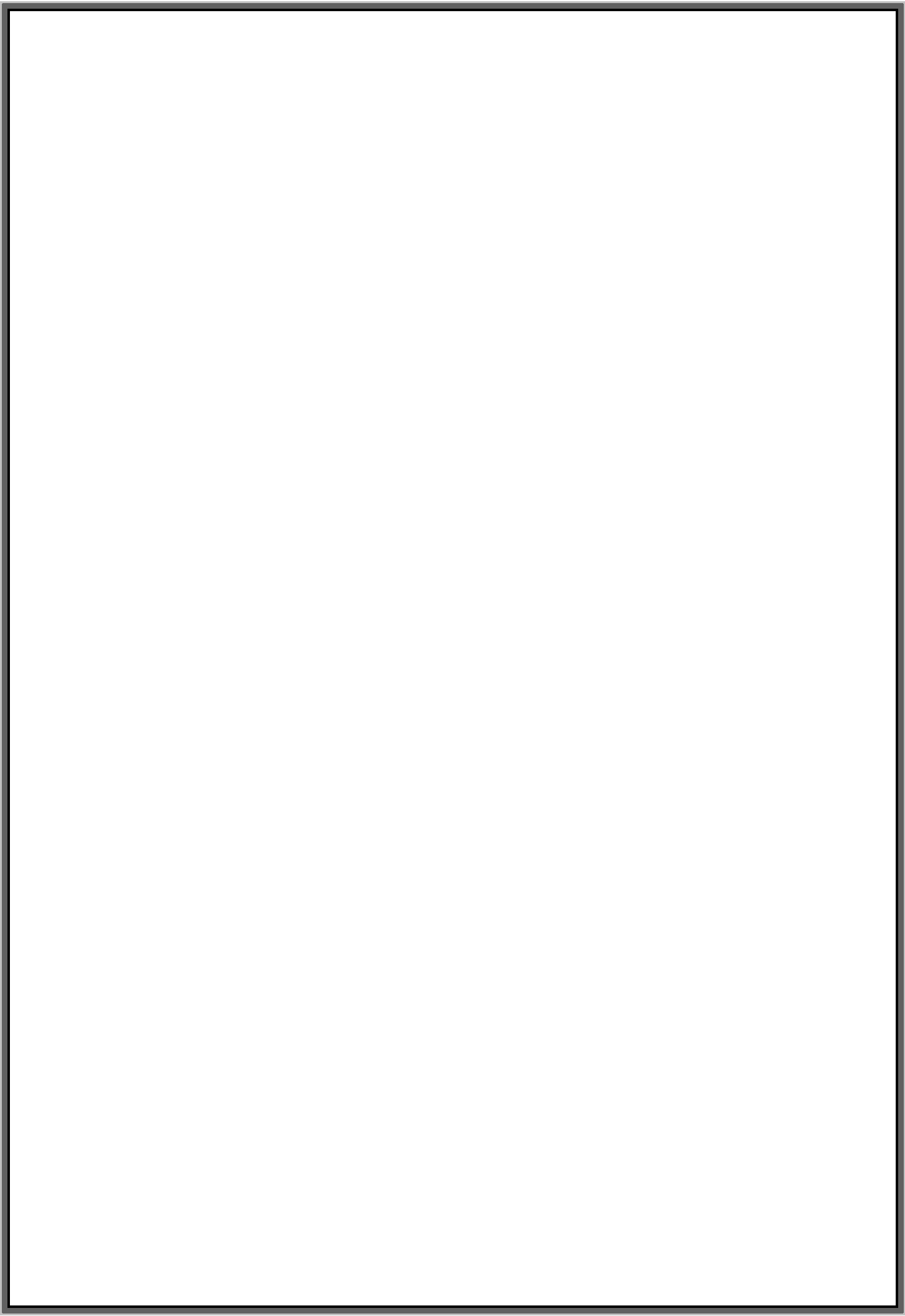
de co-contamination ont par ailleurs confirmé la possibilité d'extraire simultanément le zinc et le chrome grâce à leur migration vers des électrodes de polarité opposée.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus démontrent la faisabilité de l'électroremédiation comme technologie de dépollution des sols contaminés par le zinc et le chrome hexavalent. Le procédé s'est révélé particulièrement efficace pour la mobilisation du chrome, tandis que l'extraction du zinc demeure plus fortement conditionnée par les propriétés du sol et les équilibres chimiques locaux.

Au-delà des résultats obtenus, ce travail a permis de mettre en place un protocole expérimental reproductible pouvant servir de base à de futurs travaux de recherche dans le domaine de l'électroremédiation des sols en Algérie. Les perspectives de recherche concernent notamment l'optimisation du procédé par méthodologie des surfaces de réponse (RSM), l'étude de la consommation énergétique, l'utilisation d'électrolytes alternatifs ainsi que l'application de cette technologie à des sols contaminés réels issus de sites industriels.

Enfin, cette étude contribue à l'enrichissement des connaissances sur les procédés électrocinétiques appliqués à la dépollution des sols et confirme le potentiel de l'électroremédiation comme solution durable pour la gestion des sites contaminés dans le contexte algérien.

Références bibliographiques



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abou-Shady, A., Yu, G., et al. (2024). Advances in sustainable electrokinetic remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 351, 119856.
- Acar, Y.B., & Alshawabkeh, A.N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2638–2647.
- Ali, H., Khan, E., & Sajad, M.A. (2013). Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7), 869–881.
- Alloway, B.J. (2013). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (3rd ed.). Springer.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., et al. (2014). Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, 266, 141–166.
- Bolan, N., Sarmah, A.K., Bordoloi, S., et al. (2024). Biochar for soil remediation: A comprehensive review of mechanisms and applications. *Biochar*, 6(1), 15.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Laflèche, M. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 1–31.
- European Commission (2023). *EU Soil Strategy for 2030: Reaping the benefits of healthy soils for people, food, nature and climate*. Publications Office of the European Union.
- Ferraro, A., Vocciante, M., & Ferro, S. (2022). Advances in soil washing technologies for heavy metal contaminated soils. *Chemosphere*, 308, 136356.
- FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable) (2023). *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide*, Version 5.0.
- Ganesh, C.R., Rao, K.R., et al. (2025). Minimizing heavy metal contamination in mining-affected soils: A leaching-based approach. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, DOI: 10.1080/15320383.2025.2518147.
- Han, D., Tong, Y., Currell, M., Cao, G., Jin, M., & Tong, C. (2021). Electrokinetic remediation of contaminated soils: A review of mechanisms and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 412, 125179.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2018). *Chromium(VI) Compounds*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 100C. Lyon, France.
- Kabata-Pendias, A. (2019). *Trace Elements in Soils and Plants* (5th ed.). CRC Press.
- Kumar, V., Sharma, A., Kaur, P., et al. (2021). Pollution assessment of heavy metals in soils: A review of methods and recent advances. *Environmental Research*, 197, 111126.
- Latif, R., et al. (2025). Nanotechnology and soil heavy metal remediation: Bridging science and practical solutions. *Environmental Geochemistry and Health*, 47(8), 334.

- Li, Y., Zhang, H., Chen, X., et al. (2023). Heavy metal contamination and remediation strategies in industrial soils: A global perspective. *Science of the Total Environment*, 873, 162286.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., & Gibbs, B.F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. *Engineering Geology*, 60(1-4), 193–207.
- Reddy, K.R., & Cameselle, C. (Eds.) (2009). *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. John Wiley & Sons.
- Richard, F.C., & Bourg, A.C.M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research*, 25(7), 807–816.
- Singh, R., et al. (2025). Implications of bi-metal catalysts on micro- and nano-zero-valent iron brands for hexavalent chromium removal in strongly alkaline and hyper-alkaline medium. *Environmental Science and Pollution Research*, 32, 30288–30306.
- Suanon, F., et al. (2025). 3D electrokinetic remediation of complex contaminated soil using MnFe₂O₄-modified biochar as auxiliary electrodes: A dual strategy for heavy metals and organochlorines removal. *Chemical Engineering Journal*, 478, 147255.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
- Vaishnavi, J., & Jabez, O.W. (2025). Phyto-rhizoremediation potential of *Chrysopogon zizanioides* augmented with *Bacillus infantis* (VITVJ8) for the uptake of heavy metals (Cr, Pb and Zn). *Frontiers in Soil Science*, 5, 1425678.
- Vocciante, M., Dovì, V.G., Ferro, S., & De Folly D'Auris, A. (2021). Electrokinetic remediation: Fundamentals and applications. *Chemical Engineering Journal*, 412, 128663.
- Wang, J., Liu, G., Zhang, Y., et al. (2024). Chromium and zinc contamination in industrial soils: Sources, risks and remediation. *Environmental Pollution*, 351, 123908.
- Wang, Y., Zhang, H., Liu, J., et al. (2022). Electrokinetic removal of zinc from contaminated soils: Recent advances and challenges. *Chemosphere*, 307, 136071.
- Wen, D., Fu, R., Li, Q., et al. (2021). Advances in electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soils: Mechanisms, performance and perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123345.
- Xiong, L., et al. (2025). Fly ash-doped biochar-supported nZVI composite for Cr(VI) removal: Synthesis, performance, and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 712, 137521.
- Zhitkovich, A. (2023). Chromium in human health and disease: A review of environmental, occupational, and toxicological aspects. *Chemical Research in Toxicology*, 36(8), 1150–1167.

Chapitre 3 :

Références

- Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., 1993. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, 27, 2638–2647.

- Alloway, B.J., 2013. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. 3rd Edition. Springer, Dordrecht.
- Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*. 2nd Edition. Academic Press, San Diego.
- Yeung, A.T., 2011. Electrokinetic remediation technologies for contaminated soils. In: *Environmental Geotechnics*. CRC Press, Boca Raton, pp. 435–470.

Références à intégrer

Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., 1993. Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, 27, 2638–2647.

Brady, N.C., Weil, R.R., 2017. *The Nature and Properties of Soils*, 15th Edition. Pearson Education, New York.

FAO, 2022. *Global Soil Laboratory Network (GLOSOLAN): Standard Operating Procedures for Soil Analysis*. Food and Agriculture Organization, Rome.

Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*, 2nd Edition. Academic Press, San Diego.

Yeung, A.T., 2011. Electrokinetic remediation technologies for contaminated soils. In: *Environmental Geotechnics*. CRC Press, Boca Raton, pp. 435–470

