

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA  
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCE DE LA NATURE ET DE LA VIE  
DEPARTEMENT DES SCIENCES AGRONOMIQUES

**THESE**

**Présentée**

**Par Kessab Amira**

**En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en sciences Agronomiques**

**Option : hydro-pédologie en régions arides**

**THEME**

**Evaluation de la Contribution des carbonates dans  
la rétention des polluants métalliques dans les sols**

**Devant le jury composé de :**

**Encadreur : Guimeur Kamel                      Professeur (Université Med Khider-Biskra)**

**Co-Encadreur : Hachi Mohamed MCA (Université Ziane Achour-Djelfa)**

**Devant le jury :**

<b>Mr</b>	<b>Mehaoua mohamed seghir</b>	<b>Prof</b>	<b>Président</b>
<b>Mme</b>	<b>Mancer Halima</b>	<b>Prof</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme</b>	<b>Hiouani Fatima</b>	<b>Prof</b>	<b>Examinatrice</b>

**Année universitaire : 2024/2025**

## Dédicaces

*À mes parents, à mon époux, qui m'ont donné le courage pour réaliser ce travail.*

*À mes enfants Nélia & Mohamed*

*À mes chères sœurs*

*A mon Frère Dahmen et son épouse Samira*

*À mes neveux et mes nièces*

*À ma deuxième famille ma belle mère, mon beau frère et ma belle-sœur  
À mes copines Yasmine & Chahinez*

## Remerciements

*J'exprime mes plus sincères remerciements à Mr Hachi mohamed, Mr Guimeur Kamel, Mr Boumaraaf Belkacem pour avoir consacré une partie de leurs temps au suivi de cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à Mr Bouzidi Abdelkader pour tous ses conseils pour la réalisation de ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude et tous mes remerciements au Pr Mehaoua Mohamed seghir d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance, ainsi qu'à tous les membres : Mme Mancer Halima et Mme Hiouani Fatima qui ont acceptées de juger ce modeste travail.*

*C'est avec une grande émotion que je remercie sincèrement Pr Mimeche Fateh de l'université de Msila , Pr Sahel Boudejmaa, del'Université de Djelfa , Pr Imessaoudene Ali de l'université de Bouira , Mr lakhder djedilat responsable au bureau (B.N.ED.E.R Djelfa) pour toute l'aide qu'il m'ont donné et leurs soutien continu et sans faille.*

*Je remercie tout l'équipe du laboratoire de département d'agronomie dans les deux universités de Djelfa et Biskra.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont contribué à ma formation depuis mon premier jour à l'école jusqu'au jour de ma soutenance.*

## تقييم مساهمة الكربونات في احتجاز الملوثات المعدنية في التربة

### الملخص

تعدّ التلوث بالكروم سداسي التكافؤ مشكلة خطيرة قد تؤثر على الصحة البشرية والبيئة. تهدف هذه الدراسة إلى تقييم مساهمة الكربونات في امتصاص الكروم في التربة التي تحتوي على تركيزات مختلفة من الكربونات في منطقة غنية بالكربونات في الجلفة.

تمت دراسة الاحتجاز على ثلاث أنواع من التربة تحتوي على تركيزات مختلفة من الحجر الجيري الكلي، حيث بدأنا بدراسة فيزيائية وكيميائية للتربة تلتها دراسة امتصاص عن طريق تعديل بعض معايير الامتصاص مثل: زمن الاتصال، الرقم الهيدروجيني، درجة الحرارة، سرعة التحريك، التركيز الأولي للكروم، وأخيراً مقارنة احتجاز الكروم في الترب الثلاث مقارنة بمعدلات الكربونات.

(بين 0.9984 و 0.997  $R^2$ ) أظهرت النتائج أن الامتصاص يتبع حركية من الدرجة الثانية الزائفة مع معامل ارتباط جيد وكانت طاقات التفعيل 12.85 و 16.44 كيلوجول/مول، مما يشير إلى أن آلية الامتصاص هي فيزيائية. تتوافق البيانات مع نموذج فريندليش وليس مع نموذج لانغموير وجوفانوفيتش، مما يعني أن الامتصاص يحدث على أسطح غير متجانسة ، مما (-14.07 / -15.54)  $\Delta H_0 < 0$ ) ومن النوع الإكزوتيرمي (-7.4 / -9.49)  $\Delta G_0 < 0$ ) كان الامتصاص عفويًا يعني أنه يُفضّل عند درجات حرارة منخفضة.

تشير نتائجنا إلى أن استخدام الكربونات، مثل الحجر الجيري المسحوق، يمكن أن يساعد في تثبيت المعادن الثقيلة في التربة الملوثة، مما يقلل من سمومها ويحسن خصوبة التربة. هذه الطريقة بسيطة وميسورة التكلفة، وتعزز كل من الزراعة وتنقية التربة. من الضروري تدريب المزارعين على تطبيقها بشكل صحيح. وعلى الرغم من أن الدراسات الأوسع لازمة، فإن إجراء اختبارات على الأراضي الملوثة سيساعد في تقييم فعالية وتكاليف هذه الطريقة.

الامتصاص، فريندليش، الكروم سداسي التكافؤ، الكربونات: الكلمات المفتاحية.

## Evaluation of the Contribution of Carbonates in the Retention of Metallic Pollutants in Soils

### Abstract

Pollution by hexavalent chromium is a serious problem that can affect both human health and the environment. This study aims to evaluate the contribution of carbonates in chromium sorption in soils with varying carbonate concentrations in the carbonate-rich region of Djelfa. The retention study was based on three soils containing different concentrations of total limestone. It began with a physico-chemical analysis of the soils, followed by a sorption study where several sorption parameters were modified: contact time, pH, temperature, agitation speed, initial chromium concentration, and finally, a comparison of chromium retention on the three soils relative to their carbonate content.

The results showed that sorption followed a pseudo-second-order kinetics with a high regression coefficient ( $R^2$  between 0.9984 and 0.997). The activation energies were 12.85 and 16.44 kJ/mol, indicating that the sorption mechanism is physical in nature. The data were compatible with the Freundlich model, but not with the Langmuir and Jovanovic models, suggesting that adsorption occurs on heterogeneous surfaces.

Adsorption was spontaneous ( $\Delta G_0 < 0$ ) (-7.4 / -9.49) and exothermic ( $\Delta H_0 < 0$ ) (-14.07 / -15.54), meaning it is favored at low temperatures.

Our results indicate that using carbonates, such as ground limestone, can help stabilize heavy metals in contaminated soils, reducing their toxicity and improving soil fertility. This method is simple and cost-effective, supporting both agriculture and soil decontamination. It is essential to train farmers on its proper application. While larger-scale studies are needed, testing on polluted lands will help assess the effectiveness and costs of this approach.

**Keywords:** Adsorption, Freundlich, hexavalent chromium, carbonates.

## **Evaluation de la Contribution des carbonates dans la rétention des polluants métalliques dans les sols**

### **Résumé**

La pollution par le Cr hexavalent présente un problème grave qui peut toucher la santé humaine et l'environnement, cette étude a pour but d'évaluer la contribution des carbonates dans la sorption du chrome dans des sols avec différentes concentration en carbonates, dans une région carbonatée à Djelfa.

L'étude de rétention a été basée sur trois sols contenant des différentes concentrations en calcaire total, on a commencé par une étude physico-chimique des sols suivie par une étude de sorption en modifiant quelques paramètres de sorption : Temps de contact, pH, température, vitesse d'agitation, la concentration initiale du chrome, et enfin une comparaison de rétention du chrome sur les trois sols par rapport aux taux de carbonates.

Les résultats ont montré que la sorption suivait une cinétique de pseudo-second ordre avec un bon coefficient de régression  $R^2$  (0,9984- 0,997). Les énergies d'activation étaient de 12,85 et 16,44 kJ/mol, ce qui indique que le mécanisme de sorption est nature physique. Les données sont compatibles avec le modèle de Freundlich et non pas avec le modèle de Langumir et Jovanovic, ce qui traduit que l'adsorption se déroule sur des surfaces hétérogènes.

L'adsorption était spontanée  $\Delta G^0 < 0$  (-7,4 / -9,49) et de type exothermique  $\Delta H^0 < 0$  (-14,07 / -15,54) donc elle est favorisée à basse température,

Nos résultats indiquent que l'utilisation de carbonates, tels que le calcaire broyé, permet de stabiliser les métaux lourds dans les sols contaminés, réduisant leur toxicité et améliorant la fertilité. Cette méthode, simple et abordable, favorise à la fois l'agriculture et la décontamination des sols. Il est essentiel de former les agriculteurs à son application. Bien que des études plus larges soient nécessaires, des tests sur des terrains pollués permettront d'évaluer l'efficacité et les coûts de cette approche.

**Mots clés :** Adsorption, freundlich, chrome hexavalent, carbonates .

## **Abréviation**

**USDA** United States Département of Agriculture

**MET** Microscope électronique à transmission

**MEB** Microscope électronique à balayage

**M O** Matière organique

**IUPAC** l'International Union of pure and Applied Chemistry

**CPCSC** Commission de Pédologie et de Cartographie des Sols

**O .N.M** Office nationale de la météorologie

**B.N.D.E.R** Bureau d'études spécialisé en développement agricole et rural

**A.F.N.OR** Association française de normalisation

**EPA** Agence de protection de l'environnement

**ETM** Eléments traces métalliques

**SEDAT** Société des études diverses et d'assistance

# Liste des tableaux

<b>Tableau 01</b> :Structure du sol .....	12
<b>Tableau 02</b> : les types des pores.....	13
<b>Tableau 03</b> : Type d'effervescence en fonction de la teneur en $\text{CaCO}_3$ .....	19
<b>Tableau 04</b> : source de pollution et risque sanitaire.....	26
<b>Tableau 05</b> :Classification des polluants majeurs dans le sol.....	27
<b>Tableau 06</b> : Teneurs en éléments métalliques ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) dans des sols des divers horizons de sols.....	28
<b>Tableau 07</b> :Effets toxiques de Cr chez l'homme.....	34
<b>Tableau 08</b> : Certaines propriétés des métaux lourds de base.....	42
<b>Tableau 09</b> : modèles mathématiques d'isotherme.....	46
<b>Tableau 10</b> : Typologie des sols de la wilaya de Djelfa .....	50
<b>Tableau 11</b> : Répartition des températures minimales (m), maximales (M) et Moyennes par mois.....	52
<b>Tableau 12</b> : Pluviométrie mensuelle et annuelle.....	52
<b>Tableau 13</b> :Répartition saisonnière des pluies.....	53
<b>Tableau 14</b> : Classification des sols d'après leur teneur en matière organique.....	57
<b>Tableau 15</b> :La gamme de pH des sols(Gauchers&Soltser, 1981).....	57
<b>Tableau 16</b> : Echelle granulométrique des constituants du sol.....	58
<b>Tableau 17</b> : interprétation du taux de calcaire dans le sol.....	59
<b>Tableau 18</b> : les valeurs de pH des sols testés à $23^\circ\text{C}$ .....	65
<b>Tableau 19</b> : Les valeurs de CE des sols testés à $23^\circ\text{C}$ .....	65
<b>Tableau 20</b> : Les concentrations de calcaire total des sols testés à $23^\circ\text{C}$ .....	66
<b>Tableau 21</b> :Les concentrations de calcaire actif des sols testés à $23^\circ\text{C}$ .....	66
<b>Tableau 22</b> : Les valeurs de C.E.C en ( $\text{még}/100\text{g}$ ) des sols testés à $23^\circ\text{C}$ .....	66
<b>Tableau 23</b> : Les valeurs de L'humidité en % des sols testés à $23^\circ\text{C}$ .....	67

<b>Tableau 24</b> : Les valeurs de la matière organique en % des sols testés à 23°C.....	67
<b>Tableau 25</b> : Résultats de l'analyse granulométrique des trois sols en pourcentage.....	68
<b>Tableau 26</b> : paramètres cinétique de la sorption du Cr (VI).....	72
<b>Tableau 27</b> : les paramètres thermodynamique de la sorption du Cr(VI).....	80
<b>Tableau 28</b> : les paramètres du modèle freundlich.....	83
<b>Tableau 29</b> : comparaison de rétention du Cr(VI) sur sol entier et sol avec extraction des carbonates.....	84
<b>Tableau 30</b> : Résultats de taux de carbonates en % et rétention du Cr (VI) sur la partie carbonates en %.....	92
<b>Tableau 31</b> : paramètres statistique des sols.....	94
<b>Tableau 32</b> : Résultats de corrélation de pearson.....	95
<b>Tableau 33</b> :de Corrélation des rangs de Spearman.....	96
<b>Tableau 34</b> :Résultats de corrélations partielles.....	97
<b>Tableau 35</b> :Résultats de covariances des points.....	98



## Liste des figures

<b>Figure 01:</b> Evolution de la matière organique du sol .....	6
<b>Figure 02:</b> Eléments structuraux des tétraèdres .....	7
<b>Figure 03 :</b> Eléments structuraux des hexagone.....	8
<b>Figure 04:</b> éléments structuraux des hexagones.....	8
<b>Figure 05:</b> éléments structuraux de Kaolinite.....	8
<b>Figure 06:</b> schéma d'un profil pédologique.....	11
<b>Figure 07 :</b> triangle de texture .....	14
<b>Figure 08:</b> Les facteurs de la pédogénèse.....	15
<b>Figure 09 :</b> Les sources anthropiques de la pollution du sol.....	23
<b>Figure 10 :</b> Fonction de quelques éléments dans l'organisme.....	26
<b>Figure 11 :</b> interactions entre les métaux lourds et les constituants du sol.....	39
<b>Figure 12 :</b> Relation solide/solution contrôlant la teneur en ETM de la solution du sol.....	40
<b>Figure 13 :</b> Interaction entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	41
<b>Figure 14:</b> classification des isothermes.....	45
<b>Figure 15 :</b> adsorption/désorption des métaux lourds sur surface solide du sol.....	47
<b>Figure 16 :</b> Situation géographique de la zone d'étude.....	48
<b>Figure 17 :</b> Carte pédologique, Région de Djelfa, région de Djelfa.....	49
<b>Figure 18:</b> Variation mensuelle des températures minimales, maximales, et moyennes.....	51
<b>Figure 19 :</b> Histogramme de variation mensuelle de précipitation (mm).....	52
<b>Figure 20 :</b> Répartition saisonnière des précipitations en pourcentage.....	53
<b>Figure 21:</b> Diagramme Ombro-thermique station de Djelfa.....	54
<b>Figure 22:</b> les échantillons de sols sur la zone calcaire.....	55

<b>Figure 23</b> : Cinétique d'adsorption du Cr(VI) pour les trois sols.....	69
<b>Figure 24</b> : Modélisation du sol 1 pseudo-second ordre.....	70
<b>Figure 25</b> : Modélisation du sol 2 pseudo-second ordre.....	71
<b>Figure 26</b> : Modélisation du sol 3 pseudo-second ordre.....	72
<b>Figure 27</b> : L'effet du pH sur l'adsorption du chrome VI.....	76
<b>Figure 28</b> : L'effet de la température sur l'adsorption du chrome VI.....	77
<b>Figure 29</b> : effet de la concentration initiale du chrome hexavalent sur l'adsorption du Cr(VI). .....	78
<b>Figure 30</b> :L'effet de l'agitation sur l'adsorption du chrome VI.....	79
<b>Figure 31</b> : isotherme d'adsorption pour les trois sols.....	81
<b>Figure 32</b> :modèle d'isotherme de freundlich des trois sols.....	82
<b>Figure 33</b> :contribution des carbonates dans la rétention du chrome hexavalent sur les trois sols.....	84
<b>Figure 34</b> : quelques types de liaison entre deux variables.....	91
<b>Figure 35</b> les nuages de points à deux variables (taux de carbonates% et la rétention du chrome%)......	93
<b>Figure 36</b> : Matrice de corrélation de pearson entre la taxe de carbonates et le taux de rétention du chrome.....	96

# Sommaire

Résumé

Abréviation

Liste des tables

Liste des figures

Introduction

Générale.....1

## Partie Bibliographique

### Chapitre 1 : Généralité sur les sols

1.1. Introduction.....4

1.2. Les composants du sol.....4

1.3. Les Argiles .....6

1.3.1. Les types d'organisation des argiles .....6

1.3.2. Les éléments structuraux des argiles .....7

1.3.3. Propriétés des Argiles .....9

1.4. Profil du sol .....10

1.5. Structure et texture du sol.....11

1.6. La pédogenèse .....14

1.7. La classification des sols :.....15

1.8. La classification des sols calcaires .....16

1.9. Les Sols calcaires .....17

1.9.1. Le carbonate de calcium.....17

1.9.2. La dissolution du carbonate de calcium .....17

1.9.3. La précipitation du carbonate de calcium .....18

1.9.4. Forme d'accumulation du calcaire .....18

1.9.5. Les horizons des sols calcaires.....19

1.9.6. Influence du calcaire sur certaines propriétés du sol.....20

1.10. L'influence du taux du calcaire sur la sorption des métaux lourds.....21

1.11. Le comportement de microorganismes dans un sol calcaire.....	22
1.12. Le comportement des végétaux dans un sol calcaire.....	22

## Chapitre 2 : Pollution du sol

2.1. Introduction.....	24
2.2. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds.....	25
2.2.1. Origine naturelle des métaux lourds.....	25
2.2.2. Origine anthropique des métaux lourds.....	25
2.3. Les types des polluants : .....	26
2.3.1. Les métaux lourds :.....	26
2.3.2. La répartition des éléments traces métalliques dans les fractions du sol ...	29
2.3.3. Le transfert des métaux lourds.....	29
2.3.3.1. Transfert vers les plans d'eau .....	29
2.3.3.2. Transfer taux plantes.....	30
2.3.4. Propriétés de quelques métaux lourds .....	30
2.3.4.1. Le cadmium.....	30
2.3.4.2. Le cuivre.....	30
2.3.4.3. Le Plomb.....	31
2.3.4.4. Le Zinc .....	31
2.3.4.5. Le nickel .....	31
2.3.4.6. Le Chrome.....	32
2.3.4.6.1. Chrome trivalent Cr(III).....	32
2.3.4.6.2. Chrome hexavalent (VI).....	32
2.3.4.7. La toxicité du chrome chez l'homme.....	33
2.3.4.8. Toxicité du Cr pour les plantes.....	35
2.3.4.9. Toxicité du chrome pour les microorganismes.....	35

## Chapitre 3 ; Généralité sur le phénomène d'adsorption

3.1. Introduction.....	36
3.2. Les types d'adsorption.....	36
3.2.1. L'adsorption chimique.....	36

3.2.2. L'adsorption physique.....	36
3.3. Les surfaces d'adsorption des métaux lourds.....	37
3.3.1. Les constituants inorganiques.....	37
3.3.2. Les constituants organiques.....	38
3.4. Précipitation des métaux lourds.....	39
3.5. L'incorporation des métaux lourds dans les pores.....	41
3.5.1. Substitution dans le corps du réseau cristallin.....	41
3.5.2. Inclusion (piégeage mécanique).....	41
3.6. Rapport de distribution des métaux lourds .....	42
3.7. Les facteurs affectant la sorption.....	43
3.7.1. Le pH.....	43
3.7.2. La température.....	43
3.7.3. Composition chimique.....	43
3.7.4. Concentration des éléments.....	43
3.7.5. Capacité d'échange cationique.....	43
3.8. Isotherme d'adsorption .....	44
3.8.1. Les modèles d'isotherme.....	45
3.9. La désorption des métaux lourds.....	47

## Partie Expérimentale

### Chapitre 4 : Présentation de la zone d'étude

4.1. Situation géographique.....	48
4.1.2. Typologie des sols .....	48
4.1.3. Climatologie.....	51
4.1.3.1. Température.....	51
4.1.3.2. Précipitations.....	52
4.1.3.3. Le diagramme ombrothermique.....	54
4.2. Choix du site et échantillonnage.....	54

### Chapitre 5 : Analyses physicochimiques des sols

<b>5.1. Les paramètres physicochimiques des sol .....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.1. La perte au feu.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.2. L'humidité.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.3. La matière organique.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.4 .Mesure du Ph du sol.....</b>	<b>57</b>
<b>5.1.5. Conductivité électrique .....</b>	<b>58</b>
<b>5.1.6. Analyse granulométrique .....</b>	<b>58</b>
<b>5.1.7. Calcaire total .....</b>	<b>59</b>
<b>5.1.8. Calcaire actif .....</b>	<b>60</b>
<b>5.1.9. Capacité d'échange cationique CEC .....</b>	<b>60</b>
<b>5.2. Evaluation de l'adsorption du chrome dans le sol.....</b>	<b>61</b>
<b>5.2.1. La cinétique d'adsorption.....</b>	<b>61</b>
<b>5.2.2. Quelques paramètres affectant la sorption.....</b>	<b>62</b>
<b>5.2.2.1. Effet du pH de la solution .....</b>	<b>62</b>
<b>5.2.2.2. Effet de la température .....</b>	<b>62</b>
<b>5.2.2.3. Effet de la concentration initiale.....</b>	<b>63</b>
<b>5.2.2.4. Effet de la vitesse d'agitation.....</b>	<b>63</b>
<b>5.3. L'analyse thermodynamique.....</b>	<b>63</b>
<b>5.4. Test (Q2) et analyse de corrélation .....</b>	<b>64</b>
<b>Chapitre 6 : Résultats des analyses physicochimiques</b>	
<b>6.1. Caractérisation des paramètres physicochimique du sol .....</b>	<b>65</b>
<b>6.2. La sorption du chrome hexavalent pour les trois sols:.....</b>	<b>69</b>
<b>6.2.1. L'étude cinétique.....</b>	<b>69</b>
<b>6.2.2. Modélisation cinétique de l'adsorption .....</b>	<b>70</b>
<b>6.3. Méthode de Batch .....</b>	<b>73</b>
<b>6.3.1. Conditions expérimentales.....</b>	<b>73</b>
<b>6.3.2. Processus de Mesure et Calcul du Taux de Sorption.....</b>	<b>74</b>
<b>6.4. L'effet de quelques paramètres affectant la sorption du Cr(VI) ... ..</b>	<b>75</b>
<b>6.4.1. L'effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI).....</b>	<b>76</b>

6.4.2. L'effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI).....	77
6.4.3. L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption Cr(VI).....	78
6.4.4. L'effet de l'agitation sur l'adsorption du Cr(VI).....	79
6.5. Les paramètres thermodynamique de l'adsorption.....	80
6.6 L'isotherme d'adsorption.....	80
6.6.1. Modèle de Freundlich.....	82
6.7. L'évaluation de l'effet des carbonates sur l'adsorption du chrome hexavalent.....	83
6.8.test de Q2 .....	85

## Chapitre 7 : Analyse Statistique

7.1.Introduction.....	89
7.2.La corrélation.....	89
7.2.1.Les coefficients de corrélation.....	89
7.2.1.1.Le coefficient de corrélation linéaire de Bravais-Pearson.....	90
7.2.1.2.Le coefficient de corrélation de rang de Spearman.....	90
7.2.2.Les formes de liaison .....	90
7.3. Statistique résumé.....	92
7.3.1. Quelques paramètres statistiques de nos échantillons de sols.....	93
7.3.2.Résultats de Corrélation.....	95
7.3.2.1. Corrélation de pearson.....	95
7.3.2.2. Corrélation des rangs de spearman.....	96
7.3.2.3.Résultats de corrélations partielles.....	97
7.3.3.Résultats de covariances.....	98
Conclusion.....	99
Conclusion Générale.....	100
Liste Bibliographique	
Publication scientifique	

# **Introduction Générale**



## Introduction Général

Les activités humaines, notamment les secteurs agricoles, urbains et industriels, connaissent une expansion constante, ce qui conduit à une contamination progressive de l'environnement par divers polluants, dont les métaux lourds. Ces métaux, en raison de leurs propriétés chimiques particulières, posent des problèmes environnementaux et sanitaires majeurs. Si de nombreuses molécules organiques peuvent être dégradées naturellement par des processus biologiques ou chimiques, les métaux lourds n'ont pas cette capacité. Leur persistance dans l'environnement est l'un des facteurs les plus préoccupants, car leurs concentrations augmentent régulièrement dans les sols, les eaux et se propagent à travers les chaînes alimentaires. En effet, les métaux lourds, une fois libérés dans l'environnement, se bioaccumulent au fil du temps, notamment à travers les organismes vivants, entraînant des effets délétères sur la santé publique. Le chrome, parmi les métaux lourds, est un exemple représentatif de cette problématique. Il se retrouve de plus en plus fréquemment dans les sols et les eaux, mettant en péril la qualité des ressources naturelles et la santé des populations humaines et animales. Comme l'a souligné Zorig (2010), cette accumulation continue de métaux lourds dans l'environnement est d'autant plus inquiétante qu'elle est facilitée par les activités humaines, dont les effets s'aggravent à mesure que la pollution devient plus diffuse et persistante.

Le chrome est un métal polyvalent qui se trouve dans l'environnement sous deux formes principales : le chrome trivalent (Cr(III)), qui est relativement stable et moins toxique, et le chrome hexavalent (Cr(VI)), qui est plus réactif et donc beaucoup plus toxique. Le chrome hexavalent est particulièrement dangereux en raison de sa solubilité élevée et de sa capacité à s'oxyder facilement. Ces caractéristiques confèrent au Cr(VI) une mobilité élevée dans les solutions aqueuses, ce qui en fait l'une des formes les plus toxiques et biodisponibles du chrome. De plus, l'exposition à long terme au Cr(VI) peut entraîner des effets carcinogènes, des troubles respiratoires graves, des lésions cutanées et d'autres problèmes de santé.

Selon Andrwes et al. (2011), les risques associés au chrome hexavalent sont d'autant plus préoccupants qu'il est facilement assimilé par les organismes vivants à travers l'eau et les aliments, ce qui conduit à sa bioaccumulation et à la propagation des effets toxiques tout au long de la chaîne alimentaire.

La contamination des sols par le Cr(VI) provient principalement des activités anthropiques, telles que l'exploitation minière, la métallurgie, la galvanoplastie, la production de pigments et le tannage des peaux. Ces industries, par leur nature même, génèrent de grandes quantités de déchets contenant du chrome, qui finissent par se retrouver dans l'environnement, contaminant ainsi les sols et les eaux. Comme l'indiquent

La pollution des sols par le Cr(VI) est donc largement imputable aux pratiques industrielles. Les sols, qui agissent comme des réservoirs de polluants, peuvent devenir une source de pollution continue. Cette pollution peut se propager à travers les écosystèmes en raison des changements dans certains paramètres physico-chimiques du milieu, comme le pH ou le potentiel redox. Ces changements modifient la mobilité et la biodisponibilité des métaux dans les sols, rendant leur gestion particulièrement complexe. Il est donc crucial de comprendre comment ces métaux, notamment le chrome, interagissent avec les sols et quels mécanismes peuvent les retenir afin de limiter leur propagation. (Zayed et al .,2003)

En effet, un des mécanismes majeurs influençant la mobilité du chrome dans l'environnement est le phénomène de lessivage des sols, où les ions métalliques solubles sont entraînés par l'eau à travers le sol et peuvent atteindre les nappes phréatiques, créant ainsi un risque pour l'eau potable et les ressources agricoles. Ce processus peut entraîner une accumulation de Cr(VI) dans les organismes vivants, notamment les plantes, les animaux et, finalement, les êtres humains, ce qui peut avoir des répercussions graves sur la santé publique, comme le montre Liliane (2007). De plus, le chrome, à travers sa solubilité et sa mobilité, peut traverser différentes strates du sol et se retrouver dans des zones sensibles, aggravant ainsi le problème de contamination à long terme.

La sorption et la désorption des métaux dans les sols sont des phénomènes clés dans le contrôle de leur comportement environnemental. La sorption désigne le processus par lequel les ions métalliques, tels que le Cr(VI), se lient aux particules solides du sol, les rendant moins mobiles. En revanche. La sorption est gouvernée par une série de facteurs physico-chimiques, tels que le pH, le potentiel redox, et la composition minérale du sol. (Trang,2010), ces mécanismes influencent directement la disponibilité des métaux dans l'environnement et leur capacité à migrer vers d'autres compartiments, comme les nappes phréatiques ou les chaînes alimentaires.

Dans certaines régions, comme celle de la wilaya de Djelfa, les sols présentent des teneurs élevées en carbonates, ce qui pourrait jouer un rôle clé dans la rétention des métaux lourds, y compris le chrome. Les carbonates, en plus de réguler le pH des sols, peuvent adsorber les ions métalliques, limitant ainsi leur mobilité. En fonction de la teneur en carbonates du sol, ces derniers peuvent interagir avec les métaux par deux mécanismes principaux : la précipitation (formation de composés solides) et la co-précipitation (précipitation simultanée de plusieurs éléments). En outre, l'adsorption des métaux sur la surface des particules de carbonate est également un phénomène essentiel qui peut réduire la biodisponibilité du chrome dans les sols. Selon Bouzidi (2010), ces mécanismes peuvent jouer un rôle crucial dans la gestion de la pollution métallique, en particulier dans les sols riches en carbonates.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la capacité de rétention du chrome hexavalent (Cr(VI)) dans les sols de la région de Djelfa et d'évaluer l'impact de ce métal dangereux sur l'environnement et la santé humaine. Ce travail vise également à analyser le rôle des carbonates dans la réduction de la mobilité du Cr(VI) et à déterminer dans quelle mesure ces composés minéraux peuvent agir comme des barrières naturelles contre la pollution par le chrome. Pour ce faire, nous avons adopté une approche expérimentale visant à étudier l'adsorption du Cr(VI) sur des sols ayant différentes concentrations en carbonates. Cette étude tient également compte des paramètres physico-chimiques du sol, tels que le pH, l'humidité et la température, qui peuvent influencer l'adsorption du chrome. Enfin, une analyse statistique sera réalisée pour déterminer la corrélation entre les taux de carbonates et l'adsorption du Cr(VI), fournissant ainsi des informations essentielles pour la gestion de la pollution métallique dans cette région. Cette recherche contribuera à une meilleure compréhension des mécanismes de rétention du chrome dans les sols, permettant ainsi de prévoir les risques environnementaux et sanitaires associés à la contamination par ce métal.



# **Partie théorique**

# **Chapitre 1 : Généralités sur les sols**

## 1.1. Introduction

Le sol est une ressource vivante et non renouvelable et son état écologique a un impact sur la production alimentaire et l'efficacité environnementale. La qualité du sol est influencée par sa composition inhérente ainsi que par les changements provoqués par l'utilisation et la gestion anthropiques (Innocenzi P, 2020).

## 1.2. Les composants du sol :

Le sol est considéré comme un milieu poreux triphasique (Benhamed M,2017):

- **Phase solide** : La phase solide du sol est constituée de particules minérales agrégées de différentes tailles, ainsi que de composés organiques. Ces particules forment des assemblages plus ou moins volumineux qui donnent au sol sa texture. Cette phase solide n'est pas continue et délimite des espaces poreux de dimensions variées et de géométrie complexe.
- **Phase liquide** : Le sol est partiellement rempli d'eau, formant la phase liquide. Cette eau occupe les espaces poreux entre les particules solides, créant un réseau complexe de canaux et de pores à travers lesquels elle peut se déplacer.
- **Phase gazeuse** : En plus de la phase liquide, le sol contient également de l'air ou de la vapeur d'eau, formant la phase gazeuse. Ces gaz occupent les espaces poreux non remplis par l'eau, contribuant à la circulation de l'air dans le sol et à l'échange de gaz avec l'atmosphère.

La texture du sol, déterminée par les différentes proportions des différentes tailles de particules, influence ses propriétés physiques telles que la perméabilité, la capacité de rétention d'eau et la porosité totale (Xia, 2020).

Le sol est également un milieu dynamique qui subit des échanges continus de matière et d'énergie avec son environnement, y compris l'atmosphère, la biosphère et l'hydrosphère. En raison de sa réactivité chimique, le sol est également capable de participer à de nombreux processus chimiques, ce qui en fait un élément essentiel de nombreux écosystèmes.

Le sol est un corps vivant composé de deux fractions :

- **La fraction minérale :**

On trouve dans les sols des constituants minéraux tels que les minéraux primaires (le quartz, la magnétite...) et les minéraux secondaires (minéraux argileux ou les hydroxydes), la fraction minérale ne contribue pas dans la sorption des polluants organique (Zohra,2019).

- **La fraction organique :**

Cette fraction est constituée de résidus végétaux et animaux (feuilles mortes, résidus de récoltes, carcasses d'animaux...etc), substances synthétisées microbiologiquement et/ou chimiquement, à partir des produits de dégradation et des corps de micro-organismes vivants et morts et de leurs restes en décomposition (Schnitzer, 1999).

Il existe une corrélation entre la quantité de matière organique et de carbone organique. Selon Duchaufour (1984), la quantité de MO serait 1,72 fois plus élevée que celle du carbone organique.

Une décomposition de la matière organique par des micro-organismes en composés plus ou moins simples (sucres, acides aminés. Acides, cellulose) la plupart sont solubles.

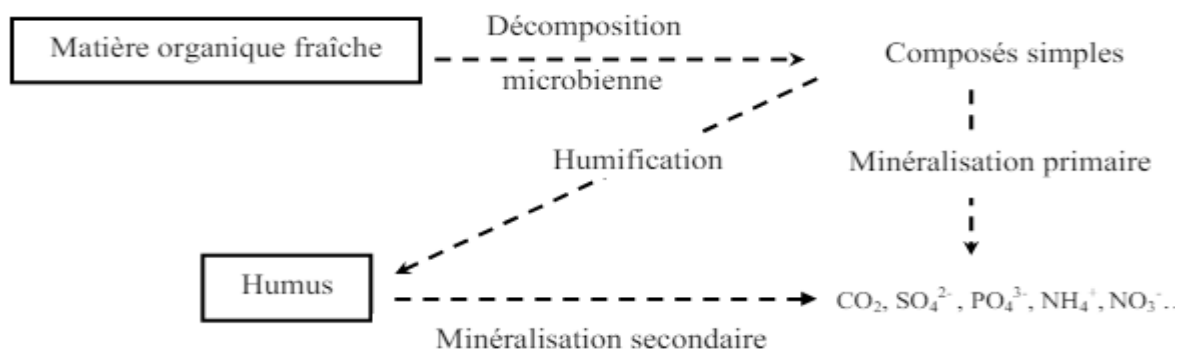
- ✓ **La décomposition de la matière organique :**

Ces composés suivent deux chemins (Fig. 1)(Al Arfaoui, 2010) :

- **La minéralisation primaire :** A la fin du la matière organique fraîche est transformée en composés minéraux solubles ou gazeux ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$  ...), Plus le sol est biologiquement actif, plus cette transformation se produit rapidement.
- **L'humification :** Il s'agit du réarrangement de composés simples pour créer de nouvelles molécules plus complexes et stables appelées substances humiques ou humus.

L'humus se minéralise alors, mais plus lentement que la matière organique fraîche : il s'agit d'une minéralisation secondaire (Duchaufour, 1984).





**Figure 01: Evolution de la matière organique du sol (Duchaufour, 1994).**

### 1.3. Les Argiles :

Les argiles se distinguent principalement par leur taille réduite, leur structure lamellaire et leur charge électrique superficielle élevée, peuvent absorber de grandes quantités d'eau. En général, cela entraîne un gonflement macroscopique, et des caractéristiques rhéologiques qui entraînent des états extrêmement plastiques, Les matériaux argileux, lorsqu'ils sont fortement hydratés, ont de multiples utilisations dans l'industrie, telles que la fonderie, les techniques de forage ou encore la création de barrières ouvragées pour le stockage des déchets (Tessier , 1993).

#### 1.3.1. Les types d'organisation des argiles :

D'après tessier1993 les argiles ont des types d'organisation très variés citant :

- **Les feuillets**

Les argiles se distinguent principalement par leur taille réduite, leur structure lamellaire et leur charge électrique superficielle élevée, Les argiles à faciès lamellaire sont classées en deux grands types : les argiles 2:1 (Te-Oc-Te) et les argiles 1:1 (TeOc). Dans tous ces grands types d'argiles, il est possible que les feuillets présentent des extensions dans le plan ab et des formes très variées, L'extension des feuillets d'une montmorillonite grecque (Pl. I, a) et d'une smectite synthétique comme la laponite (Pl. I, b) sont comparées sur la planche I. Selon leur analyse, la longueur des feuillets peut varier de 10 nm à environ quelques  $\mu\text{m}$ .il s'agit de montmorillonites à charge relativement faible (Tandy et ai, 1990).

- **Les cristallites**

D'après (Tessier , 1993) des observations des argiles au microscope électronique à transmission (MET) montre des cristallites qui se forment lorsque plusieurs couches sont superposées de manière planaire avec un espacement sensiblement uniforme sur la majeure partie de leur longueur, En revanche ,l'ordre d'empilement des feuilles le long du plan ab est fonction de la valeur et de la position de la charge.

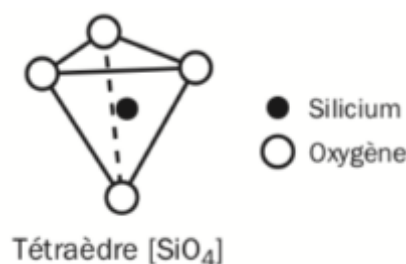
A noter qu'en plus du faciès plan commun à la plupart des phyllites, l'hallowysite présente généralement des faciès granulaires et cylindriques.

- **Les agrégats de cristallites :**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet normalement de détecter beaucoup plus de particules macroscopiques que les cristallites elles-mêmes, voire des agrégats de cristallites, même avec des dispersants très efficaces pour la plupart des matériaux argileux. Chez les minéraux de type 2:1 Les particules sont souvent de taille au delà 2  $\mu\text{m}$ . D'autres agrégats ou peuvent atteindre des dimensions de 50 /  $\mu\text{m}$  pour les matériaux 1: 1.

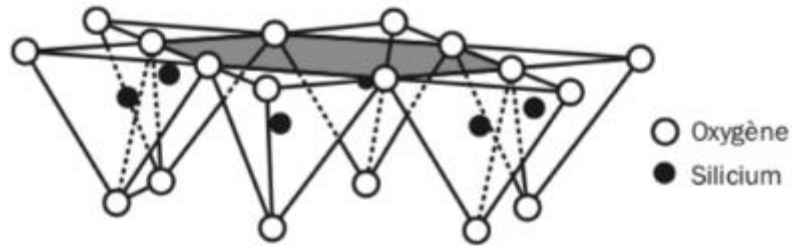
### 1.3.2. Les éléments structuraux des argiles :

Les silicates constituent le modèle de base, Ils consistent en un arrangement tétraédrique de couches de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , avec un atome de Si entouré de quatre atomes d'oxygène (Fig. 2)



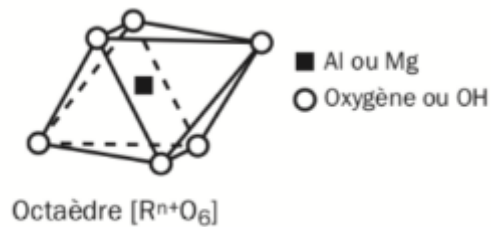
**Figure 02:** Eléments structuraux des tétraèdres (Caillere et al., 1982).

Les tétraèdres peuvent se lier en partageant des atomes d'oxygène dans un réseau hexagonal formant l'hexagone (Fig.3), Les hexagones s'alignent pour former une double chaîne.



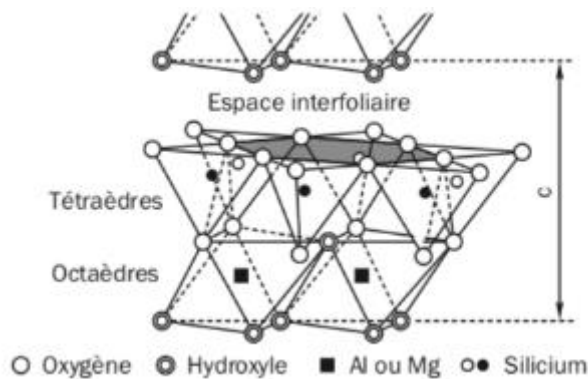
**Figure 03 :** Eléments structuraux des hexagones (Caillere et al., 1982).

Les tétraèdres s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et six OH- formant des octaèdres (Fig,4).



**Figure 04:** Eléments structuraux des hexagones(Caillere et al., 1982).

Les minéraux argileux se forment a partir d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique alumineuse exemple de kaolinite (fig 5).



**Figure 05:**Eléments structuraux de Kaolinite( Caillere et al., 1982).

Le silicium, l'aluminium, l'oxygène et les ions hydroxyles OH forment les argiles. On peut observer une formule générale des différentes argiles, même si elles ont des compositions variées :



### 1.3.3. Propriétés des argiles :

Les argiles jouent un rôle crucial dans la rétention des polluants dans les sols, notamment en raison de leur structure et de leurs propriétés chimiques uniques. Ces propriétés les rendent particulièrement efficaces dans la sorption (ou adsorption) de métaux lourds, de produits chimiques organiques et d'autres contaminants (Guan et al., 2014).

Les argiles ont une capacité à échanger des cations (par exemple, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) à leur surface, ce qui est essentiel pour piéger des polluants, notamment des métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, et le chrome. Ce phénomène de sorption permet de limiter la mobilité des polluants dans l'environnement. Les argiles, en raison de leur affinité pour l'eau, aident également à l'immobilisation des contaminants dans les sols, notamment lors de phénomènes de lessivage.

Les argiles, notamment celles riches en montmorillonite (un type de smectite), ont une capacité élevée à piéger les métaux lourds. Les sites de sorption sur les surfaces argileuses permettent de retenir ces métaux, réduisant ainsi leur biodisponibilité et leur toxicité dans les sols et les eaux. Une étude a montré que l'argile peut adsorber des métaux tels que le cuivre, le zinc, le manganèse, et le chrome de manière significative (Barrett, 2015).

Les argiles sont également efficaces dans la rétention des polluants organiques, comme les pesticides, les herbicides, et les hydrocarbures. Cela se fait par des interactions de type hydrophobe et par adsorption sur leurs surfaces, limitant ainsi la diffusion de ces polluants dans l'environnement, citant quelques types des argiles :

- **Kaolinite :**

La kaolinite est une argile monocouche constituée de deux couches, l'une de type tétraédrique et l'autre de type octaédrique « Te-Oc », Cette argile blanche, douce, friable, réfractaire,

contient autant d'aluminium que de silice. Elle est utilisée pour la production de porcelaine et céramique car elle est riche en silice et peu concentrée en sels minéraux, Il s'agit d'une des rares argiles chimiquement inertes (Liétard,1982). Cette propriété en fait un élément parfait pour le papier, en tant que liant dans les textiles. Dans les peintures, les plastiques et les médicaments

### **Smectite**

Cette famille d'argiles comprend la montmorillonite, la bentonite, la saponite, la nontronite et les beidelites (Moore et al., 1989) Ces différentes argiles sont connues pour leur capacité à piéger les molécules d'eau. On les appelle argiles gonflantes. Lorsqu'il est exposé à l'eau, son volume augmente jusqu'à 30 %. Il immobilise également les cations en piégeant l'eau, permettant l'échange par adsorption (Bouzidi, 2012).

La substitution atomique est importante car elle introduit un déséquilibre de charge importante et fournit un grand nombre de sites d'échange.

Ce désordre des couches et ce déséquilibre de charge conduisent à la séparation des couches et à l'adsorption de différentes espèces (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace inter-réseau.

### **Illites**

Sa composition est riche en calcium (14 %), en fer (9 %), mais pauvre en magnésium.

Cependant, il s'avère que cette argile possède une grande capacité d'absorption (Hernot, 2016).

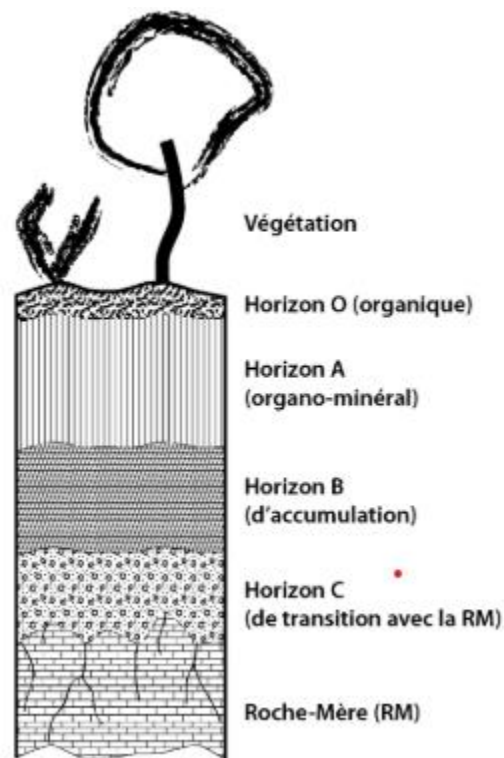
### **Vermiculites**

La vermiculite se retrouve fréquemment dans les sols tempérés. Ses couches octaédriques renferment du fer (Fe) et du magnésium (Mg). Bien qu'elle partage des similitudes avec l'illite et le chlorite, elle se distingue par ses propriétés gonflantes (Bouzidi, 2012).

## **1.4. Profil du sol**

Le profil d'un sol est une représentation schématique d'une coupe verticale d'un sol et montrant la séquence d'horizons caractéristiques d'un sol donné, l'horizon une partie du profil présentant des caractères physico-chimiques. Les pédologues désignent les différents horizons par des lettres majuscules o.a.b.c. et la roche mère (Dabin, 1970).

- **Horizon o** c'est un horizon occupant la partie supérieure du profil, il est riche en matière organique et faible en matière minérale
- **Horizon a** c'est un horizon qui est caractérisé par la présence de la matière organique. L'appauvrissement en constituants tels qu'argile.
- **Horizon b** : horizon situé au-dessous de l'horizon a il contient des éléments mineurs lessivés comme les argiles et les limons, on l'appelle horizon d'accumulation
- **Horizon c** c'est un horizon qui ne présente pas les caractéristiques des horizons a et b, c'est un horizon d'altération de la roche brute.
- **Roche mère** c'est une roche sédimentaire dont l'altération est responsable des caractéristiques physico-chimiques du sol.



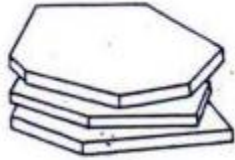
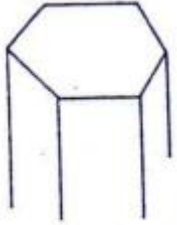


**Figure 06** : Schéma d'un profil pédologique

### 1.5. Structure et texture du sol

La disposition ou l'organisation des particules dans le sol est appelée structure du sol., les particules du sol ne font pas seulement référence aux éléments mécaniques, tels que le sable, le limon et l'argile, mais aussi aux granulats ou éléments structurels, qui ont été formés par l'agrégation de fractions mécaniques plus petites. Le mot particule désigne toute unité faisant partie de la composition du sol, qu'elle soit un composant primaire comme (sable, limon ou

fraction argileuse) ou secondaire comme (agrégat). Par conséquent, la structure d'un sol implique un agencement de ces particules primaires et secondaires selon un certain modèle structurel (tableau 1).

**Tableau 01** : Structure du sol (Mukherjee,2022).

Structure	Description	Forme
Lamellaire	Agrégats à axes horizontaux plus long que la verticale	 LAMELLAIRE
Prismatique	Agrégats à axes horizontaux plus court que la verticale	 PRISMATIQUE
Cubique	Agrégats à horizontaux et axes verticaux plus ou moins égaux	 CUBIQUE
Grumeleuse	Des granulats plus ou moins arrondi	 GRUMELEUSE

La structure détermine la répartition dans l'espace de la matière solide et des vides (pores) c'est par lesquels circulent l'eau et les gaz dans le sol.

**Tableau 02:** les types des pores (Duchaufour, 1994).

Type de pore	Taille de diamètres	Caractéristiques
Pores grossiers	$d > 50 \text{ um}$	Occupé par l'air
Pores moyens	$d = 50 \text{ um à } 10 \text{ um}$	Tantôt occupé par l'eau, tantôt par l'air suivant les conditions météorologique
Pores fins	$d = 10 \text{ um à } 0,2 \text{ um}$	Retient l'eau capillaire
Pores très fins	$d < 0,2 \text{ um}$	Occupé par l'eau liée non absorbable par les racines

La texture du sol fait référence à la proportion relative de sable, de limon et d'argile, tandis que la structure du sol fait référence à son agencement selon un modèle défini. La texture est une propriété fondamentale du sol et ne peut pas être modifiée facilement, mais la structure du sol peut être facilement modifiée par de nombreuses pratiques de gestion comme le labour, le chaulage, la fumure, etc. (Mukherjee, 2022).

Les sols sont classés suivant leurs textures qui est obtenue grâce à un triangle de texture (Fig.7) qui présente trois côtés de proportions en pourcentage relatives en particules argileuses, limoneuses et sableuses.



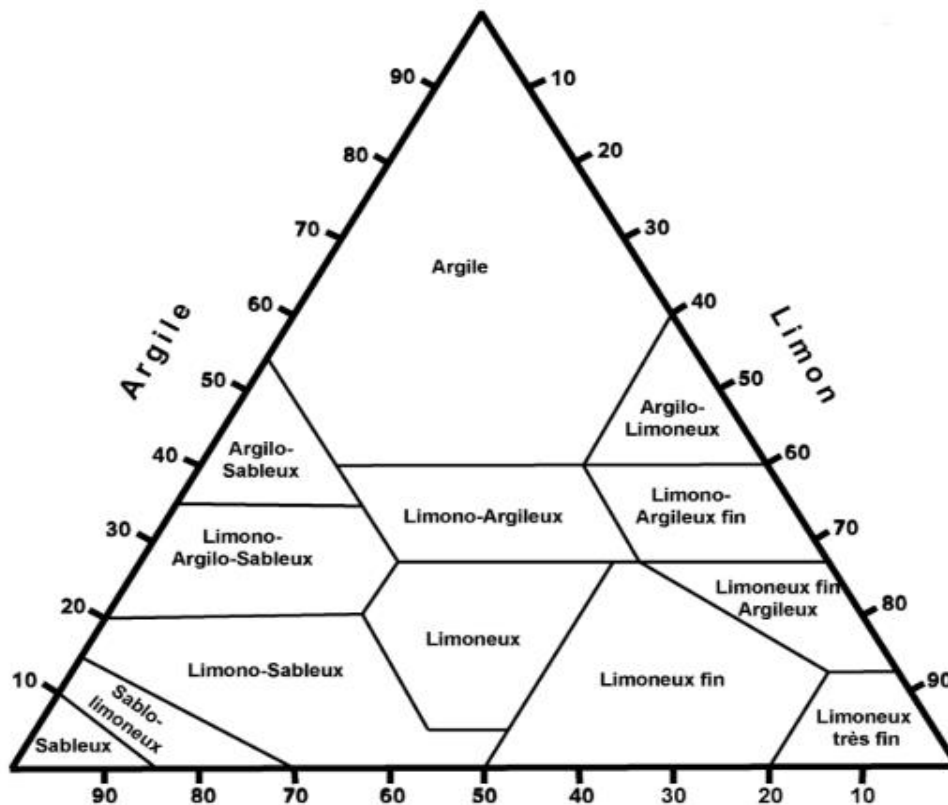
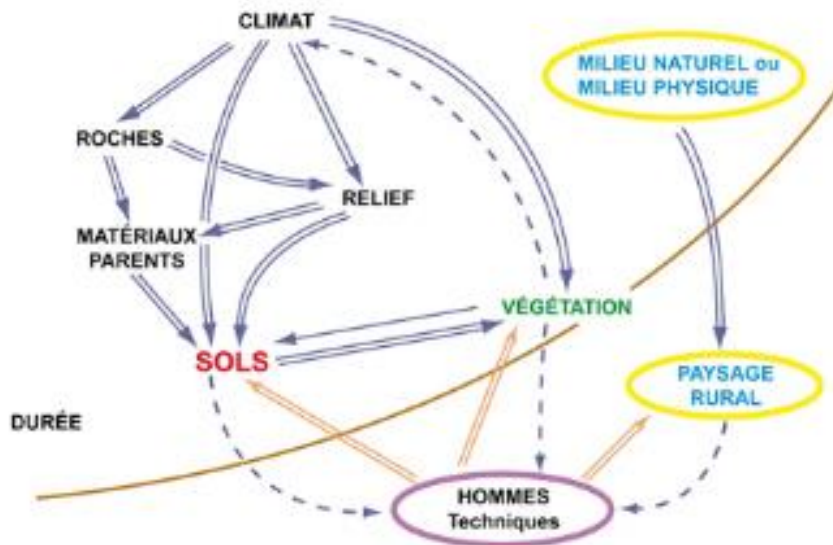


Figure 07 : triangle de texture (Godwin et al., 2013).

### 1.6. La pédogenèse :

C'est la formation du sol est Compris tous les processus de différenciation d'un sol. Déterminé par des facteurs physico-chimiques comme le climat. La fertilité des sols est également fortement influencée par la pédogenèse, comme en témoignent les changements dynamiques des éléments nutritifs du sol et d'autres propriétés au fil du temps (Xiong et al, 2022).

D'après (Baize,2024) La pédogenèse est influencée par des facteurs. Citant, le climat, la végétation, les roches, les matériaux parents, les activités humaines, tous ces facteurs ont des interrelations avec le milieu naturel, passage rural, comme exemple les propriétés des sols ont un impact sur la végétation et entre temps cette dernière influe sur la forme d'humus.



**Figure 08:** Les facteurs de la pédogénèse.

## 1.7. La classification des sols :

### 1.7.1. La classification française :

D'après (Aubert, 1962) la classification française a été faite pour permettre de classer tous les sols existant à la surface du globe et ceux qui pourront être observés dans les années à venir. Elle comporte la répartition des sols en classes et sous-classes, groupe et sous-groupe :

**a. Classe et sous classes :** elle est basée sur certains nombres de caractères :

- Degré d'évolution du sol et développement du profil
- Mode d'altération climatique
- Type et répartition de la matière organique susceptible d'influer sur l'évolution des horizons
- Quelques phénomènes d'évolution tels que l'hydromorphie et l'halomorphe.

**b. Groupe :** des caractères morphologiques du profil, différenciation de certains horizons, lessivage du calcaire ...etc

**c. Sous-groupe :** les caractères essentiels des profils sont les mêmes sauf que soit par une intensité variable d'une catégorie à l'autre, du processus fondamental d'évolution caractéristique du groupe, soit par la manifestation d'un processus secondaire, indiquée par certains éléments nouveaux du profil.

**d. Famille :** c'est en fonction des caractères pétrographiques de leurs roches mère ou de leur matériau original (dureté, résistance .... Etc.) .

### **1.7.2. La classification américaine :**

Cette classification est définie par des propriétés chimiques, physique, et morphologique (Soil taxonomy,1975).

- **Ordre :** c'est en fonction des caractères morphologique
- **Sous ordre :** selon la texture, le régime hydrique du sol, et des caractères génétiques.
- **Groupes :** certains caractères diagnostiques comme la couleur, la température du sol, et le taux de saturation.
- **Sous-groupes :** ils sont définis par certains caractères d'évolution du profil, le degré d'évolution du sol.
- **Famille :** des caractères physico-chimiques du sol qui influencent son utilisation (granulométrie, pH, calcaire ... etc).

### **1.8. La classification des sols calcaires :**

La classification des sols se base sur les constituants du sol, caractéristiques morphologiques, physico-chimiques, minéralogiques et morpho-physicochimiques du sol. Qui sont les résultats d'interaction de facteurs de formation du sol, plusieurs classifications dans le monde citant : la classification française CPCS, FAO/UNESCO et l'USDA qui sont les classifications les plus utilisés dans le monde (Regassa A et al., 2023).

La classification des sols calcaires est citée dans :

**1.8.1. La classification française (CPCS, 1967) :** ils sont classés parmi les sols peu évolués, les sols iso humiques, les sols calcimagnésiques, les sols fersialitiques à réserve calcique.

**1.8.2. La classification américaine (U.S.D.A., 1967)** parmi les inceptisols ( xerochrepts ). Les aridisols (argids et orthides ) les mollisols ( Rendolls et Xérolls ) les alfisols ( Xérolfs ).

## 1.9. Les sols calcaires :

Les sols calcaires sont des sols riches en carbonate de calcium et d'autres carbonates dans les particules < 2 mm ou, pour le moins, dans la fraction grossière (Ruellan, 1984). la couleur de ces sols est variable (blanc, gris, rouge, rose ou verdâtre) (Djili2000).

On trouve Les carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$  beaucoup plus dans sols désertiques sous plusieurs formes comme les filaments, les efflorescences, les revêtements, les nodules, ou comme des imprégnations diffuses...etc. lorsque les carbonates s'accumulent sur un horizon on l'appelle un horizon calcique (Youcef, 2016).

D'après Legros, (2007), les sols calcaires ont une structure fragmentaire sauf dans les sols riches en argile qui sont caractérisés par une bonne stabilité structurale, les sols calcaires ont un pH relativement supérieur à 7.

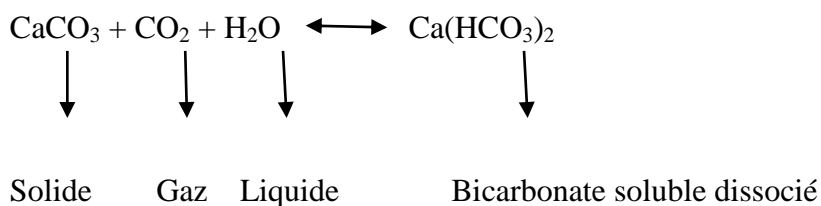
### 1.9.1. Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est le composant principal du calcaire, sa composition est d'une base forte ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  -  $\text{pK}_a=12,6$ ) et d'un acide faible ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ -  $\text{pK}_a = 6,35$ ) (Dercourt et al. ,1999) .

Il peut se déplacer vers les horizons plus profonds ou il va s'accumuler.

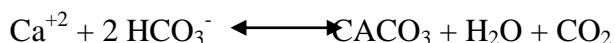
### 1.9.2. La dissolution du carbonate de calcium :

La dissolution du  $\text{CaCO}_3$  se fait par l'eau de précipitation chargée en  $\text{CO}_2$  et forme une bicarbonate soluble dissocié (Salah , 2011).



### 1.9.3. La précipitation du carbonate de calcium

C'est la réaction inverse à la dissolution, elle est provoquée par l'augmentation en  $\text{Ca}^{+2}$  et la diminution de la pression du  $\text{CO}_2$ .



### 1.9.4. Forme d'accumulation du calcaire

a. **Distribution diffuse** le calcaire s'accumule dans la première fraction du sol, sa concentration est minimale (Baize et al., 1995).

b. **Concentration discontinue** : selon (Ruellan 1971) la concentration du calcaire est considérable les principales formes sont :

- **Pseudo-mycélium** une accumulation filiforme et fortement calcaire qui tend vers la couleur blanche,
- **Les amas friables** ils ont un contour limité, ils présentent de forte concentration en calcaire disposées dans la masse d'un ou plusieurs horizons.
- **Les nodules** : Ils sont plus au moins durcis par rapport aux amas friables

c. **Concentration continue** : quand la teneur en calcaire dépasse 60%, cet horizon prendra le nom d'encrouement calcaire :

#### 1. Encrouement non feuilleté

- **Encrouement massif** : il est de forme crayeux ou tufeux de structure polyédrique avec une faible dureté (Lozet et al., 2002).
- **Encrouement nodulaire** : des formes polyédriques nodulaires durcis

#### 2. encrouement feuilleté

- **Les croutes** : des formations très calcaires d'une superposition des feuillets bien structurés séparés par des fentes subhorizontales (Baize et al., 1995).
- **Les dalles** : des formations dures presque saturée en calcaire présentent une forme massive (Rulleau , 1971).

### 1.9.5. Les horizons des sols calcaires :

Les sols calcaires sont caractérisés par trois horizons :

**Horizon Bca** : c'est l'horizon le plus riche en calcaire ce qu'on l'appelle un horizon d'accumulation du calcaire.

**L'horizon A** : il a une faible concentration en calcaire ou nettement appauvrie en calcaire,

**L'horizon C** : c'est horizon moins calcaire que l'horizon Bca (Ruellan, 1973).

On trouve les sols calcaires En Algérie dans les régions désertiques et méditerranéennes, c'est aussi bien dans les régions semi-arides et arides (Halitim, 1988).

Les sols calcaires se distinguent dans les zones aride et semi-aride ou on trouve une pluviométrie qui ne dépasse pas 450 mm, contrairement aux zone humides et subhumides de pluviométrie dépasse les 600mm (Djili, 2000).

Les sols calcaires présentes une effervescence avec l'acide chlorhydrique, c'est tout dépend de la concentration en  $\text{CaCO}_3\%$ , La forme de la calcite est généralement sous forme des cristaux rhomboédriques, ils contiennent souvent des fossiles(Remita , 2010).

La réaction est la suivante :  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

**Tableau 03** : Type d'effervescence en fonction de la teneur en  $\text{CaCO}_3$ (Lozet et al, 1990)

Teneur	Réaction à l'HCL	$\text{CaCO}_3$ en %
Très faible	Décelable	<2
Faible	Faible	2-10
Moyenne	Moyenne	10-25
Forte	Vive	25-50
Très forte	Très vive	>50

La solubilisation du calcaire actif dans le sol calcaire entraîne une saturation de la solution du sol et complexe adsorbant par l'ion  $\text{Ca}^{+2}$ (Mathieu et al, 2002).

### **1.9.6. Influence du calcaire sur certaines propriétés essentielles du sol**

D'après (Le Tacon, 1978) La présence du calcaire modifie quelques paramètres du sol citant :

#### **1.9.6.1. la matière organique :**

La présence de calcaire dans le sol augmente non seulement le dépôt de matière organique en surface mais également la teneur totale en matière organique de la surface.

ces changements se reflètent principalement dans le contenu humique, c'est-à-dire le niveau de substances organiques qui ne peuvent être extraites avec des réactifs alcalins, Cela produit de grandes quantités d'humines résiduelles résistantes aux influences microbiennes et physiquement protégées par des microparticules de carbonate de calcium, En présence de calcaire, une oxydation rapide de la lignine se produit, ralentissant sa fragmentation et sa minéralisation par les micro-organismes, Cette stabilisation de la matière organique humide conduit à un blocage des protéines.

#### **1.9.6.2. Minéralisation de l'azote :**

Les changements quantitatifs et qualitatifs de la matière organique en présence de calcaire ont des effets importants sur la minéralisation de l'azote.

L'ammonification nette est significativement plus faible dans les sols carbonatés que dans les sols décarbonatés, l'ammonification nette dépend étroitement de facteurs connexes tels que la présence ou l'absence de calcaire, le pH (liaison négative) et le taux de saturation.

En revanche, la nitrification ne semble pas liée à la présence de calcaire, au taux de saturation ou au pH, du moins dans la gamme des sols étudiés (le pH variait entre 4,5 et 8,3), Cette homéostasie de nitrification, contrairement à de nombreuses expériences réalisées in vitro, peut s'expliquer par l'action de deux facteurs antagonistes :

- L'activité des organismes nitrifiants augmente avec l'augmentation du pH.
- La quantité d'azote convertible diminue avec l'augmentation du pH.

A pH élevé, le deuxième phénomène commence à dominer, la nitrification est légèrement réduite, Par conséquent, la disponibilité de l'azote ammoniacal est très faible dans les sols carbonatés.

Et cela dû à une diminution de la nitrification de l'azote avec modification des propriétés de la matière organique, à pH élevé, seul l'azote nitrique est disponible.

En revanche, la quantité d'azote minéral total disponible pour les plantes est beaucoup plus faible dans les sols carbonisés que dans les sols décarbonatés

### **1.9.6.3. Disponibilité en calcium des solutions du sol et pH :**

En l'absence de calcaire et de matière organique, le calcium de la solution du sol se produit essentiellement par phénomène d'échange avec le calcium du complexe d'absorption.

En présence de carbonate de calcium, ce calcium se forme dans la solution du sol d'une part par dissociation du carbonate et d'autre part par sa dissolution par des produits organiques hydrosolubles plus ou moins complexes.

La concentration en calcium des produits organiques hydrosolubles est proportionnelle à la teneur totale en matières organiques.

Théoriquement, le pH d'une solution de sol à pression atmosphérique et en présence d'un excès de carbonate est de 8,5. Les produits organiques hydrosolubles ont des constantes de dissociation plus élevées que les acides carboniques et les acides bicarboxyliques, permettant d'abaisser le pH à 7.

Ainsi, en présence de calcaire, le pH et la teneur en calcium de la solution du sol augmentent avec la pression de CO<sub>2</sub> et la température constante, mais ceux-ci dépendent essentiellement de la teneur en matière organique totale et de la teneur en matière organique hydrosoluble, ainsi que de la teneur en matière organique totale.

### **1.10. L'influence du taux du calcaire sur la sorption des métaux lourds :**

Le calcaire qui se trouve dans la phase solide joue un rôle important dans la sorption des métaux lourds tout comme Les métaux présents dans la phase solide, la Fraction organique et la fraction minérale. Les oxydes métalliques, la matière organique, les argiles, et la silice sont impliqués aussi. La surface des carbonates peut être le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques par précipitation, absorption et adsorption (Jean, L 2007).



La sorption du métal sur un sol elle dépend du type de sol, de sa texture et de quelques facteurs qui l'influe comme le pH, la teneur en carbonates, de la teneur en matière organique et du potentiel redox (Sahuquillo et al., 2003).

D'après (Madrid, 1992) les sols contenant du carbonate retient plus des métaux lourds en échangeant avec les cations libéraient du  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$  en raison de la dissolution des carbonates et/ou de la pénétration du métal lourd dans la structure carbonatée.

Le  $\text{CaCO}_3$  précipite les métaux sous leur forme d'hydroxyde insoluble, il favorise la rétention des métaux dans un environnement alcalin (Samanah et al., 2017).

### **1.11. Le comportement de microorganismes dans un sol calcaire :**

Dans les sols calcaire (pH 8 ou plus), le carbonate de calcium se dépose autour des particules organiques, interférant avec l'activité microbienne, empêchant la formation d'humus et la minéralisation et réduisant la disponibilité d'azote, de fer et de phosphore (Barth, 2019).

### **1.12. Le comportement des végétaux dans un sol calcaire :**

Les sols calcaires réfléchissent fortement la lumière du soleil, La part réfléchi du rayonnement solaire incident (albédo) dépend de la nature du calcaire , Le calcaire blanc reflète presque complètement la lumière incidente, Par conséquent, dans ces sols, les plantes sont exposées à la fois au rayonnement incident et réfléchi, et des températures de 50 à 60 °C peuvent prévaloir à une hauteur d'environ 15 cm au-dessus du sol au milieu de l'été, Par conséquent, les plantes de ces sols à substrat calcaire doivent faire face à la sécheresse, à la chaleur et aux carences en nutriments , Ces facteurs réduisent les performances des plantes et limitent la production de biomasse( Bothe 2015 ). Ils préfèrent une flore diversifiée, souvent composée de plantes annuelles, de géophytes, de plantes vivaces et même d'arbustes.

la flore des massifs calcaires sous nos latitudes se caractérise grossièrement par un printemps précoce et l'achèvement de la plupart des cycles végétaux à la fin du mois de juin (Chytry et al 2010).Les espèces végétales qui recherchent des substrats riches en carbonate de calcium sont appelées calcaricols, Un exemple est le plantain commun (*Plantago media*, famille *Plantago*),Mais paradoxalement, ces plantes n'ont pas besoin de l'élément calcium et peuvent pousser sur d'autres substrats à condition qu'ils soient alcalins.

Les espèces qui préfèrent les sols riches en calcium (s'appellent les espèces calcicols) peuvent également vivre dans de sols chauds et secs, Ces espèces sont appelées calcicols thermiques.

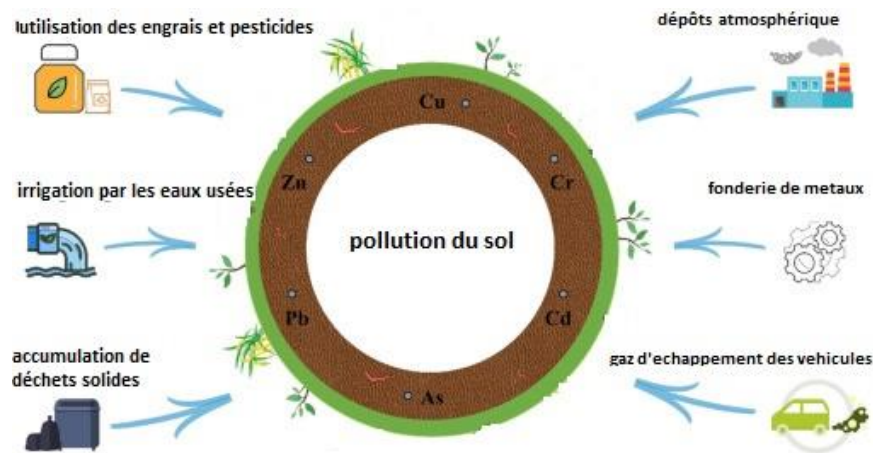
D'autres plantes dites chimiquement calcaires, comme la plante mercurielle vivace (*Mercurialis perennis*, Euphorbiaceae), nécessitent des sols riches en sels minéraux et souvent riches en calcium(Collin-Bellier et al. 2010).

## **Chapitre 2 : pollution du sol**

## .2.1. Introduction

L'environnement du sol est en fonction de plusieurs paramètres physiques, chimiques et biologiques, ces rejets influents sur les composants du sol. Non seulement le contenu du sol, mais également son ph et son humidité peuvent être affectés. Les applications de ces produits chimiques détruisent également l'activité microbienne du sol. La survie humaine dépend de la santé des sols. Il ne fait aucun doute que la pollution des sols constitue un problème environnemental grave (Otun ,2023).

La pollution des sols par les métaux lourds fait l'objet de recherches à l'échelle mondiale en raison de sa toxicité, les métaux lourds peuvent s'accumuler de manière significative dans les sols et s'infiltrer dans les eaux souterraines, les rivières, l'atmosphère et les cultures, représentant une menace sérieuse pour les humains et les écosystèmes. Les sources de métaux lourds peuvent être naturelles ou anthropiques, les rejets industriels, l'exploitation minière, la fusion, les gaz d'échappement des véhicules ainsi que l'application de pesticides et d'engrais sont les principales sources de métaux lourds dans les sols due aux activités humaines (Bibi, 2023)(Figure 9).



**Figure 09** : Les sources anthropiques de la pollution du sol.

Les métaux lourds menacent gravement l'environnement écologique et la santé humaine, ils sont facilement retenus dans l'environnement du sol. Comme ils sont difficiles à dégrader, l'accumulation à long terme de métaux lourds modifiera la fonction des sols agricoles, affectera la qualité des cultures, puis nuira à la santé humaine tout au long de la chaîne

Alimentaire (Tomczyk et al. 2023) Par conséquent, les sols agricoles pollués par les métaux lourds sont devenus un problème environnemental mondial qui restreint le développement durable de la société humaine et doit être résolu de toute urgence (Mai X ,2024).

Des métaux lourds dans le sol (y compris une grave acidification des sols et le déséquilibre des éléments du sol (Sun et al., 2024).

## **2.2. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds :**

La plupart des métaux lourds ils ont un caractère de non biodégradable ce qui leurs permet de persister pendant de longues périodes dans les sols

### **2.2.1. Origine naturelle des éléments traces métalliques :**

Les présences naturelles des éléments traces métalliques peuvent être du a la source de la roche mère qu'elle soit magmatique ou sédimentaire, basique ou acide. Leur concentration est dépendue du type de sol et le fondu pédo-géochimique. Citant aussi une autre origine comme les retombés atmosphériques qui présentent une source potentielle des éléments traces métalliques pour les sols comme exemple les poussières libérées dans l'atmosphère par l'activité volcanique peuvent se déplacer sur de très longues distances (Benhamed 2007).

### **2.2.2. Origine anthropique des métaux lourds :**

D'après (Lacour, 2001) La pollution du sol peut se présenter sous forme ponctuelle/linéique ou fixe/mobile, une source fixe est émise par des installation qui ne se déplacent pas , par contre la source mobile liée à une source qui se déplacent par exemple les rejets du trafic automobile , la forme ponctuelle se caractérise une pollution résultante d'un point de source de grande surface ainsi une concertation des rejets importante ; elles sont étudiés tout dépend de leur capacité, leur localisation, et leur activité.

Par contre la source linéique présente des rejets d'une source linéaire tout au long d'un axe due principalement aux transports routiers.

La principale source de cette pollution est dû aux activités industrielles, activité agricole, et aux retombés atmosphériques :

**2.2.2.1. La pollution industrielle :** les influents de cette pollution est dépendu du type d'industrie citant comme exemple usine d'industrie agro-alimentaire produits des rejets de matière organique, industrie chimique ont des rejets de produits chimique.

La pollution agricole : est principalement due aux produits qui améliorent la qualité du sol qui sont les engrais minéraux qui représentent 54% de Cd, 42% de Cr et 44% de Se (Sterckeman et al., 2006).

**2.2.2.2. La pollution atmosphérique :** qui résulte des rejets d'usine et des rejets urbaines comme le gaz d'échappement, responsables de 5% à 33% en fonction des éléments traces métalliques et le plus souvent de l'ordre de 10 - 15% (Sterckeman et al., 2006).

Les composants du sol peuvent se transférer vers les autres compartiments de l'environnement (air, eau, plantes) puis vers l'homme (Dor, 2006). Les polluants peuvent causer de nombreux problèmes (tableau 04) présente les types de pollution et les risques sanitaires pour l'homme.

**Tableau 04 :** Source de pollution et risque sanitaire (Eilstein, 2009).

Type	Sources	Risque sanitaire
<b>Pollution aérienne</b>	Industrie, chauffage, rejets du trafic.	Malaise respiratoires, cancers
<b>Pollution hydrique</b>	Eau aliments	Problèmes digestif, diarrhée
<b>Pollution des sols</b>	Industrie, Déchets domestiques, déchets urbains	Malformation, cancers, problèmes mentaux.

### 2.3. Les types des polluants :

On distingue deux types de polluants : polluants primaires émis directement par les activités humaines ou nature, tandis que les polluants secondaires c'est des polluants qui résultent de la transformation physicochimique des polluants primaire.

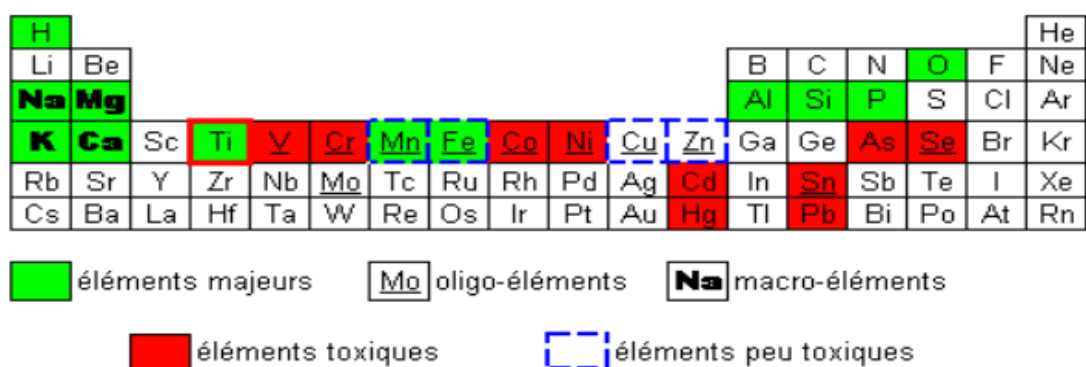
Les polluants du sol peuvent être dangereux pour les êtres vivants, citant quelques polluants du sol (tableau 05).

**Tableau 05** : Classification des polluants majeurs dans le sol (Henry, 1990).

Source de la pollution	Polluants
Epandage de boues, d'épurations urbaines ou industrielles.	Nitrates, phosphates, <u>métaux lourds</u> .
Utilisation des pesticides.	Molécules plus ou moins persistantes.
Industrie.	<u>Métaux lourds</u> , hydrocarbures, acides, solvants, goudrons, substances radioactives, autres molécules plus ou moins persistantes...
Retombées de la pollution atmosphérique urbaine ou industrielle.	<u>Métaux lourds</u> , dioxines, acides...
Hydrocarbures-décharges.	<u>Métaux lourds</u> , micro-organismes, acides, produits chimiques...

### 2.3.1. Les éléments en traces métalliques :

Quelques éléments traces métalliques désignent en les métaux dont le poids atomique est supérieur à celui du fer, ils sont essentiels aux processus biologiques ce sont les oligoéléments (B, Cr, Cu, Mo, Zn), Quelques-uns parmi eux sont des polluants, et cela dépendra de leurs Concentrations qui dépasse les normes, et de leur forme chimique. D'autres sont toxiques même en faible quantité (Cr (VI),Hg, As, Pb, Cd), Chaque métal possède des caractères physico-chimiques spécifiques(Rebhi ,2019).



**Figure 10** : Fonction de quelques éléments dans l'organisme (Sirven ,J 2006).

Les métaux lourds provoquent de graves maladies et des effets chroniques lorsque seront absorbés directement par ingestion ou par inhalation, puis se concentrent dans les différentes parties de l'organisme humain. La pollution par les métaux lourds entraîne donc une insécurité alimentaire et une progression de certaines maladies qui peut toucher le foie et les reins, les maladies cardiovasculaires, les cancers, la pneumonie et l'anémie (Aduayi,A 2014) .

D'après Sirven,j (2006) On trouve Les métaux dans les sols sous plusieurs formes :

1. Echangeable dans les argiles et la matière organique, c'est la partie qui sera absorbés par les plantes.
2. Complexes ou associés à des molécules organiques.
3. Inclus dans des phases cristallines ou directement adsorbés sur des particules d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse.
4. Retenus dans les restes d'un organisme vivant qui les contenait.

La forme des métaux dans les sols dépend de manière dynamique de leur composition minéralogique, des conditions de salinité, de pH, d'oxydoréduction, de la granulométrie du sol, de sa teneur en eau. Un sol non pollué est un sol qui n'a pas subi d'altération ou de contamination par des substances indésirables comme des produits chimiques toxiques, des métaux lourds, des déchets organiques ou des mauvaises herbes, Voici le(tableau 06)qui décrit les seuils de concentration de quelques métaux lourds dans les sols.

**Tableau 06** : Teneurs en éléments traces métalliques (mg.kg-1) dans des divers horizons de sols(Baize, 1997).

Source de la pollution	Polluants
Epanchage de boues, d'épurations urbaines ou industrielles.	Nitrates, phosphates, <u>métaux lourds</u> .
Utilisation des pesticides.	Molécules plus ou moins persistantes.
Industrie.	<u>Métaux lourds</u> , hydrocarbures, acides, solvants, goudrons, substances radioactives, autres molécules plus ou moins persistantes...
Retombées de la pollution atmosphérique urbaine ou industrielle.	<u>Métaux lourds</u> , dioxines, acides...
Hydrocarbures-décharges.	<u>Métaux lourds</u> , micro-organismes, acides, produits chimiques...



### 2.3.2. La répartition des éléments traces métalliques dans les fractions du sol :

Cette répartition est importante pour comprendre leur disponibilité, leur mobilité et leur potentiel d'impact sur l'environnement. Ils se répartissent entre la phase solide et la phase liquide du sol, ils peuvent être localisés dans deux phases ( Rebhi A,2019) :

- **Phase solide :**

**Argiles :** Une fraction importante des ETM se trouve dans la phase argileuse du sol. Ils peuvent être inclus dans les réseaux silicatés sous une forme peu disponible ou adsorbés à la surface des particules d'argile.

**Oxydes :** Les oxydes de fer et de manganèse sont des phases de rétention privilégiées pour de nombreux métaux dans la plupart des sols.

**Carbonates de calcium :** Dans les sols calcaires, les carbonates de calcium peuvent également retenir des ETM, que ce soit par adsorption, précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou par insertion dans le réseau de  $\text{CaCO}_3$ .

**Matière organique :** La matière organique joue un rôle crucial dans la rétention des ETM. Ils peuvent être retenus sous forme échangeable, donc relativement facilement mobilisables, ou sous forme de complexes dans lesquels ils sont plus fortement fixés.

**Précipités :** Les métaux peuvent précipiter dans les sols pour former des composés chimiques peu ou pas solubles, comme des sulfures, des phosphates, des hydroxydes ou des sels organiques.

**Phase liquide :** Une petite quantité des ETM se trouve également en solution dans l'eau interstitielle du sol, bien que leur concentration dans cette phase soit généralement très faible.

En résumé, les ETM sont principalement associés à la phase solide du sol, où ils se répartissent entre différentes fractions minérales et organiques. Cependant, une petite quantité peut également être présente en solution dans la phase liquide du sol.

### 2.3.3. Le transfert des métaux lourds :

Le transport des métaux dans le sol met en évidence le rôle principal de l'eau dans ces processus (Jean ,2007) :

- **Migration verticale :**

L'eau météorique peut provoquer un mouvement vertical dans le sol, entraînant une contamination de l'argile et du fer, Les métaux associés à ces particules peuvent migrer vers des horizons plus profonds, Les formes solubles ou colloïdales peuvent même atteindre les eaux souterraines.

- **Mouvement latéral :**

Le mouvement latéral peut également modifier la mobilité des métaux dans le sol, Les métaux et les (oxydes) et hydroxydes de fer associés aux particules d'argile peuvent être transportés à la surface du sol par ruissellement ou érosion.

### **2.3.3.1. Transfert vers les plans d'eau :**

Les eaux météoriques et l'irrigation sont les principales sources d'eau du sol, Une partie de cette eau s'évapore ou s'écoule vers la surface, et une autre s'infiltré dans le sol, Les éléments métalliques dissous dans l'eau peuvent être détectés dans les milieux aquatiques et peuvent poser des problèmes de toxicité aux écosystèmes aquatiques.

### **2.3.3.2. Transfert aux plantes :**

Les métaux sont également absorbés par les plantes, en fonction de plusieurs facteurs liés à l'interaction entre le sol, les plantes elles-mêmes, les éléments et le climat, Les métaux absorbés par les plantes peuvent constituer une menace potentielle pour la santé publique, surtout si les plantes sont destinées à la consommation humaine.

En résumé, les processus de transport des métaux dans le sol sont complexes et influencés par divers facteurs, L'eau joue un rôle central dans ces processus car elle transporte les métaux à travers le sol et les redistribuer aux plans d'eau et aux plantes.

## **2.3.4. Propriétés de quelques métaux lourds :**

### **2.3.4.1. Le cadmium :**

Le cadmium est un métal de couleur grise argentée, flexible, électropositif et flexible, Il offre une protection aux métaux ferreux afin de les protéger contre la corrosion atmosphérique. Il s'agit d'une transition métallique du groupe II B du tableau périodique. Elle se comporte comme le zinc et d'autres éléments comme le Mg, le Ni, le Co, le Fe et

même le Ca. Le CdS est la forme dominante dans la nature (Jose et al. 2009). En solution aqueuse, il se présente sous la forme de cation  $Cd^{2+}$  hydraté, Il peut également se combiner avec des hydroxydes, des chlorures, des carbonates, des nitrates et des sulfates pour former des complexes ioniques, Il est également très réactif aux composés organiques. Les problèmes associés au rejet de cadmium dans l'environnement est son transfert potentiel vers les organismes vivants.

#### **2.3.4.2. Le cuivre :**

La fabrication du cuivre industriel est principalement associée à la fabrication de fils métalliques et à la fabrication d'alliages de bronze et de laiton. D'après l'EPA (1992), le cuivre est la seconde espèce cationique la plus solide (c'est-à-dire la moins mobile) dans le sol après le plomb. Selon (Alloway ,1990), le cuivre est principalement lié à la matière organique, aux oxydes de fer et de manganèse et aux carbonates. le cuivre a une forte affinité pour les substances organiques. Dans les sols carbonatés, l'adsorption particulière du cuivre sur  $CaCO_3$  joue un rôle essentiel dans l'interaction.

#### **2.3.4.3. Le Plomb**

Naturellement, il est situé dans la Galène. Les principales sources de pollution du plomb est à partir de carburant, de batteries et de peinture, Sa présence à des concentrations élevées est inutile et toxique pour les organismes vivants, Le plomb est connu pour ralentir la production d'hémoglobine et modifier la composition du sang.

Le système nerveux central est également touché, provoquant un empoisonnement au plomb.

Le  $Pb^{2+}$  est la forme la plus répandue dans le milieu naturel et possède des propriétés physico-chimiques similaires à celles des alcalino-terreux ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) et du K.

Selon la valeur du pH, il peut s'agir d'argiles et de substances organiques, ainsi que de sulfates et de carbonates, Cet élément a une forte affinité envers le cadmium et le zinc.

#### **2.3.4.4. Le Zinc**

D'après (Cloutier ,2005) Le zinc (Zn) est principalement employé dans le domaine industriel pour protéger les pièces métalliques en acier contre la corrosion, Dans les systèmes naturels, le zinc n'est pas présent sous sa forme élémentaire, mais plutôt sous sa forme  $Zn^{2+}$  En outre, il a tendance à se fixer sur les surfaces des minéraux argileux et des matières organiques, créant ainsi des complexes avec les carbonates et les oxydes de fer et de manganèse hydratés , deux mécanismes d'adsorption semblent fonctionner en fonction du pH. À un pH acide, il semble que le zinc soit retenu par des sites d'échanges cationiques, Alors que dans des conditions basiques, il montre plus de rétention due à des processus de "chimisorption", Dans des

conditions réductrices et oxydantes, le zinc forme des précipités solides tels que  $Zn(OH)_{2(s)}$  et  $ZnCO_{3(s)}$  et  $ZnS_{(s)}$  et  $Zn(CN)_{(s)}$ , Cependant, comme le zinc a une solubilité relativement élevée dans des conditions neutres et acides, les mécanismes de précipitation sont moins efficaces pour retenir le zinc dans les sols naturels, sauf dans le cas de sites contaminés («systèmes sol-déchets») Les concentrations de zinc peuvent être très élevées.

#### **2.3.4.5. Le nickel**

Le nickel est un élément essentiel au vivant, mais il peut être toxique s'il est ingéré en grande quantité, le nickel provoque une inflammation de la muqueuse nasale et du système respiratoire il est considéré comme cancérigène.

Bien que le nickel et ses composés soient des produits relativement non toxiques, ils peuvent provoquer des dermatites. Une exposition répétée peut provoquer des réactions cancérigènes et des allergies respiratoires. Il semble moins toxique pour la vie aquatique que le cuivre et le zinc, mais plus toxique pour les poissons que le fer ou le manganèse (Chris et al., 2005).

#### **2.3.4.6. Le Chrome :**

Selon (Alloway, 1990), le chrome (Cr) peut être introduit dans le sol par différentes sources telles que les alliages métalliques, les revêtements électroniques, les textiles, le cuir (tanneries) ou les industries de fabrication de pigments.

##### **2.3.4.6.1. Chrome trivalent Cr(III) :**

En solution, le chrome (III) se manifeste sous les formes suivantes :  $Cr^{3+}$ ,  $Cr(OH)^{2+}$ ,  $Cr(OH)_2^+$ ,  $Cr(OH)_3^0$ ,  $Cr(OH)_4^-$ . La solubilité du  $Cr(OH)_3_{(s)}$  est très faible. Il peut aussi être ajouté à des hydroxydes de la forme  $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$ , il peut remplacer le fer dans des oxydes tels que la magnétite et dans une moindre mesure l'aluminium dans les argiles (Bartlett et James, 1993). Il a la capacité de créer des complexes avec la matière organique, car celle-ci est riche en groupes fonctionnels. En conséquence, la mobilité de Cr(III) est influencée par la solubilité de la matière organique, qui varie selon le pH.

##### **2.3.4.6.2. Chrome hexavalent (VI) :**

Dans les sites contaminés, le chrome est présent principalement sous la forme hexavalente ( $Cr^{6+}$ ), Il s'agit en fait de la forme que l'on retrouve dans les systèmes soumis à des conditions oxydantes.

Les principaux types de chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) sont le chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) et le dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Ils précipitent en présence d'espèces cationiques telles que le baryum ( $\text{Ba}^{2+}$ ),

le plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ) et l'argent ( $\text{Ag}^{2+}$ ) et peuvent s'adsorber sur les surfaces solides, notamment les oxydes de fer et l'aluminium.

La CEC, la proportion de minéraux argileux et la surface spécifique ne provoquent pratiquement aucun changement dans le comportement du chrome hexavalent (EPA, 1992).

Le chrome trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) est le chrome dominant à pH inférieur à 4, moins mobile et moins toxique que le chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Il a tendance à se combiner avec différents ligands organiques et inorganiques ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), principalement des oxydes/hydroxydes. On peut également évaluer la mobilité du chrome trivalent en se basant sur son adsorption.

La mobilité du chrome trivalent peut être réduite par adsorption à la surface des oxydes et des minéraux argileux lorsque le pH du système est inférieur à 5, ainsi qu'une faible solubilité. Lorsque le pH dépasse 5, le complexe s'oxyde en  $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ .

#### **2.3.4.7. La toxicité du chrome chez l'homme :**

Le chrome trivalent est connu pour être un élément essentiel pour le métabolisme des protéines, des lipides et des glucides chez les mammifères (Pantsar et al., 2001).

Une carence en  $\text{Cr}(\text{III})$  entraîne une augmentation des concentrations d'insuline circulante, une hyperglycémie, une hypercholestérolémie, une augmentation de la graisse corporelle, une diminution du nombre de spermatozoïdes, une réduction de la fertilité et une espérance de vie raccourcie (Pichard et al., 2005).

Des effets peuvent être de nature différente selon que l'intoxication soit aiguë ou chronique.

(Le tableau 07) présente quelques effets de ce métal sur la santé humaine.

**Tableau 07** : Effets toxiques de Cr chez l'homme (Pichard et al., 2005).

Modes d'absorption	Toxicologie aiguë	Toxicologie chronique	
		Effets systémiques	Effets cancérogènes
<b>Inhalation</b>	-	-Asthme (effet sensibilisant)  Atrophie de la muqueuse nasale, ulcération puis perforation (à l'exposition plus au moins de 2 µg de Cr(VI).m <sup>-3</sup> )	-Cancer du poumon. Cancer des fosses nasales, du la lynx ou de l'estomac. Cancer des os, de l'estomac, de la prostate, des organes reproducteurs, des reins, de la vessie, du sang
<b>Ingestion</b>	- Inflammation massive du tractus gastro-intestinal et nécrose ultérieure  Vertiges, sécheresse de la bouche, douleurs abdominales, diarrhée sanglante, dans les cas les plus graves, coma et décès  Syndrome d'hépatite, coagulopathie sévère ou hémolyse intravasculaire Orale Dose mortelle de CrO <sub>3</sub> : 1 à 3 g.kg-1 de poids corporel - Dose létale de chromate lorsqu'il est administré par voie orale : 50 à 70 mg kg-1 poids	Douleurs d'estomac, crampes, ulcères d'estomac, gastrite (exposition à 4µg Cr(VI) ).	
<b>Cutanée</b>		Ulcérations ou dermatites  (Effet sensibilisant)	

#### **2.3.4.8. Toxicité du Cr sur les plantes :**

Le Cr est un élément toxique non essentiel pour les plantes, Ses effets toxiques dépendent de son degré d'oxydation Cr(III) ou Cr(VI).

En fait, Kleiman et Cogliatti (1998) ont montré que le Cr(III) n'est présent qu'à des concentrations élevées lors de la culture hydroponique, 26mgL<sup>-1</sup> est toxique pour le colza (*Brassica napus*), le blé et le sarrasin, tandis que le Cr(VI) est toxique à des concentrations plus faibles soit 0,52 mg.L<sup>-1</sup>.

La toxicité du Cr(VI) est due à son pouvoir oxydant, mais aussi à la formation de radicaux libres lors de la réduction en Cr(III) au sein des cellules.

La toxicité du Cr(III) à forte concentration est essentiellement due à sa capacité à se lier aux composés organiques et à provoquer des modifications métaboliques (inhibition de l'activité enzymatique), il a également la capacité de générer des espèces réactives contenant de l'oxygène, ce qui provoque un stress oxydatif (Jean, 2007).

#### **2.3.4.9. Toxicité du chrome pour les microorganismes :**

Les bactéries et les virus peuvent également être affectés par les métaux lourds. On considère qu'une substance est toxique lorsqu'elle entre en contact avec un être vivant et provoque une réaction particulière ou un stress perturbant les fonctions physiologiques de l'organisme, avec des conséquences néfastes sur leur descendance. Les microorganismes présentent la même réaction envers tous les métaux lourds citant comme exemple (le chrome, le zinc, le plomb ...etc.). Lorsqu'il s'agit de la croissance des microorganismes en présence de métaux lourds, on parle fréquemment de tolérance ou de résistance dans la littérature scientifique.

Plusieurs types de microorganismes se distinguent par leur affinité élevée envers le substrat et permettent de maintenir des concentrations métalliques faibles dans le cytosol. Un autre mécanisme de séquestration cytosolique intervient pour protéger les métaux toxiques qui pénètrent à l'intérieur de la cellule et ne sont pas éliminés par les systèmes d'efflux. De nombreux organismes résistants aux métaux ont montré qu'ils possèdent des composés internes tels que des granules de poly phosphates ou des groupements thiols (contenant du soufre), qui peuvent stocker de grandes quantités de cations (Moussaoui et al.,2005).

# **Chapitre 3 : Généralités sur le phénomène d'adsorption**



### **3.1. Introduction**

L'adsorption est un phénomène d'accumulation des molécules de soluté(adsorbat) autour de l'interface du solide (adsorbant) et vice versa (Belbachir , 2018).

L'adsorption présente le processus majeur régissant la mobilité des Métaux lourds présents dans les sols. L'importance de l'adsorption comme processus clé dans la mobilité des métaux lourds dans les sols. L'adsorption est effectivement cruciale car elle implique l'accumulation ionique à l'interface entre les phases solides et aqueuses d'un milieu. En réduisant la concentration des métaux lourds dissous dans l'eau interstitielle, l'adsorption retarde leur migration dans le milieu.

### **3.2. Les types d'adsorption :**

L'efficacité de l'adsorption dépend des surfaces disponibles pour l'adsorption, telles que les minéraux argileux et la matière organique, ainsi que de la nature et de la concentration des cations impliqués. Différents mécanismes d'adsorption sont décrits, notamment l'adsorption chimique (ou "chemisorption"), l'adsorption physique (échange cationique) et la neutralisation des charges de surface (Sposito,1989).

**3.2.1. L'adsorption chimique :** Ce type d'adsorption implique une rétention spécifique des métaux lourds à faibles concentrations. Cela se produit par la formation de liens ioniques et d'interactions spécifiques entre les métaux et les sites d'adsorption sur les surfaces solides.

**3.2.2. L'adsorption physique :** intervient lorsque les sites d'adsorption spécifique sont saturés en raison de concentrations cationiques plus élevées. Ce processus, considéré comme le deuxième mécanisme majeur d'adsorption physique, est attribuable à des forces électrostatiques de type van der Waals et à des mécanismes d'échange cationique.

Il est particulièrement influencé par les surfaces des minéraux argileux tels que le chlorite, l'illite et la smectite, ainsi que par la matière organique présente dans le sol.

Comparé à l'adsorption spécifique, l'échange cationique présente une intensité moindre. Il s'agit d'un mécanisme de rétention réversible et stœchiométrique, ce qui signifie que les cations adsorbés peuvent être libérés et que les ratios des cations adsorbés sont cohérents avec la composition chimique du sol.

### **3.3. Les surfaces d'adsorption des métaux lourds :**

**D'après cloutier (1955)**, les surfaces solides impliquées dans les différents mécanismes de partition des métaux lourds peuvent être regroupées en deux formes principales, inorganique et organique :

**3.3.1. Les constituants inorganiques :** comme les oxydes/hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium, les carbonates, les sulfures et les minéraux argileux tels que la kaolinite, le chlorite et l'illite.

#### **3.3.1.1. Les oxyde de fer, de manganèse et d'aluminium**

Les sols contiennent des oxydes, des hydroxydes et des (oxy)hydroxydes de fer, qui sont amorphes ou cristallins, tandis que les oxydes de manganèse sont plus fréquemment amorphes. Ils jouent un rôle dans les réactions redox et les réactions d'échange de cations. Les sites de surface présentent une grande surface spécifique et une densité élevée, ce qui entraîne une grande réactivité. Cela implique qu'ils possèdent une capacité d'adsorption élevée et jouent un rôle crucial dans la sorption des ions métalliques, La chimisorption est le principal mécanisme possible, dans une moindre mesure, la physisorption et les précipitations superficielles.

#### **I.3.3.1.2. Les carbonates**

Leurs rôles dans les sols sont cruciaux car leurs équilibres de dissolution influencent partiellement le pH. La diversité des horizons de sol est influencée par la dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique, la minéralisation du carbone organique (CO<sub>2</sub>) provenant du métabolisme racinaire, de l'activité du micro-organisme, et la nature de la roche mère. La surface des carbonates peut servir de lieu de précipitation, d'absorption et d'adsorption des ions métalliques.

#### **3.3.1.3. La Silice**

On la retrouve dans les sols, sous forme cristalline ou amorphe. Des groupements hydroxyles de surface se forment lorsque l'hydratation se produit, ce qui peut faciliter la fixation des cations métalliques grâce à une adsorption physique et chimique. Toutefois, en cristal, elle a une surface spécifique beaucoup plus faible que les autres éléments du sol, comme les argiles ou les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium.

### 3.3.1.4. Les Argiles

Il s'agit d'aluminosilicates constitués de feuillets octaédriques et tétraédriques superposés. Ces feuillets sont plus ou moins éloignés les uns des autres et des cations comme  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Na^+$  s'intercalent entre eux. La taille des particules d'argile est inférieure à  $2 \mu m$ . Cela leur donne une surface de contact considérable et donc une grande réactivité. De cette manière, elles ont la capacité de créer des surfaces spécifiques importantes et ont ainsi des propriétés d'absorption et d'adsorption remarquables. Les ions métalliques se fixent sur les argiles grâce à trois mécanismes : l'adsorption physique et chimique de surface.

**3.3.2. Les constituants organiques :** colloïdale détritique, qui tendent à présenter une concentration moindre avec la profondeur du sol.

- **La matière organique :**

L'élément organique Elle est composée (Duchaufour ;2006) :

- d'une partie organique vivante (microflore du sol, faune et racines des plantes supérieures) non développée.
- d'une partie organique morte (débris d'origine animale ou végétale), plus ou moins décomposée.

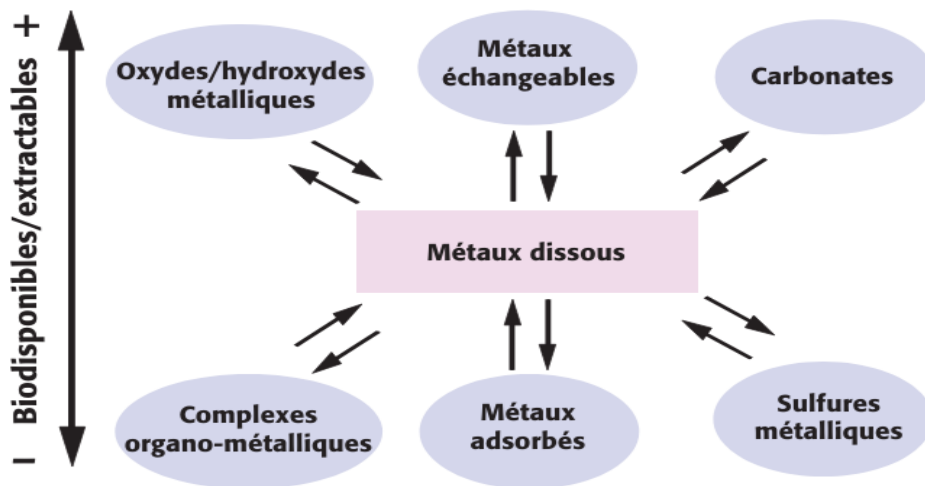
Les molécules présentes dans la première fraction sont clairement identifiées : amidon, lignine, cellulose,... Dans la deuxième partie, les molécules présentent une complexité et une définition moins précise.

Les substances humiques, telles que les acides humiques et les acides fulviques, se distinguent par leurs multiples groupements fonctionnels, tels que les fonctions carboxyliques  $-COOH$ , phénoliques  $\text{O}-OH$ , amines  $-2 NH, \dots$ , qui peuvent être fixées.

En conditions aérobies (c'est-à-dire en présence d'oxygène), mentionne que les principaux sites d'adsorption sont représentés par la matière organique, les minéraux argileux ainsi que les hydroxydes de fer et de manganèse (Novotny 1995).

La forme ionique des métaux lourds est celle qui est le plus facilement disponible ou assimilable pour la masse biologique, ce qu'on appelle la biodisponibilité. Cette forme est également la plus toxique. En revanche, les complexes métalliques sont généralement moins biodisponibles,

La Figure (11) illustre schématiquement les interactions entre les métaux lourds et les différents constituants des sols, offrant une représentation visuelle des processus discutés.



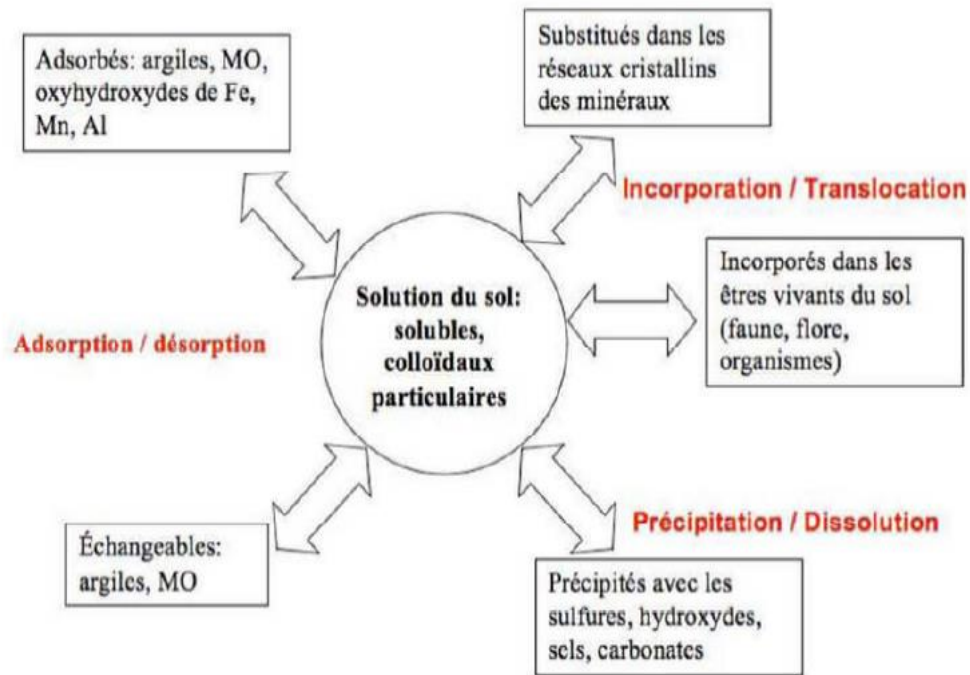
**Figure 11** : interactions entre les métaux lourds et les constituants du sol (Galvez-Cloutier, 1995).

Cette compréhension des surfaces solides et des formes ioniques des métaux lourds est essentielle pour évaluer leur mobilité, leur rétention et leur toxicité dans les environnements terrestres.

### 3.4. Précipitation des métaux lourds :

La précipitation est le processus par lequel une espèce chimique dissoute dans un milieu passe à l'état solide. Dans le contexte des sols, cela peut se produire dans l'eau des pores du sol ou à la surface des particules solides (fig.12) (Tatangelo ,2006) .

Dans les environnements naturels, les métaux ont tendance à précipiter sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont régis par les produits de solubilité ( $K_s$ ), qui sont des constantes d'équilibre déterminées par la solubilité des composés formés lors de la précipitation.



**Figure 12 :** Relation solide/solution contrôlant la teneur en ETM de la solution du sol (Juste et al., 1995).

Les produits de solubilité sont exprimés comme des produits des concentrations ioniques des différents ions présents dans la solution. Lorsque la concentration ionique dépasse le produit de solubilité pour un composé particulier, la précipitation se produit car la solution devient surchargée et incapable de maintenir en solution la quantité totale de ce composé.

Les réactions de précipitation peuvent avoir un impact significatif sur la distribution et la mobilité des métaux dans les environnements naturels, en influençant leur disponibilité pour les organismes vivants et en contribuant à leur rétention dans les sols et les sédiments.

$$K_s = (A)^x \cdot (B)^y \text{ (eq1)}$$

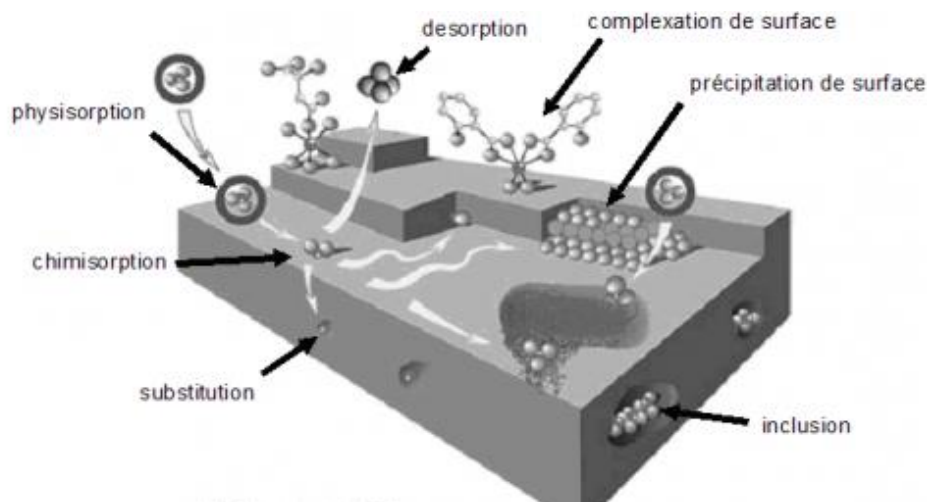
Où (A) et (B) représentent les activités des espèces dans le liquide et x et y leur stœchiométries respectives (Deschamps et al., 2006).

### 3.5. L'incorporation des métaux lourds dans les pores du sol:

Les deux processus expliquent comment des éléments peuvent être incorporés dans le réseau cristallin des minéraux ou piégés mécaniquement dans les pores du sol (Deschamps T, et al 2006):

**3.5.1. Substitution dans le corps du réseau cristallin :** Ce processus consiste à remplacer un atome du réseau cristallin par un autre atome avec propriétés similaires, par exemple, lorsqu'un minéral précipite ou lorsque des ions se diffusent dans un solide pour combler des vides ou remplacer des atomes, cela peut se produire lors de la formation de minéraux à partir d'une solution ou lors de processus géologiques tels que le métamorphisme, Une similarité de taille et de charge entre les ions est nécessaire pour que cette substitution soit possible.

**3.5.2. Inclusion (piégeage mécanique) :** Dans ce procédé, les impuretés sont piégées mécaniquement dans des pores qui ne s'ouvrent pas lors de la croissance minérale, Ces impuretés peuvent être présentes sous forme dissoute ou solide dans le liquide favorisant la croissance minérale, A mesure que les minéraux se forment et que les pores se ferment, les impuretés restent piégées à l'intérieur du cristal, cela peut se produire dans divers environnements géologiques où les minéraux se forment à partir de solutions saturées de minéraux.



**Figure 13 :** Interaction entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (Manceau *et al.* 2002).

Selon Benard (2003), les éléments métalliques retenus à la surface des matériaux (adsorption physique, complexation, précipitation, chimisorption) se dissolvent plus rapidement et

présentent donc un risque de toxicité plus élevé que lorsqu'ils sont introduits dans le réseau cristallin.

### 3.6. Rapport de distribution des métaux lourds

Le Kd représente le rapport de distribution des cations entre les phases solide et aqueuse d'un système donné, où un Kd élevé indique une affinité plus forte pour la phase solide (Galvez et al., 2005).

Le tableau 08, présente des valeurs de Kd pour les métaux lourds en contact avec des sols et des minéraux argileux, offrant ainsi des informations sur leur affinité respective pour les phases solides. Le processus d'échange cationique est crucial pour comprendre la rétention et la libération des métaux lourds dans les sols et leur disponibilité pour les organismes vivants.

**Tableau 08:** Certaines propriétés des métaux lourds de base (Galvez et al., 2005).

Élément	Masse atomique (g/mol)	Densité	Rayon atomique (A)	Espèces ioniques	Coefficient de distribution (Kd) (mL/g)
Cd	112,41	8,65	0,97	2+	1,3 à 27 (1,9 ± 0,9)
Cu	51,99	7,14	0,63	6+	1,2 à 1800 (3,6 ± 2,2)
			0,52	3+	470 à 150000 (7,7 ± 1,2)
Cr	65,55	8,92	0,96/0,72	2+/1+	1,4 à 333 (3,1 ± 1,1)
Ni	58,69	8,91	0,69	2+	N/D
Pb	207,2	11,34	1,20	2+	4,5 à 7640 (4,6 ± 1,7)
Zn	65,41	7,14	0,74	2+	0,1 à 8000 (2,8 ± 1,9)

### **3.7. Les facteurs affectant la sorption :**

D'après (Bouzidi, 2012) plusieurs facteurs influent sur la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support :

**3.7.1. Le pH :** joue un rôle crucial dans les phénomènes de sorption car il affecte à la fois la stabilité des minéraux et la solubilité de la phase solide. Les variations de pH peuvent modifier la charge des surfaces solides et donc influencer leur capacité à adsorber les ions ou les molécules présentes dans la solution.

**3.7.2. La température :** L'élévation de la température peut augmenter la vitesse de réaction, ce qui peut affecter la cinétique de la sorption. De plus, elle peut influencer la stabilité des minéraux, certains devenant moins stables et se dissolvant davantage à des températures plus élevées, tandis que d'autres peuvent devenir plus stables.

**3.7.3. Composition chimique :** La composition chimique des phases solide et liquide est également un facteur important, car elle contrôle la force ionique de la solution, son potentiel d'oxydoréduction et la tendance des éléments à former des complexes. Ces propriétés influent sur les interactions entre les espèces chimiques présentes dans la solution et les surfaces des matériaux adsorbants.

**3.7.4. Concentration des éléments :** La sorption peut être influencée par la concentration des éléments en solution. En général, une augmentation de la concentration des éléments en solution peut entraîner une compétition accrue pour les sites de sorption, ce qui peut réduire la capacité d'adsorption des matériaux.

**3.7.5. Capacité d'échange cationique :** La capacité d'échange cationique, déterminée par la nature minéralogique du système, est un paramètre crucial qui affecte directement l'efficacité de la réaction de sorption/désorption. Le coefficient de partage ou de distribution ( $K_d$ ) des radionucléides adsorbés suivant ce mécanisme augmente avec la capacité d'échange cationique, ce qui peut influencer la rétention des éléments dans le système.

Ces paramètres doivent être pris en compte lors de l'évaluation de la sorption des substances dans un système donné, car ils peuvent influencer significativement la capacité et la cinétique de rétention.



### 3.8. Isotherme d'adsorption :

La courbe d'adsorption représente la quantité de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après l'équilibre d'adsorption, à une température fixe. Il existe de nombreux avantages de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat. Par exemple, elle est essentielle pour avancer des hypothèses concernant le processus d'adsorption. Effectivement, son apparence reflète divers phénomènes impliqués, tels que l'adsorption monocouche ou multicouches, les interactions latérales entre molécules ou non, En général, on peut obtenir l'isotherme d'adsorption, qui représente l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, en effectuant des expériences en batch où la concentration de l'adsorbat restant en phase liquide après l'adsorption. (Bouzidi, 2012).

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle crucial dans la compréhension des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat dans un système spécifique.

Les principales formes d'isothermes classées par (Limousin. 2007) et autres synthèses :

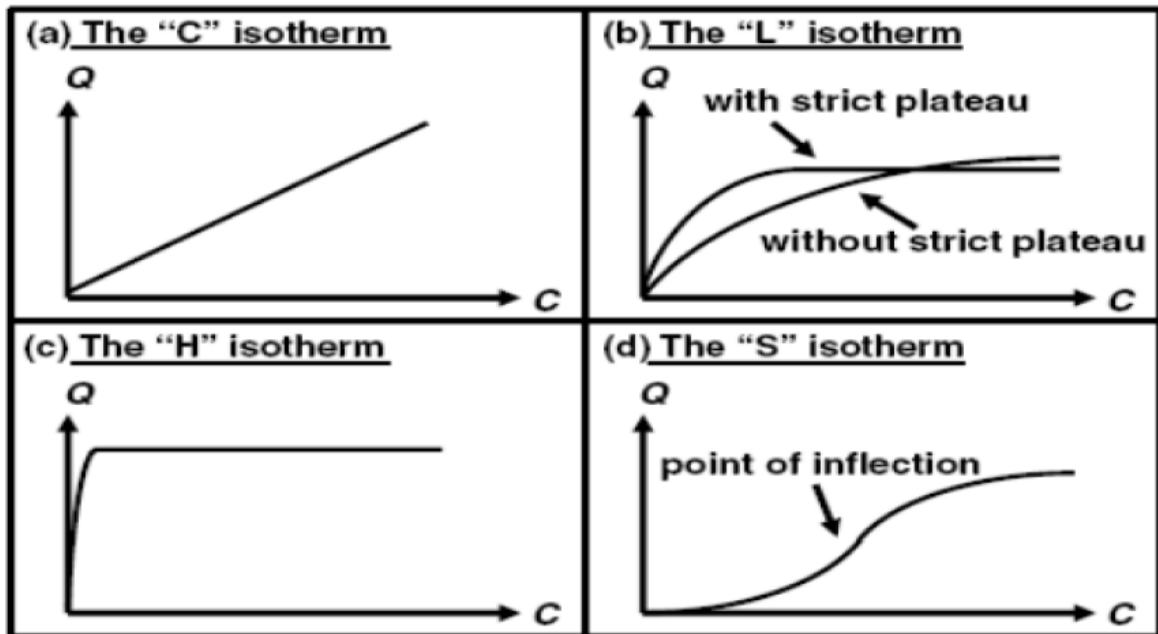
**Forme H (affinité élevée) :** L'isotherme présente une affinité élevée entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui facilite l'adsorption et la saturation rapide à des concentrations plus élevées. On le constate fréquemment lorsque l'interaction entre adsorbant et adsorbat est très spécifique.

**Forme L (Langmuir) :** La forme la plus fréquente est l'isotherme de Langmuir. La concentration d'adsorbat augmente progressivement, ce qui entraîne une adsorption monotone jusqu'à ce que tous les sites actifs soient occupés, Lorsque les sites sont saturés, l'adsorption cesse d'augmenter, Cette isotherme implique une adsorption homogène d'une molécule unique à des emplacements identiques et distincts.

**Forme C (Distribution constante) :** C'est fréquemment observée lorsque l'adsorption est principalement régulée par un processus de séparation entre les phases liquide et solide. La concentration de l'adsorbant entraîne une augmentation linéaire de la quantité d'adsorption.

**Forme S (sigmoïde) :** se distingue par une phase d'adsorption initialement lente, puis une augmentation rapide de l'adsorption et une stabilisation une fois que tous les sites d'adsorption sont occupés, On observe fréquemment cette forme isotherme lorsqu'il y a des interactions coopératives entre les molécules adsorbées qui favorisent l'adsorption. Les différentes formes de ces isothermes offrent des renseignements précieux sur les mécanismes d'adsorption spécifiques qui se déroulent dans l'environnement.

Les différentes formes de ces isothermes offrent des renseignements précieux sur les mécanismes d'adsorption spécifiques qui se déroulent dans un système spécifique. Il est primordial de prendre en compte cette donnée pour concevoir et optimiser les processus d'adsorption dans différents secteurs.



**Figure 14:** classification des isothermes ( Al mardini , 2008).

### 3.8.1. Les modèles d'isotherme :

La littérature contient de nombreux travaux qui suggèrent des modèles mathématiques ou présentent une synthèse des isothermes existants, Le Tableau 09 présente quelques modèles d'isotherme et leurs équations mathématiques.

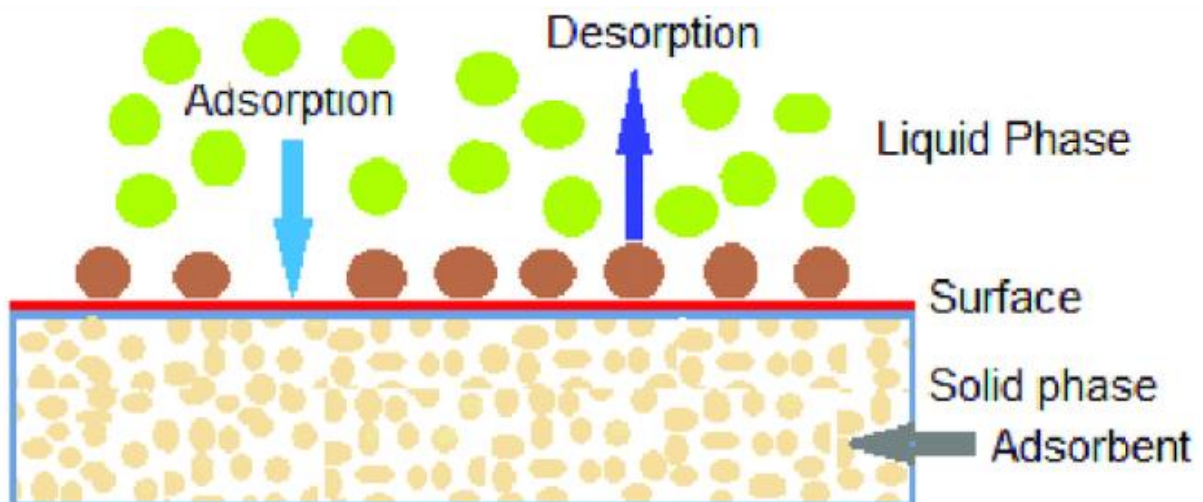
**Tableau 09** : modèles mathématiques d'isotherme (Greanga, 2007).

Nom du modèle	Equations	Description
Langmuir	$Q = Q_m \frac{KC_e}{1 + KC_e}$	la capacité d'adsorption indépendante, (b) l'adsorption monocouche et (c) les sites actifs égaux
Freundlich	$Q = K_f C_e^{1/n}$	Adsorption sur surface hétérogène, il ne repose sur aucune théorie particulière.
Langmuir Freundlich	$Q = Q_m (K C_e)^n / [1 + (K C_e)^n]$	Adsorption monocouche sur surface hétérogène
Jovanovic	$Q = Q_m (1 - e^{-KC_e})$	La monocouche d'adsorption sur une surface homogène permet de créer des contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées.

### 3.9. La désorption des métaux lourds :

D'après (Nduwayezu,2010),la désorption correspond au phénomène inverse de la sorption. Compte tenu de la complexité de la composition et de la structure du processus de désorption se produit en surface et se traduit par la création de complexes avec le métal adsorbé, il est démontré que la dissolution de ce composé de surface appelé désorption varie en fonction du pH, de la nature des substances telles que les oxydes de fer, les acides humiques et fulviques, qui jouent un rôle essentiel dans la séquestration du métal qui s'adsorbe, le complexe MO du métal s'adsorbait de manière plus efficace lorsque le pH est proche de son pH pK. La désorption des complexes chargés négativement est favorisée par l'augmentation du pH. Cela s'applique également aux complexes chargés positivement en solution, tels que le Le pH diminue.

L'étude de la désorption signifie la description du phénomène inversée (fig.15), où elle libère l'adsorbé, Il est nécessaire que le matériau soit un bon adsorbant afin que les produits sur la surface soient désorbés après la réaction, afin de créer des surfaces libres pour d'autres molécules s qui pourraient répéter le processus. Il est crucial de garantir que le processus continue de se dissoudre dans les espaces vides ( Zaimée et al .,2021).



**Figure 15 :** Adsorption/désorption des métaux lourds sur surface solide du sol (Zaimée et al.,2021).

# **Partie expérimentale**

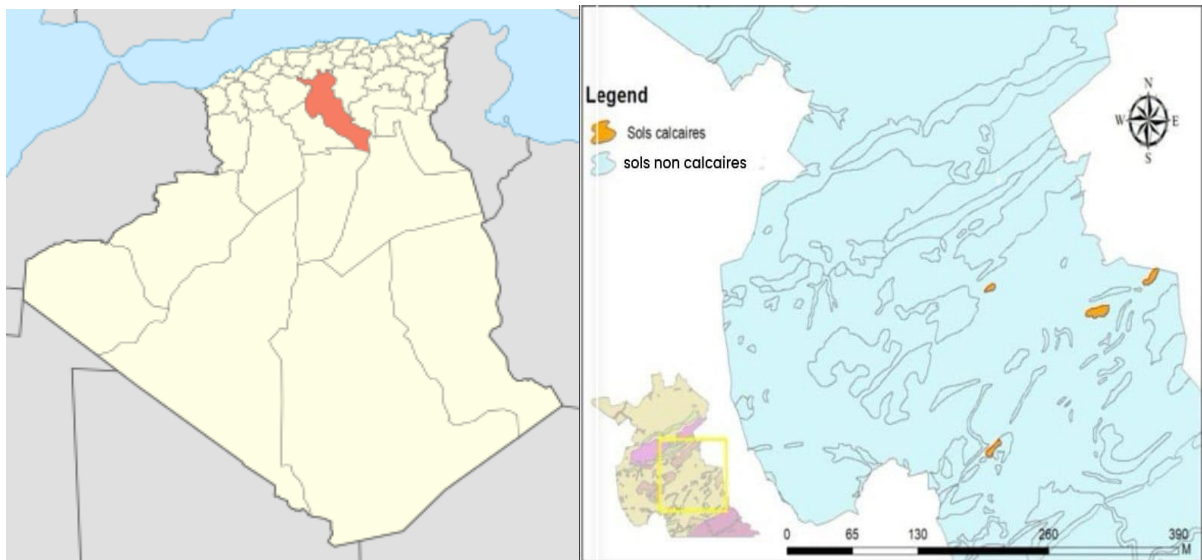
## **Chapitre 4 :**

### **Présentation de la zone d'étude**

#### 4.1. Situation géographique

La wilaya de Djelfa est située au centre de l'Algérie, limitée par l'Atlas tellien au nord, l'Atlas saharien au sud et la région de l'Atlas présaharien au sud-est. Sa superficie est de 32 256,35 kilomètres carrés et elle se trouve à 300 kilomètres au sud de la capitale.

Il a une longitude est de 2° à 5° et une latitude de 33° à 35°. Elle se distingue par son sommet à l'est de la Wilaya à 1613 m d'altitude et son point le plus bas à l'extrême sud à 150 m d'altitude (OuanoukiB.,2012).



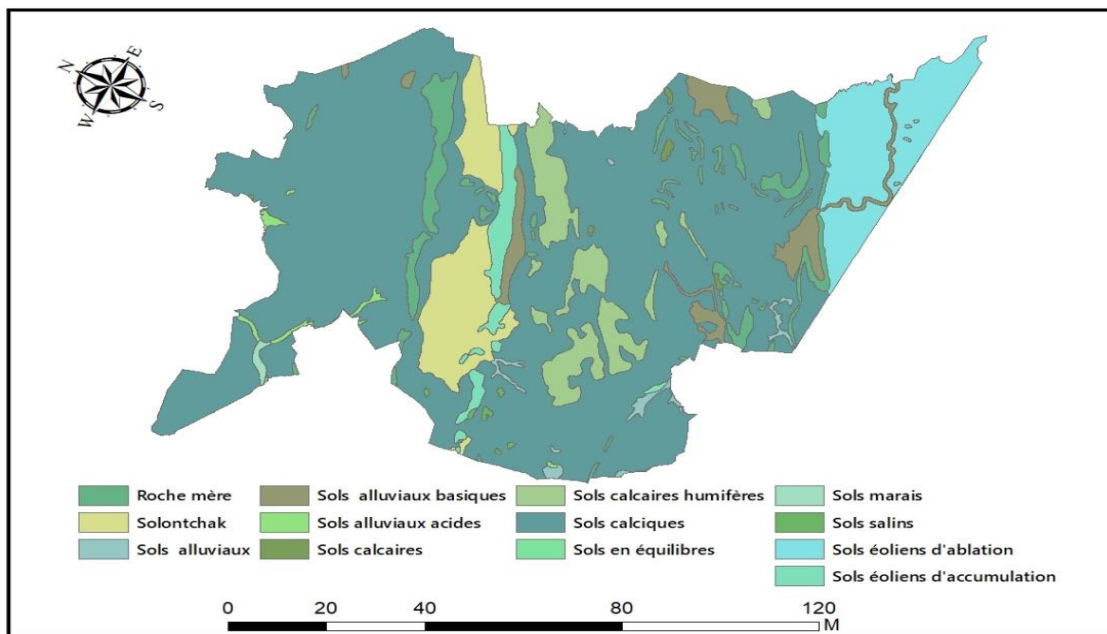
**Figure 16** : Situation géographique de la zone d'étude (BNEDER. 2020)

#### 4.1.2. Typologie des sols

Selon Benhanifia (2015), Les sols dans la wilaya de Djelfa présentent une faible évolution et sont très peu profonds. Ce sont des roches dures (grès et calcaires) dans les reliefs montagneux ou des roches tendres (sables) qui se rencontrent sur une grande partie des plateaux. On distingue les types suivants :

- **Les sols peu évolués** : Ils sont situés sur les terrasses récentes de l'alluvionnement le long des oueds. En général, la texture est de type sableux à sablonneux limoneux.
- **Les sols calcaires** : Cette famille est originaire des calcaires et inclut les rendzines. Les sols bruns, qu'ils soient encroûtés ou non.
- **Les rendzines** : Ils se trouvent sous les couverts de Pin d'Alep à Romarin et de Chêne vert rabougri, avec l'Alfa. Ces sols présentent une profondeur variable.














Cette carte a été réalisée avec les données pédologique **B.N.E.D.E.R** (bureau d'études spécialisé en développement agricole et rural) de Djelfa en 2020.



**Figure 17:** Carte pédologique, Région de Djelfa (B.N.E.D.E.R 2020).



**Tableau 10 :** Typologie des sols de la wilaya de Djelfa.

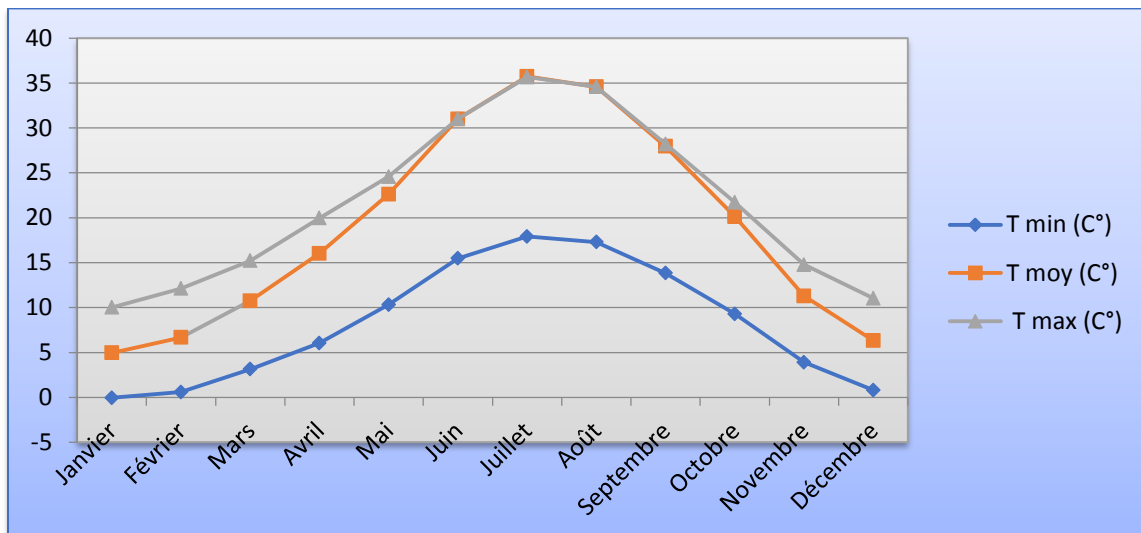
Trame	Type de sol	Description
	Roche mère	C'est une roche sédimentaire riche en matière organique, dont l'altération contribue à la constitution des sols (Chadouli,2013).
	Solonchak	Il se distingue par une teneur excessive en sodium avec un pH élevé, il se développe lorsque l'évaporation dépasse les apports pluviométriques (Wang et al,2019).
	Sols alluviaux	Il est constitué de dépôts alluviaux assez nouveaux. Il s'agit d'un sol azoté de type (A) C ou AC, qui est constitué de matériaux marins, fluviaux ou lacustres, avec un horizon (A) peu développé ou parfois absent (Khemgani,2010).
	Sols alluviaux basiques	Des sols alluviaux de pH basique
	Sols alluviaux acides	Des sols alluviaux de pH acide
	Sols calcaires	Un sol calcaire riche en CaCO <sub>3</sub> libre , de couleur claire, la teneur en calcaire total est de l'ordre de 29% et les valeurs du pH varient entre 8 et 8.5 (Harath ,2010).
	Sols calcaires humifères	Résultant de la décomposition de la matière organique d'origine végétale, caractérisé par sa couleur noire ou très sombre et contenant beaucoup de débris végétaux non décomposé (Evert ,2010).
	Sols calciques	C'est des sols calcaires ou leurs complexe absorbant est saturé par l'ion Ca et leur pH est toujours compris entre 7 et 8 (Durand , 1959).
	Sols en équilibres	C'est un sol qui se compose de 50 à 70 % de sable et de 15 à 20% d'argile. Il est fertile, bien drainé mais retient l'eau, et sa fertilité est élevée (Durand , 1959).
	Sols marais	C'est un sol riche en matière organique, Ce sont des sols soumis à un régime hydrique permanent ou quasi-permanent qui les maintient dans des conditions telles que la seule vie microbienne qui s'y manifeste est anaérobie (Durand , 1954) .
	Sols salins	Ils se caractérisent par leur teneur élevée en sels solubles, le sodium a une part élevée , leurs horizons ,sont sous l'influence de l'un des ions provenant de ces sels en particulier du sodium(INSID,2008) .
	Sols éoliens d'ablation	Dont le caractère essentiel, l'absence de terre fine, ne dépend pas de la roche mère. L'enlèvement de toutes les parties de roches suffisamment fines pour être entraînées ne laisse sur place que des cailloux plus ou moins grossiers qui se concentrent en surface (Durand , 1959).
	Sols éoliens d'accumulation	Formés par les particules entraînées par le vent qui s'accumulent dans les zones abritées formant des dépôts. Ces accumulations de sable peuvent former des placages sableux plus ou moins importants (S.E.D.A.T, 2012)

### 4.1.3. Climatologie

La wilaya de Djelfa bénéficie d'un climat méditerranéen avec une saison estivale prolongée et chaude, suivie d'une saison hivernale pluvieuse et froide. Les précipitations sont peu abondantes et fluctuent d'une année à l'autre en termes de quantité et de distribution. Les conditions climatiques sont assez uniformes et reflètent un climat de type continental (Boussaid et al. 2012).

La région bénéficie d'un climat semi-aride, la pluviométrie est irrégulière, qui est dans la moyenne de 300 mm/an. La région se distingue par un autre facteur climatique à prendre en compte, à savoir la présence de gelée en hiver. Ce phénomène est associé à une diminution extrême des températures (Benhnifia ,2015).

#### 4.1.3.1 . Température



**Figure 18:** Variation mensuelle des températures minimales, maximales, et moyennes.

Le mois de juillet est le mois le plus chaud avec une température moyenne de 35,74°C, le mois de janvier est le mois le plus froid avec une température de 4,96°C, la différence entre les deux températures est de 30,78°C.

**Tableau 11** : Répartition des températures minimales (m), maximales (M) et Moyennes par mois

T <sub>min</sub> (C°)	-0,05	0,6	3,14	6,04	10,33	15,48	17,91	17,29	13,84	9,28	3,9	0,81
T <sub>moy</sub> (C°)	4,96	6,66	10,755	16,025	22,62	30,985	35,74	34,575	27,95	20,13	11,29	6,33
T <sub>max</sub> (C°)	10,02	12,12	15,23	19,97	24,58	31,01	35,66	34,57	28,22	21,7	14,78	11,04

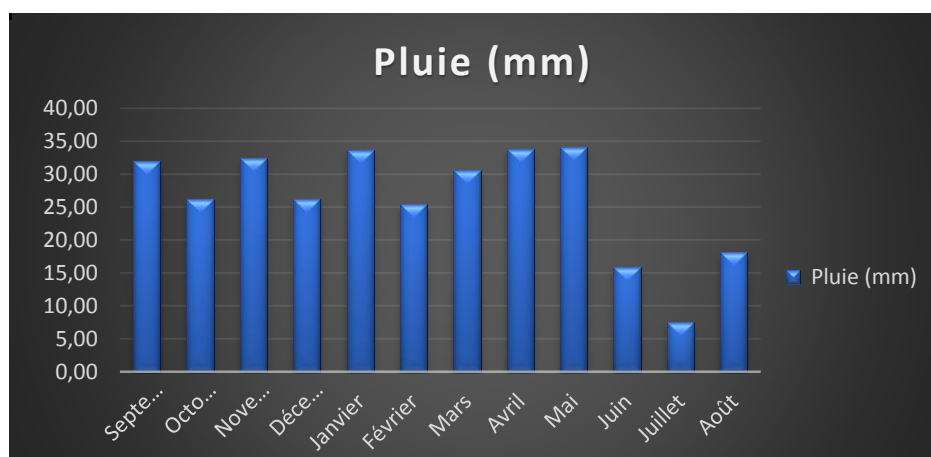
(Source, ONM 2020)

#### 4.1.3.2 . Précipitations

	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août
Pluie (mm)	31,88	26,13	32,44	26,09	33,53	25,44	30,53	33,75	34,13	15,88	7,41	18,13
	90,45			85,06			98,41			41,42		

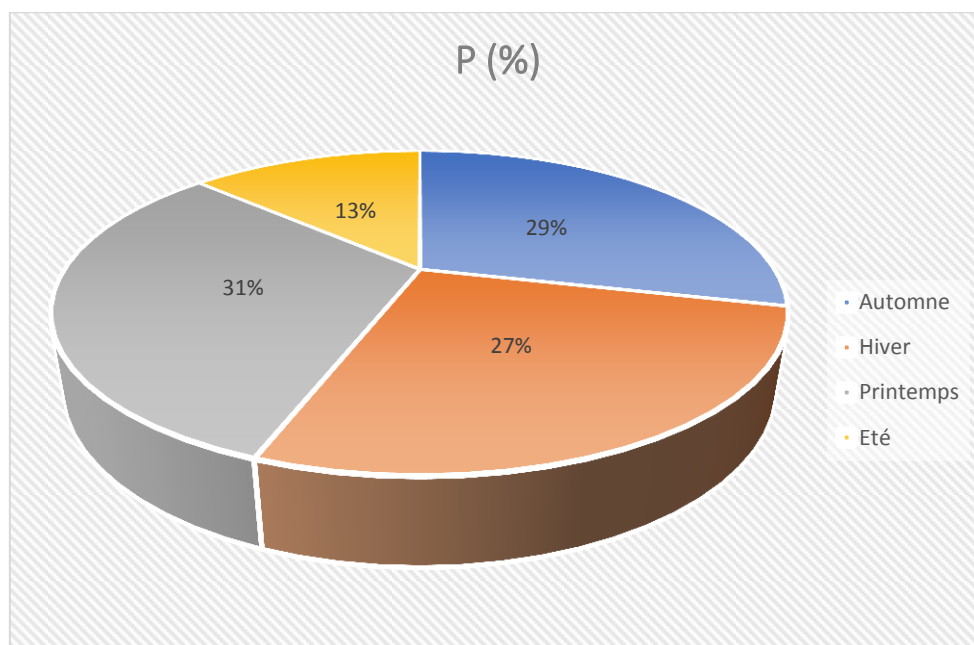
**Tableau 12** : Pluviométrie mensuelle et annuelle.

(Source, ONM 2020)



**Figure 19** : Histogramme de variation mensuelle de précipitation (mm)

Les précipitations moyennes les plus élevée en mois d'avril avec 33,75mm, par contre le mois de juillet présente le mois le plus sec avec 7,41mm, la différence entre le mois le plus humides et le plus sec est de 26,34mm



**Figure 20 :** Répartition saisonnière des précipitations en (%)

**Tableau 13:** Répartition saisonnière des pluies.

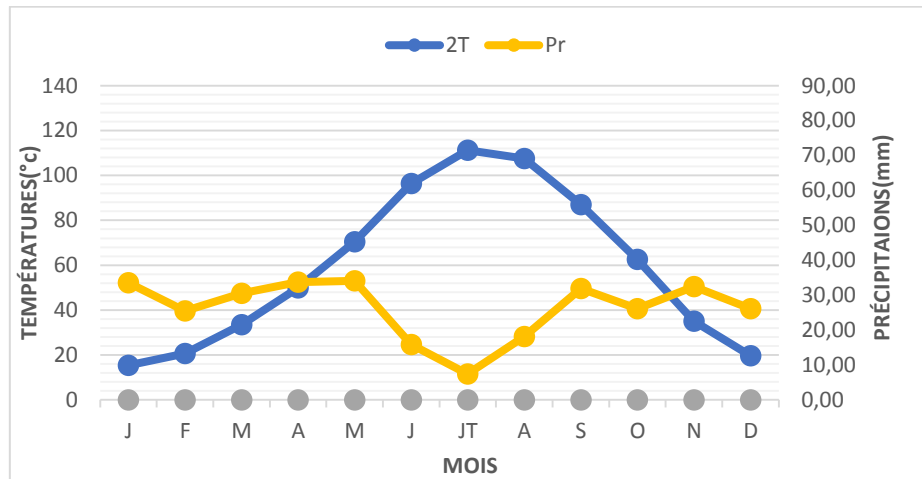
Saison	Automne	Hiver	Printemps	Eté	Moyenne annuelle
Pluie (mm)	90,45	85,06	98,41	41,42	<b>315,34</b>
P (%)	28,68%	26,97%	31,21%	13,14%	100,00%

(Source, ONM 2020)

La saison du printemps présente les plus hauts taux de précipitation, c'est la saison d'été qui est marqué comme la plus sèche saison.

### 4.1.3.3. Le diagramme ombrothermique

Le diagramme ombrothermique de BAGNOULS et GAUSSEN (1953) repose sur deux paramètres, la température et la précipitation dans le but de préciser la période la plus sèche et humide, Il présente des variations mensuelles, En abscisse les mois et en ordonnées à droite les précipitations et à gauche les températures à une échelle double de celle des précipitations ( $P = 2T$ ) (Youbi,2017).

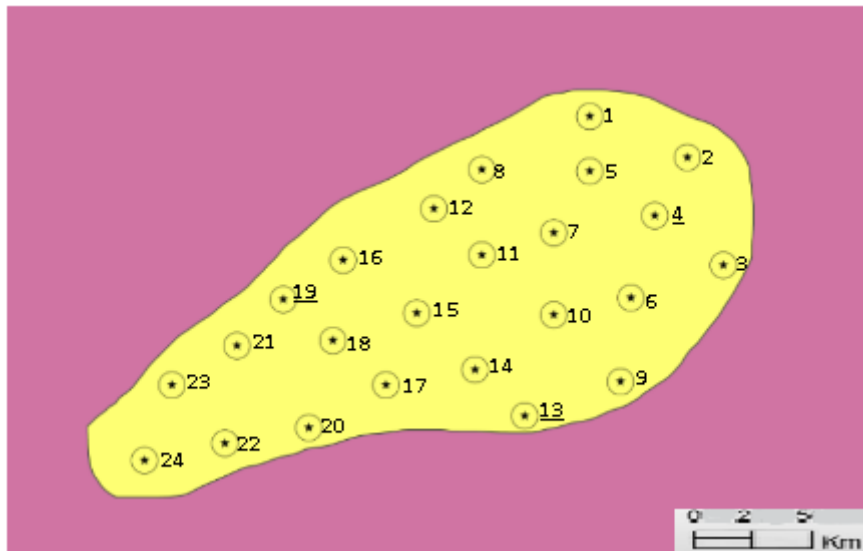


**Figure 21:** Diagramme Ombro-thermique station de Djelfa.

Le diagramme montre que l'année est répartie en une saison sèche allant d'avril à la fin octobre et une saison humide allant du début de novembre à fin mars.

## 4.2. Choix du site et échantillonnage

Un échantillonnage stratifié a été réalisé sur 24 échantillons de sol en profondeur (0 à 30 cm) d'une région calcaire sélectionnée par une carte pédologique de la wilaya de Djelfa (figure 21), Des échantillons de sol ont été collectés à l'aide d'une tarière et les échantillons ont été collectés dans des sacs en plastique étiquetés avec la date, le numéro du site et les coordonnées GPS W 84.



**Figure 22:** les échantillons de sols sur la zone calcaire (B.N.D.E.R 2020).

Les échantillons de sol ont été séchés à l'air à température ambiante ( $23^{\circ}\text{C}$ ) pendant 48 heures puis tamisés sous un tamis de 2 mm. L'analyse du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) a été effectuée avec le calcimètre de Bernard sur tous les échantillons afin de sélectionner 3 échantillons à teneur totale en calcaire élevée (échantillon 13), moyenne (échantillon 4) et faible (échantillon 19).

L'analyse physico chimique et la caractérisation granulométrique du sol à traiter sont réalisées selon les normes AFNOR (1979 et 1987) et les méthodes décrites par Aubert (1978).

## **Chapitre 5 :**

# **Analyses physicochimiques des sols**

## **5.1. Les paramètres physicochimiques des sols :**

### **5.1.1. La perte au feu :**

C'est une méthode qui permet de mesurer l'humidité, la matière organique et les carbonates, en exposant des creusets en porcelaine contenant des échantillons à des températures élevées dans un four à moufle, au début les creusets doivent être nettoyés et exposés à 1000°C pendant 5 heures, pour éliminer toute matière calcifiable qui pourrait fausser les résultats, 3 creusets pour 3 échantillons de sol et un 4<sup>ème</sup> creuset vide comme témoin (Pansu et Gautheyrou, 2006).

### **5.1.2. L'humidité**

Les trois creusets des échantillons avec un quatrième vide ont été pesés puis exposés à 150°C pendant 16h, après les 16h les creusets sont mis dans un dessiccateur pour le refroidissement puis les repesés et faire la différence de masse.

$$\% Hr = \frac{(P_0 - P_1) - (P_i - P_f)}{P_0} \times 100$$

Hr : Taux d'humidité, %

P0 : poids du sol initial, g

P1 : poids du sol après déshumidification, g

Pi : poids du creuset (témoin) avant étuvage, g

Pf : poids du creuset (témoin) après étuvage, g

Les carbonates ont été mesurés par le calcimètre de Bernard comme s'est mentionnée ci-dessous.

### **5.1.3. La matière organique**

La méthode de Walkley (ou méthode de Walkley-Black) est l'une des techniques les plus courantes pour analyser la matière organique dans le sol. En particulier pour estimer la quantité de carbone organique. Un échantillon de sol est d'abord traité avec du dichromate de potassium et de



l'acide sulfurique pour oxyder la matière organique. Après 30 minutes de réaction, l'excès de dichromate est titré avec une solution de thiosulfate de sodium. La quantité de carbone organique est ensuite calculée en fonction de la réduction du dichromate (walkley ,1934).

**Tableau 14:** Classification des sols d'après leur teneur en matière organique (Solter, 1981).

% de la matière organique	Appréciation
<1	Extrêmement faible
1-1,5	Très faible
1,5-2,5	Faible
2,5-3,5	Moyen
3,5-4,5	Moyennement élevé
4,5-5	Elevé
>5	Très élevé

#### 5.1.4. Mesure du pH du sol

C'est une méthode électro métrique, elle s'effectue avec un rapport massique prise d'essai/ solution : 1 / 2,5,(1 gramme de sol, on utilise 2.5 ml d'eau distillée). C'est une différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence prolongée dans une suspension aqueuse à l'échantillon de sol (NF X 31-103,AFNOR,1987).

**Tableau15:** La gamme de pH de sols(Gauchers&Soltser,1981).

pH	Désignation des sols
3–4,5	Extrêmement acides
4,5–5	Très fortement acides
5–5,5	Très acides
5,5–6	Acides
6–6,75	Faiblement acides
6,75–7,25	Neutres
7,25–8,5	Alcalins

>8,5	Très alcalins
------	---------------

**5.1.5. Conductivité électrique :** Elle définit la quantité totale en sels solubles correspondant à la salinité globale du sol. Elle dépend de la teneur et de la nature des sels solubles présents dans ce sol (Baize, 1988). Elle est déterminée selon le rapport (1/5) 1 gramme de sol, on utilise 5 ml d'eau distillée.

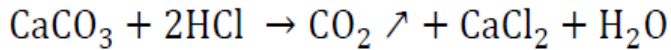
La mesure est effectuée sur le surnageant obtenu après centrifugation, à l'aide d'un conductimètre, les lectures sont exprimées en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .(AFNOR, 1979)

**5.1.6. Analyse granulométrique :** Dans l'analyse granulométrique par sédimentation, l'échantillon de sol est d'abord dispersé dans de l'eau pour séparer les particules. Une fois que l'échantillon est placé dans un cylindre, les particules se déposent à des vitesses différentes en fonction de leur taille : les particules de sable, plus grosses et plus lourdes, se déposent rapidement, tandis que les particules plus fines, comme celles de limon et d'argile, se déposent plus lentement. Pour mesurer les fractions fines, comme le limon et l'argile, on prélève des échantillons de la suspension à des moments spécifiques à l'aide de la pipette de Robinson. Ces échantillons sont ensuite analysés pour déterminer la concentration de particules, ce qui permet de calculer la distribution granulométrique du sol.(Bobier et al .,1976)le classement des particules en fonction de leur diamètre est décrit dans le tableau 16 :

**Tableau 16 :** Echelle granulométrique des constituants du sol(Duchaufour, 1997).

Cailloux et graviers	Sables	Limons	Argile
	Sable grossier :	Limons grossiers :	
	$200 < \varnothing < 2000 \mu\text{m}$	$20 < \varnothing < 50 \mu\text{m}$	
Diamètre $\varnothing > 2000 \mu\text{m}$	Sable fin :	Limon fin :	$\varnothing < 2 \mu\text{m}$
	$50 < \varnothing < 200 \mu\text{m}$	$2 < \varnothing < 20 \mu\text{m}$	

**5.1.7. Calcaire total :** c'est la quantité totale de calcaire dans le sol elle est déterminée par le calcimètre de Bernard décrite par duchaufour (1976), le principe est basé sur le volume de gaz dégagé lors une attaque par un acide chlorhydrique dilué.



On pèse 5 g de sol , le mettre dans un erlenmeyer et ajoutez 10 ml d'acide sulfurique et 15 ml d'HCL (0,5 N) , Ensuite, placez l'erlenmeyer sur une plaque chauffante jusqu'à voir les premières gouttes de vapeur, on laisse la solution refroidir puis la filtrer, On verse 20 ml du filtrat dans un bécher et on ajoute 2 gouttes de phénophtaléine, Titrer le mélange avec NaOH jusqu'à ce que la solution devienne rose.

Le calcaire total est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{50 \text{ ml (HCl) } \times 0,5 \text{ N} - X \text{ ml (NaOH) } \times 0,25}{\text{Poids du sol (g)}} \times 5$$

Les normes d'interprétation du taux de calcaire du sol sont résumées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 17 :** interprétation du taux de calcaire dans le sol (Baize, 1989).

Taux du CaCO <sub>3</sub>	<1%	1 à 5 %	5 à 25%	25 à 50%	50 à 80%	>80%
Appréciation	Non calcaire	Peu calcaire	Modérément calcaire	Fortement calcaire	Très fortement calcaire	Excessivement calcaire

**5.1.8. Calcaire actif :** est la fraction de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) qui s'altère rapidement.

Dans la solution du sol. Elle correspond peu ou prou à la fraction fine au plan granulométrique (taille des argiles, soit moins de  $2 \mu\text{m}$ ). Elle permet de maintenir une saturation calcique élevée de la CEC et, indirectement, un pH basique stable (Duchaufour, 1950).

Le calcaire actif est déterminé par la méthode Drouineau-Galet, elle est basée sur une Détermination de la fraction de calcium restante après agitation du sol avec une solution d'oxalate d'ammonium. Les résultats sont exprimés en g/kg de  $\text{CaCO}_3$ .

### **5.1.9. Capacité d'échange cationique CEC :**

C'est la quantité totale de cations qu'un sol peut adsorber sur son complexe et échanger avec la solution du sol, cette capacité dépend de la nature des colloïdes dans le sol, et le pH d'un sol (Belabbes, 2017).

Le principe de dosage est basé sur l'échange des cations retenus par les ions de sodium d'une solution aqueuse d'acétate de sodium tamponnée à pH 8,2.

Les cations de sodium sont ensuite échangés par une solution d'acétate d'ammonium, puis on mesure la CEC par le dosage du Na par un photomètre à flemme.

Les valeurs de la CEC varient approximativement entre 2 et 35 méq/100g selon le type de sol.

## **5.2. Evaluation de l'adsorption du chrome dans le sol**

L'adsorption est décrite comme un processus par lequel la phase liquide d'un élément ou d'un composé se concentre à la surface d'une autre phase, généralement un solide. L'une des méthodes permettant d'obtenir l'influence de la sorption du composé sur le sol consiste à utiliser les isothermes d'adsorption. (Ratek et al, 2019).

Des études ont montré que les sols adsorbent naturellement des matériaux et que leur efficacité dépend des conditions physiques et chimiques dominantes (Mosai et al., 2017).

### **5.2.1. La cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique donne des informations sur le processus de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. L'analyse thermodynamique donne une idée sur l'équilibre qui se fait entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbant en phase solide c'est ce qu'on appelle l'équilibre thermodynamique. L'étude de la cinétique d'adsorption nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur la rétention

il s'agit d'une modélisation des sols par des équations linéarisées du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre : (Rebhi , 2019)

- Premier second ordre :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

- Pseudo-second ordre :

$$\frac{t}{[q]} = \left( \frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) t$$

$q_t$ : Capacité d'adsorption (mg/g) en temps t.

$q_e$ : Concentration du Cr(VI) adsorbé à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>)

$K_1$ : Constante de vitesse de pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).

$K_2$ : Constante de vitesse de pseudo second ordre (min<sup>-1</sup>).

t: Temps de contact.

La concentration résiduelle d'ions métalliques présents dans les échantillons était déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

Les expériences ont été répétées trois fois pour déterminer les moyennes et les écarts type pour chaque échantillon.

Le pourcentage d'efficacité d'élimination (taux d'adsorption) a été calculé comme suit :

$$\text{Efficacité d'élimination (\%)} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100$$

Où.

$C_0$  - concentration initiale de métal

$C_i$  - concentration finale de métal.

## **5.2.2. Quelques paramètres affectant la sorption**

### **5.2.2.1. Effet du pH de la solution**

Le pH joue un rôle nécessaire dans l'étude d'adsorption des ions métalliques sur des substrats. Le pH était l'un des principaux facteurs déterminant le pouvoir d'adsorption. C'est un facteur majeur dans le transport, la solubilité et la dissociation du métal d'intérêt (Ramachandran et al., 2022).

Les variations de pH ont pour effet la modification de la spéciation des éléments métalliques. Lorsque les éléments métalliques sont en solution, des mécanismes physicochimiques peuvent conduire à la formation d'oxyhydroxydes. Du point de vue de leur mobilité, ce phénomène constitue la première étape de la germination d'une phase solide et donc de l'immobilisation. En effet, l'augmentation du pH favorise la déprotonation des complexes aqueux et des groupements fonctionnels de surface des phases solides. (Liane, 2007).

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du chrome a été effectuée avec un PH-mètre pour un intervalle de pH de 2 à 12. L'ajustement est réalisé avec des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou acide nitrique (HNO<sub>3</sub>).

### **5.2.2.2. Effet de la température**

La température du sol a un impact direct sur la mobilité des éléments métalliques, et peut changer la nature d'un système d'adsorption en modifiant ces composants, tels que la chimie de la solution des espèces adsorbants et la charge superficielle de capacité stable du substrat (Angove et al., 1999).

Un changement de température peut augmenter, diminuer ou laisser inchangé le degré d'adsorption d'un système donné. La température influe directement sur les sites d'adsorption (Roth et al., 2010).

L'étude de l'influence de température sur l'adsorption du chrome a été faite avec un thermomètre dans de températures différents : 10, 20 , 30, 60, 90 °C . Dans les mêmes autres conditions de travail.

#### **5.2.2.3. Effet de la concentration initiale**

L'effet de la concentration d'ion métallique en phase de solution joue un rôle important dans le système d'adsorption. Lorsque la concentration de la solution était élevée, la liaison les sites étaient rapidement saturés, le temps d'adsorption devenir plus court. Cela est expliquer par des sites d'adsorption plus actifs ont été couverts rapidement (Zhang et al.,2018).

Les expériences sur l'effet de la concentration initiale de Cr (VI) sur la rétention variaient de 1 ppm à 1 000 ppm, En maintenant les autres conditions de travail susmentionnées.

#### **5.2.2.4. Effet de la vitesse d'agitation**

L'agitation a un rôle important dans le processus d'adsorption, elle contribue d'une façon directe sur l'épaisseur da la couche limite auteur des particules et faire la diminuer.

L'agitation facilite le transfert des particules entre le solide et la solution. L'adsorption augmente avec l'augmentation de la vitesse, jusqu'un stade d'une vitesse très élevé ou elle brise des liaisons et provoque une légère adsorption du métal (Bouzidi , 2012).

Les expériences de L'effet de la vitesse d'agitation sur la sorption a été étudié dans des vitesses différentes : 0, 150, 300 ,400, à 500 (tr/min) sur les trois sols, dans les mêmes conditions de travail.

### **5.3. L'analyse thermodynamique :**

L'analyse des paramètres thermodynamiques permet d'évaluer les énergies des interactions entre les molécules. La connaissance de ces paramètres, en particulier l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$ , est un outil adéquat pour prédire la stabilité d'un objet.

La variation de l'énergie libre standard de Gibbs ( $\Delta G$ ), de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) sont liées à l'équilibre thermodynamique de l'adsorption.de

nombreux auteurs ont travaillé avec ces paramètres de la thermodynamique (Pathania et al., 2020)(Barad et al., 2022)(Al-Saidi et al., 2021) :

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_d)$$
$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$
$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m}$$
$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$$

#### 5.4. Test (Q2) et analyse de corrélation :

Le test Q2 a été utilisé pour évaluer la capacité prédictive du modèle en relation avec la rétention du chrome hexavalent et l'impact du taux des carbonates. Ce test permet d'analyser la performance du modèle en tenant compte de sa validité externe, c'est-à-dire sa capacité à prédire correctement la rétention de chrome hexavalent dans des conditions variées de taux de carbonates.

Une analyse de corrélation a également été réalisée pour étudier les relations entre le taux des carbonates et la rétention du chrome hexavalent. Cette analyse permet d'évaluer l'intensité et la direction de l'association entre ces deux variables, en quantifiant l'effet du taux des carbonates sur la rétention du chrome hexavalent. Le coefficient de corrélation de Pearson, utilisé pour mesurer les corrélations linéaires entre variables continues, a été appliqué pour cette analyse.





## **Chapitre 6**

### **Résultats et Discussions**

## 6.1. Caractérisation des paramètres physicochimique du sol

### 6.1.1.pH

Parmi les caractéristiques les plus importantes, le pH du sol car il contrôle le degré d'acidité du milieu, la majorité des êtres vivants du sol nécessite un pH déterminé, généralement un milieu neutre ou légèrement basique est indispensable (AFNOR , 1987).

**Tableau 18:** les valeurs de pH des sols testés à 23°C.

	Sol 1	Sol 2	Sol 3
pH	7.80	7.73	7.99

D'après le tableau de (Gauchers et Soltser, 1981) dans (le chapitre matériels et méthodes), les sols sont de type alcalin ou bien c'est des sols leurs complexe adsorbant saturés par des ions de sodium.

Le choix du site des zones carbonatés sur la carte pédologique de Djelfa est approprié avec ces résultats.

### 6.1.2. Conductivité électrique CE

Elle définit la quantité totale en sels solubles correspondant à la salinité globale du sol.

Elle dépend de la teneur et de la nature des sels solubles présents dans ce sol (Baize, 1989).

**Tableau 19 :** Les valeurs de CE des sols testés à 23°C.

	Sol 1	Sol 2	Sol 3
CE ( $\mu\text{s/cm}$ )	187	111	206

La conductivité électrique est utilisée comme un diagnostic de la salinité du sol, d'après l'échelle de DurandJ.H. (1983), les échantillons sont de la classe des sols nos salés.

**6.1.3. Calcaire total :** La mesure de la totalité des carbonates dans le sol a été estimée par le calcimètre de bernard. Les résultats sont exprimés en pourcentage.

**Tableau 20** : Les concentrations de calcaire total en pourcentage des sols testés à 23°C.

	sol 1	sol 2	sol 3
<b>Calcaire total %</b>	18,1	9,6	27,46

Le choix des échantillons a été basé sur ce paramètre on choisit le SOL 2 est un sol peu calcaire, SOL 1 modérément calcaire et le SOL 3 fortement calcaire comme s'est présenté dans le (tableau 20) qui interprète les taux de calcaire dans le sol (chapitre précédent).

#### 6.1.4 Calcaire actif

Le taux du calcaire actif est plus important à connaître que celui du calcaire total.

C'est la forme de calcaire qui peut passer dans la solution du sol.

**Tableau 21** : Les concentrations de calcaire actif en pourcentage des sols testés à 23°C.

	sol 1	sol 2	sol 3
<b>Calcaire actif %</b>	5,2	3,81	8,59

Les résultats du calcaire actif sont proportionnelle aux résultats du calcaire totale , le sol 3 présente la teneur la plus élevée par rapport aux sol 1 et 2 .

#### 6.1.5 Capacité d'échange cationique

Le taux de C.E.C correspond à la somme des sites d'échange occupés par des cations (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K, Na, H et Al).

**Tableau 22** : Les valeurs de C.E.C en (méq/100g) des sols testés à 23°C.

	sol 1	sol 2	sol 3
<b>C.E.C (méq/100g)</b>	10,02	9,89	11,41

Le sol 3 présente le taux le plus élevé par rapport au sol 2 et sol 1, ce qui implique que le sol 3 a un taux d'adsorption plus que les autres.

### 6.1.6. L'humidité du sol

L'humidité d'un sol c'est la quantité d'eau qu'il contient, elle est exprimée en pourcentage. L'humidité a été estimée par la méthode de la perte au feu. Ce paramètre est sous influence d'autres facteurs climatiques plus les caractéristiques de la région.

**Tableau 23** : Les valeurs de L'humidité en % des sols testés à 23°C.

	Sol 1	Sol 2	Sol 3
<b>L'humidité %</b>	1,27	1,14	1,1

Les résultats indiquent que les sols ont un faible taux d'humidité et cela indique que ces sols sont d'une région sèche, ainsi qu'ils présentent des taux faibles en argile ou matière organique (Guindo et al., 2018).

### 6.1.7. La matière organique

La matière organique est formée de l'ensemble des molécules du sol contenant du carbone provenant des organismes vivants ou en cours de décomposition.

Ce paramètre a été mesuré par la méthode de Walkley dans le chapitre (matériels et méthodes), Les résultats sont exprimés en pourcentage.

La matière organique et l'humidité du sol augmentent souvent ensemble, car une teneur en eau plus élevée favorise la décomposition des matières organiques par les micro-organismes, ce qui augmente la quantité de matière organique dans le sol.

**Tableau 24** : Les valeurs de la matière organique en % des sols testés à 23°C.

	Sol 1	Sol 2	Sol 3
<b>La matière organique %</b>	1,37	1,32	1,29

D'après le tableau de (Solter, 1981) (voir chapitre matériels et méthodes) nos échantillons présentent une faible teneur en matière organique, nous remarquons que le taux de matière organique diminue avec le taux d'humidité.

### 6.1.8. Analyse granulométrique

Cette méthode sert à caractériser la texture du sol ; par une mise en suspension de La fraction minérale, puis une sédimentation et enfin un prélèvement de la fraction fine par la pipette de robinson (AFNOR, 1987).

**Tableau 25:** Résultats de l'analyse granulométrique des trois sols en pourcentage.

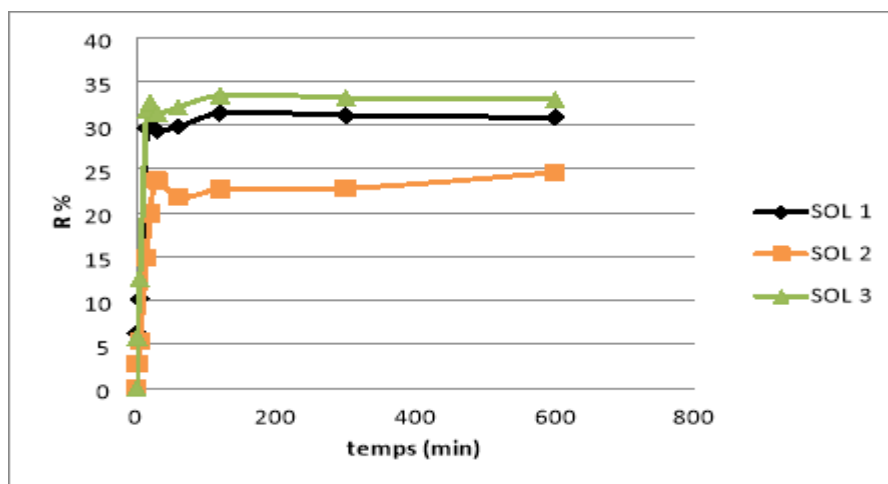
	<b>Sable</b>	<b>Limon</b>	<b>Fraction fine</b>	<b>Texture</b>
<b>SOL 1</b>	49%	25%	26%	limono- argileux sableux
<b>Sol 2</b>	49%	32%	19%	limono- sableux
<b>Sol 3</b>	71%	15%	14%	limono- sableux

Après avoir effectué les calculs nécessaires, les résultats obtenus ont été comparés au triangle de texture de l'USDA pour classier les différents types de sols étudiés (Figure 13). Le Sol 1 est classé comme un sol limono-sableux, présentant une composition de 49 % de sable, 25 % de limon et 26 % d'argile (fraction fine). Quant au Sol 2, il est également de type limono-sableux, mais avec une répartition différente, comprenant 49 % de sable, 32 % de limon et 19 % d'argile. Enfin, le Sol 3, bien qu'étant également un sol limono-sableux, se distingue par une composition dominée par le sable, avec 71 % de sable, 15 % de limon et 14 % d'argile. Ces classifications permettent de mieux comprendre la texture et la structure de chaque sol, des facteurs clés influençant leur capacité à adsorber et retenir le chrome hexavalent.

## 6.2. La sorption du chrome hexavalent pour les trois sols:

Dans cette section, une analyse cinétique de la sorption du chrome hexavalent (Cr(VI)) sera réalisée sur trois types de sols. L'objectif est d'étudier la vitesse à laquelle le chrome hexavalent est adsorbé par les sols et de déterminer les facteurs influençant ce processus. Les expériences consisteront à exposer les sols à des solutions contenant différentes concentrations de Cr(VI) et à mesurer l'évolution de la concentration de chrome au cours du temps. Les résultats obtenus permettront d'identifier le mécanisme cinétique dominant de la sorption et de modéliser ce processus à l'aide de modèles mathématiques appropriés, afin de mieux comprendre les interactions entre le chrome hexavalent et les différentes matrices de sol.

### 6.2.1. L'étude cinétique :



**Figure 23 :** Cinétique d'adsorption du Cr(VI) pour les trois sols.

Selon les résultats présentés dans la Figure 23, la capacité d'adsorption du chrome hexavalent par les sols augmente avec le temps. L'équilibre de la sorption est atteint après 1 heure de contact pour les trois types de sols, ce qui marque le temps nécessaire pour que la quantité de chrome adsorbée se stabilise. Parmi les sols étudiés, le Sol 3 présente la capacité d'adsorption maximale, suivie par le Sol 1, tandis que le Sol 2 affiche la capacité d'adsorption la plus faible.

Ce processus de sorption se déroule en deux étapes distinctes. La première étape correspond à l'occupation des sites de fixation facilement accessibles, qui se produit rapidement dès les premiers instants de mise en agitation de la suspension de sol. Cette phase se caractérise par

une adsorption rapide du chrome. La seconde étape, plus lente, implique l'occupation des sites de fixation moins accessibles dans le sol, qui nécessitent davantage de temps pour être saturés. Finalement, l'équilibre est atteint après environ 1 heure, comme le souligne l'étude de Record (1997), indiquant que la majorité des sites de sorption sont occupés à ce moment-là, et que la dynamique de la sorption devient plus stable.

### **6.2.2. Modélisation cinétique de l'adsorption :**

Pour étudier les mécanismes d'adsorption des métaux lourds, plusieurs études ont proposé des modèles cinétiques largement utilisés, dont ceux basés sur des équations linéarisées du pseudo-premier ordre et du pseudo-seconde ordre (voir chapitre Matériels et Méthodes). Ces modèles permettent de décrire la dynamique de la sorption des métaux en fonction du temps et de la capacité d'adsorption des sols (SU et al., 2019)(Love et al., 2022).

L'équation du pseudo-premier ordre, qui suppose que la vitesse de sorption est proportionnelle à la concentration du métal à un moment donné, n'a pas été compatible avec les résultats expérimentaux observés dans cette étude. En revanche, l'équation du pseudo-seconde ordre, qui postule que la vitesse de sorption est proportionnelle au carré de la concentration du métal, s'est avérée très significative et a bien décrit l'évolution de l'adsorption du chrome hexavalent sur les différents sols. Cette modélisation a été réalisée à deux températures différentes, 23°C et 60°C, afin d'évaluer l'influence de la température sur le processus de sorption. Les résultats montrent que l'adsorption suit un modèle de pseudo-seconde ordre, ce qui suggère que le processus est principalement contrôlé par la capacité d'échange des sites de sorption et non par la concentration du chrome dans la solution.



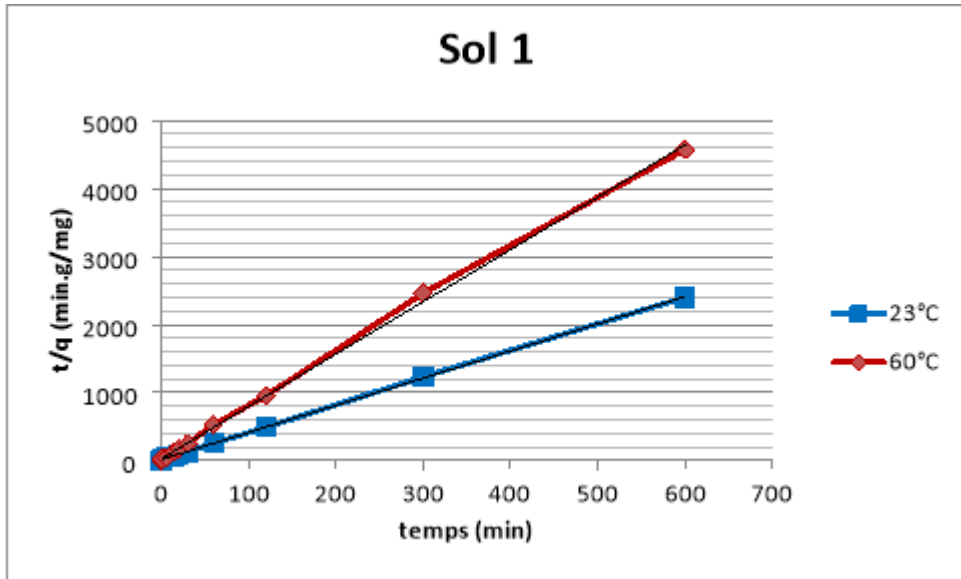


Figure 24 : Modélisation du sol 1 par l'équation linéarisée du pseudo-second ordre

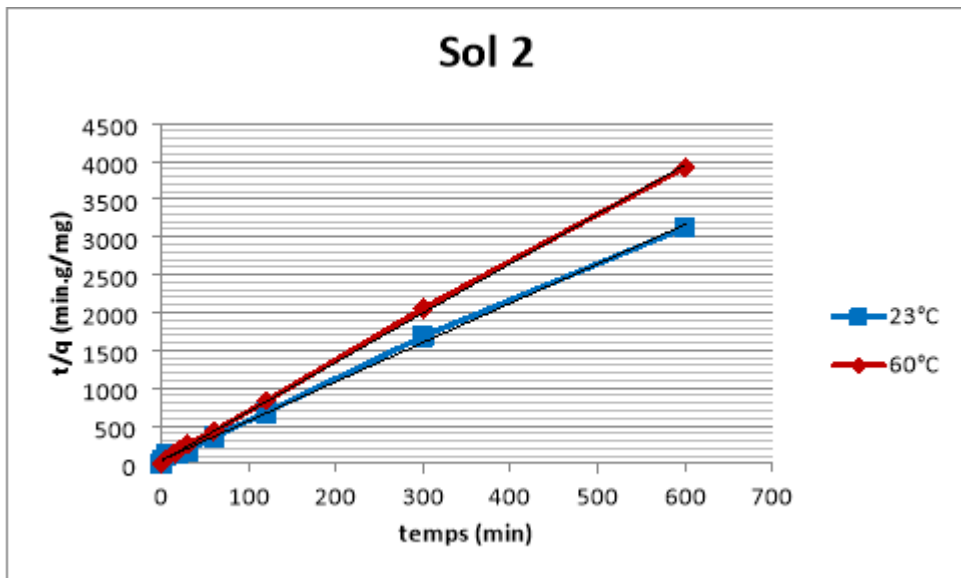
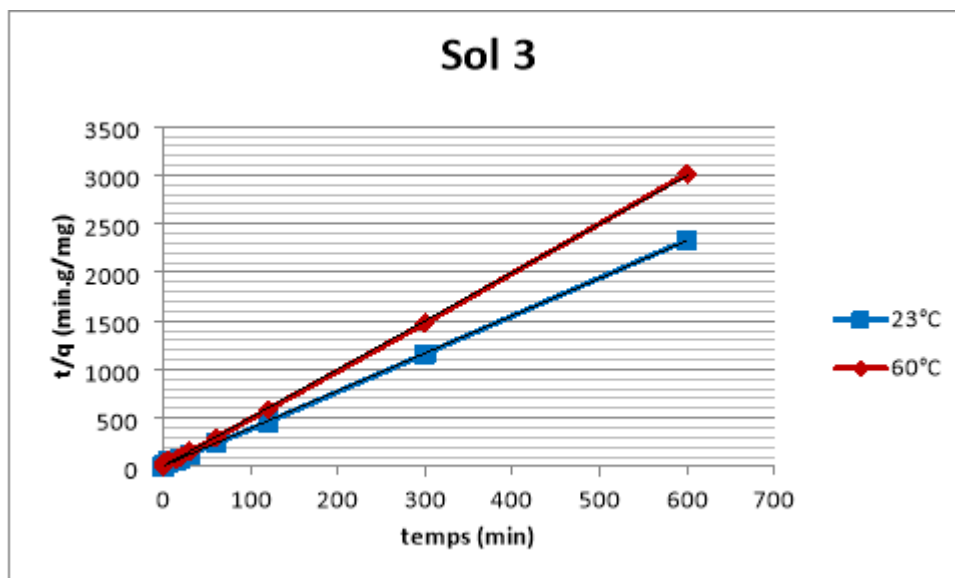


Figure 25 : Modélisation du sol 2 par l'équation linéarisée du pseudo-second ordre



**Figure 26** : Modélisation du sol 3 par l'équation linéarisée du pseudo-second ordre

Les résultats des coefficients de détermination linéaire  $R^2$ , des constantes  $K_2$ , des quantités  $q$  sont présentés dans le tableau 26.

**Tableau 26** : paramètres cinétiques de la sorption du Cr (VI).

	Sol 1		Sol 2		Sol 3	
T °C	23	60	23	60	23	60
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,250	0,12	0,182	0,11	0,258	0,14
$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	1,06	1,69	0,61	1,12	2,04	3,39
$R^2$	0,9997	0,9988	0,9984	0,9989	0,9998	0,9998

Les résultats obtenus montrent que la concentration à l'équilibre des solutions de chrome hexavalent correspond approximativement aux données observées dans les analyses cinétiques. En effet, la concentration de chrome atteint un plateau après un certain temps, ce qui est en accord avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

La constante de vitesse  $K_2$ , qui caractérise l'intensité de la sorption dans le modèle de pseudo-second ordre, est plus élevée dans le Sol 3 par rapport aux autres sols. Cela indique que la

sorption du chrome hexavalent dans ce sol est plus rapide et plus élevée, ce qui peut être attribué à sa texture spécifique, avec une dominance de sable, favorisant ainsi une plus grande accessibilité aux sites de sorption. En conséquence, le Sol 3 présente une capacité d'adsorption plus importante que les Sols 1 et 2.

De plus, les coefficients obtenus pour chaque sol sont tous proches de 1, ce qui témoigne d'une excellente correspondance entre les résultats expérimentaux et le modèle du pseudo-seconde ordre. Cela renforce la validité de ce modèle cinétique pour décrire le mécanisme d'adsorption du chrome hexavalent sur les sols étudiés. Les données expérimentales suivent ainsi une relation linéaire, confirmant la pertinence du modèle pour décrire l'adsorption du chrome hexavalent sur ces sols.

### **6.3. Méthode Batch**

La méthode Batch consiste à mélanger une quantité définie de solide avec une certaine quantité de liquide contenant (Cr VI), dans des conditions de laboratoire précisément maîtrisées. Cette technique est considérée comme statique, ce qui signifie qu'elle ne met pas en évidence les aspects dynamiques des flux de solution, de diffusion ou de migration. En revanche, elle est parfaitement adaptée pour étudier la sorption ou adsorption des ions sur le solide.

Dans cette approche, le mélange est agité pendant une période donnée, puis les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation et filtration sous vide. Après cette séparation, la concentration des cations dans la phase liquide est mesurée grâce à la Spectrométrie d'Absorption Atomique. Cette technique permet de quantifier avec une grande précision la quantité d'ions restant dans la solution après le processus de sorption et d'en déduire la capacité de rétention du solide.

Les principaux paramètres de l'expérience ont été soigneusement sélectionnés pour simuler les conditions environnementales et pour permettre une étude complète du phénomène de sorption. Ces paramètres incluent la température, le pH, la force ionique, le temps d'agitation, ainsi que les caractéristiques du solide et du liquide.

#### **6.3.1. Conditions expérimentales**

Dans le cadre de cette étude, les conditions expérimentales ont été précisément définies pour garantir la précision et la reproductibilité des résultats. Les paramètres suivants ont été utilisés pour mener à bien les expériences de sorption :

- **Poids du sol** : 0.1 g de matériau solide a été utilisé pour chaque expérience. Ce poids a été choisi pour assurer une concentration suffisante d'adsorbant, permettant ainsi de suivre l'évolution du taux de sorption sans saturation trop rapide du solide.
- **Concentration initiale des cations (Cr VI)** : 1 ppm (partie par million) a été choisie comme concentration initiale. Cette concentration est suffisante pour être mesurable, tout en restant dans une plage réaliste pour les conditions expérimentales et pour la détection sensible par SAA.
- **Volume de la phase liquide** : 50 ml d'eau déionisée a été utilisé pour chaque expérience. Le volume a été ajusté pour garantir une bonne dispersion des cations dans la solution et pour que la mesure des concentrations soit suffisamment précise.
- **Temps d'agitation** : Les solutions ont été agitées à différents moments de temps pour observer l'évolution de la sorption au cours du processus. Les points de temps choisis étaient les suivants : 1, 5, 15, 20, 30, 60, 120, 600, 2000 et 3000 minutes. Cela permet de suivre l'évolution de la sorption à différentes étapes, depuis le début rapide jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre.
- **Vitesse d'agitation** : 350 tr/min. Cette vitesse d'agitation est suffisante pour assurer un bon mélange entre les ions présents dans la phase liquide et les sites de sorption du solide, tout en minimisant les risques de dispersion des particules solides dans la solution.
- **pH** : Le pH a été ajusté à une valeur de 5.7, ce qui correspond à un pH légèrement acide, représentant une condition fréquente dans les environnements aquatiques naturels. Un pH contrôlé est crucial car il peut influencer la charge de surface du solide et la forme chimique des ions dissous, affectant ainsi leur capacité à être sorbes.
- **Force ionique** : La force ionique a été mesurée à 8.46  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , en utilisant de l'eau déionisée. Cette valeur de force ionique représente un environnement aqueux peu minéralisé et permet de contrôler les effets des ions majeurs qui pourraient interférer avec la sorption des cations (CrVI).
- **Vitesse de centrifugation** : 3500 rpm (tours par minute). Cette vitesse a été choisie pour séparer efficacement les phases liquide et solide. Une vitesse plus élevée pourrait

entraîner la perte de certaines particules solides fines dans la solution, tandis qu'une vitesse plus faible risquerait de ne pas séparer complètement les phases.

- **Temps de centrifugation** : 30 minutes ont été allouées pour garantir une séparation optimale des phases. Ce temps est suffisant pour permettre au solide de se déposer au fond du tube à centrifuger, laissant une phase liquide claire au-dessus.
- **Diamètre des pores des membranes de filtration** : 0.22  $\mu\text{m}$ . Cette taille de pores permet de filtrer efficacement les particules solides restantes après centrifugation sans laisser passer des ions dissous ou des colloïdes qui pourraient fausser les mesures de concentration des cations dans la phase liquide.

### 6.3.2. Processus de Mesure et Calcul du Taux de Sorption

Une fois la phase liquide séparée et filtrée, la concentration des cations (Cr VI) dans la solution est mesurée en utilisant la Spectrométrie d'Absorption Atomique. La mesure de la concentration des ions avant et après l'interaction avec le solide permet de déterminer la quantité de cations adsorbée par le solide au cours du processus. La SAA est utilisée pour ses capacités à mesurer précisément les concentrations d'éléments trace dans des solutions complexes, permettant ainsi de suivre les variations de concentration avec une grande précision.

Le taux de sorption des cations est calculé à partir de la différence entre la concentration initiale (avant interaction avec le solide) et la concentration finale (après sorption), en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Où :

- $C_0$  est la concentration initiale des cations (en ppm),
- $C_t$  est la concentration des cations après un certain temps  $t_t$  (en ppm),
- $V$  est le volume de la phase liquide (en L),
- $m$  est la masse du solide utilisé (en g).

Cette formule permet de calculer la quantité de chrome sorbé par unité de masse du solide à un instant donné. Cela permet de suivre la cinétique de la sorption, en étudiant la variation du taux de sorption en fonction du temps et des autres paramètres expérimentaux.

Cette étude détaillée sur la sorption de chrome par la méthode Batch et l'utilisation de la Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) fournit des informations précieuses sur la rétention de ces éléments chimiques dans des conditions expérimentales bien définies. En suivant l'évolution du taux de sorption en fonction du temps et des autres paramètres expérimentaux, il est possible de comprendre comment ces ions interagissent avec le solide et comment leur rétention varie sous l'influence de différents facteurs comme la température, le pH et la force ionique.

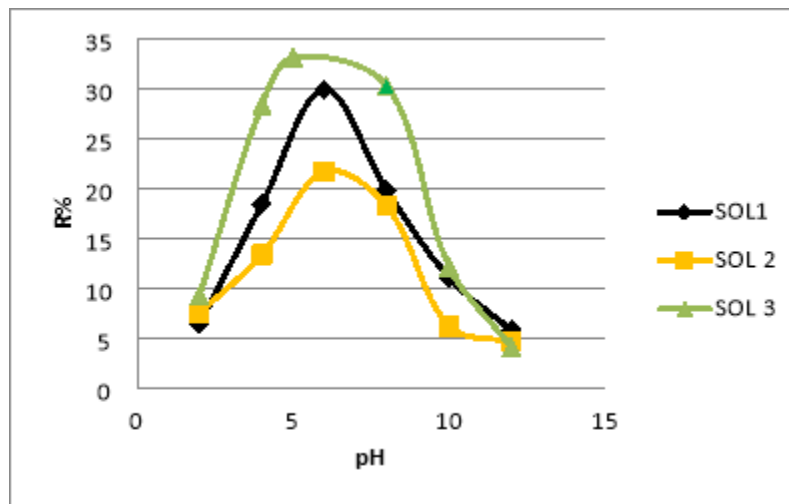
Les résultats de cette étude peuvent avoir des applications pratiques importantes dans la gestion des eaux contaminées par des isotopes radioactifs tels que le Césium et le Strontium, en offrant des solutions possibles pour leur élimination ou leur réduction dans les systèmes aquatiques.

### **6.2.3. L'effet de quelques paramètres affectant la sorption du Cr (VI)**

L'étude des processus de sorption de Cr(VI), dans des matrices solides, est essentielle pour mieux comprendre leur comportement dans les environnements aquatiques et leur impact potentiel sur la qualité de l'eau et l'environnement. Dans cette étude, nous utilisons la Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) pour analyser les concentrations Cr (VI) après leur interaction avec un matériau solide, afin de mesurer leur rétention. L'appareil utilisé pour cette analyse est le Perkin Elmer Analyst 400, un appareil performant permettant des mesures très sensibles de concentrations en éléments trace, tel que le césium et le strontium.

Cette étude se concentre sur l'utilisation de la méthode Batch dans le cadre de l'analyse de la sorption des cations. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude de la rétention d'ions sur des matériaux solides, notamment dans des conditions contrôlées et statiques, où l'on s'intéresse principalement aux phénomènes de sorption plutôt qu'aux dynamiques de migration.

#### 6.4.1. L'effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI)



**Figure 27 :** L'effet du pH sur l'adsorption du chrome VI.

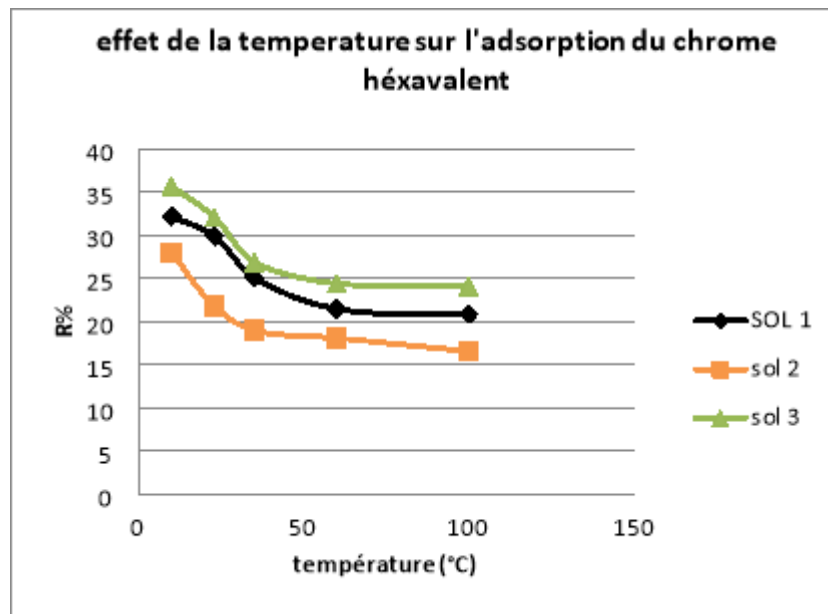
L'effet du pH sur la sorption du chrome hexavalent a été étudié à une température de 23°C, avec un rapport sol/solution de 1/5, en testant des valeurs de pH variant de 2 à 12 pour les trois types de sols. Les résultats sont présentés dans la Figure 06.

Les données montrent que la quantité de chrome adsorbée augmente avec un pH croissant, atteignant un maximum dans la plage de pH de 4 à 6, correspondant à l'adsorption maximale (pic). Au-delà de ce pH, dans un milieu plus basique (pH de 6 à 12), une diminution de la rétention est observée. Cela indique que le pH a une influence significative sur la capacité des sols à retenir le chrome hexavalent.

Le Sol 3 présente une rétention plus élevée de chrome hexavalent par rapport aux Sols 1 et 2 sur toute la plage de pH, ce qui suggère que ce sol possède une plus grande capacité d'adsorption, quel que soit le pH de la solution.

Un comportement similaire a été rapporté par Rebhi et al. (2016) dans une étude sur le comportement du chrome III et VI dans les sols d'Aïn Oussara. Dans la plage de pH de 2,0 à 6,0, le Cr(VI) existe principalement sous les formes  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , avec une prédominance de  $\text{HCrO}_4^-$ . La rétention plus élevée à pH acide est due à l'attraction électrostatique entre  $\text{HCrO}_4^-$  et les surfaces adsorbantes chargées positivement. En revanche, dans la plage de pH supérieur à 6,0, l'adsorption du Cr(VI) est réduite, probablement en raison de la compétition entre les espèces anioniques comme  $\text{OH}^-$  et les ions Cr(VI) pour les sites d'adsorption disponibles sur la surface du sol (Pathania et al., 2020).

#### 6.4.2. L'effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI)



**Figure 28:** L'effet de la température sur l'adsorption du chrome VI.

L'effet de température a été étudié sur une plage de température de 10°C à 100°C sur les trois sols, les résultats sont présentés sur la figure 28.

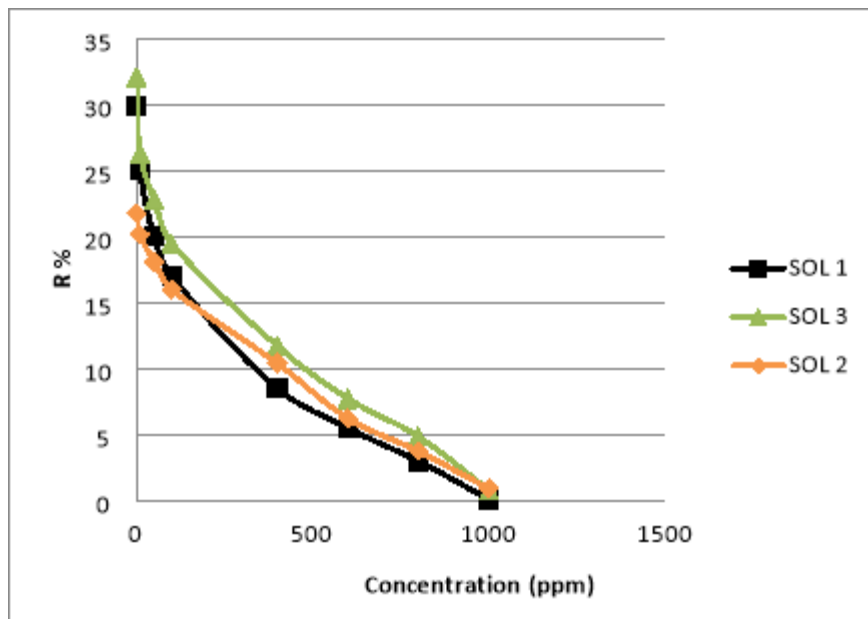
Les résultats montrent que la fixation du Cr VI augmente avec des températures basses contrairement à des hautes températures qui présentent une stabilisation de rétention à partir 40°C C'est ce qu'on appelle l'adsorption endothermique.

Les trois sols se comportent de la même façon avec une rétention plus élevée sur le sol 3 puis le sol 1 et en fin le sol 2.

Ce comportement est expliqué par l'augmentation de la température du solide améliore la mobilité des ions Cr(VI) et réduit le gonflement et cela prouve que notre adsorption est exothermique(Saber-Samandari et al.,2014).



### 6.4.3.L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption Cr(VI)



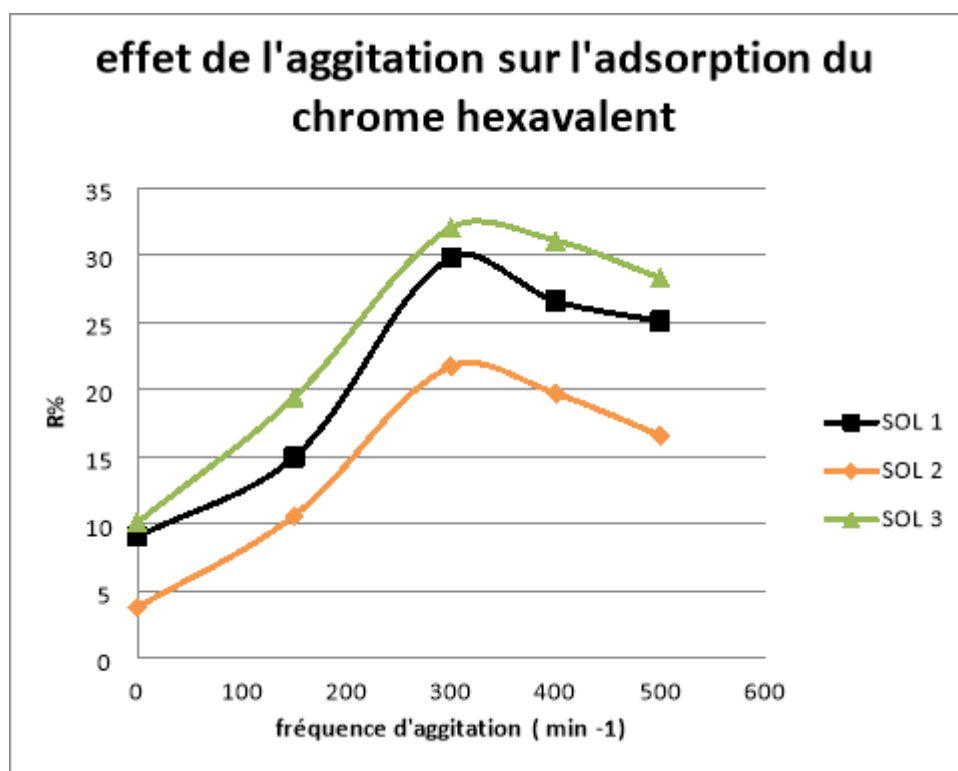
**Figure 29:** effet de la concentration initiale du chrome hexavalent sur l'adsorption du Cr(VI).

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cr(VI) a été mesuré avec plusieurs concentrations de 1ppm jusqu'à 1000 ppm sur les trois sols, les résultats sont présentés sur la figure 29.

À faible concentration, les ions métalliques interagissent avec les sites de liaisons et entraînent une adsorption maximale, car à faible concentration, le rapport entre la surface disponible et les concentrations initiales de Cr (VI) est plus important, on remarque que le sol 3 a une forte rétention par rapport aux autres deux sols ( Sol 1 et Sol 2 ) .

Cependant, dans le cas d'augmentations de concentration, les ions métalliques commencent à rechercher des sites de liaison libres et en raison d'un manque de sites de liaison pour la complexation, l'adsorption diminue. Se saturent plus rapidement puisque la quantité de concentration de biomasse

#### 6.4.4. L'effet de l'agitation sur l'adsorption du Cr(VI)



**Figure 30:** L'effet de l'agitation sur l'adsorption du chrome VI.

L'effet de l'agitation a été étudié dans une plage de 0 (tr/min) à 500 (tr/min) sur les trois sols, et les résultats sont présentés dans la figure 30. La capacité de rétention du chrome hexavalent augmente avec la vitesse d'agitation, atteignant un maximum entre 0 et 300 tr/min, une plage qui correspond à la vitesse d'agitation optimale pour les trois sols. Le Sol 3 affiche la rétention la plus élevée sur toute la plage de vitesses, suivi du Sol 2, tandis que le Sol 1 présente la rétention la plus faible.

L'augmentation de la rétention entre 0 et 300 tr/min peut être expliquée par un phénomène spécifique. Initialement, les particules de biosorbant ont tendance à s'agglomérer au fond de la fiole conique, limitant ainsi la disponibilité de leurs sites actifs pour l'adsorption des métaux. Lorsque la vitesse d'agitation augmente, cette agrégation est réduite, favorisant la dispersion des particules et créant davantage d'espace pour l'adsorption du chrome. Cette dynamique se poursuit jusqu'à un certain point (300 tr/min dans cette étude), où la vitesse d'agitation atteint un seuil à partir duquel les interactions électrostatiques, qui maintiennent les ions métalliques adsorbés à la surface des particules de sol, sont progressivement dépassées. Au-delà de cette

vitesse, la biosorption devient moins efficace, et un phénomène de désorption peut commencer à se produire simultanément (Love et al., 2022).

### 6.5. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption :

Pour évaluer l'effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI) pour une concentration de 1ppm nous avons appliqué une analyse thermodynamique à 23°C et 60 °C.les résultats sont résumés sur le tableau 27.

**Tableau 27 :** les paramètres thermodynamique de la sorption du Cr(VI) ;

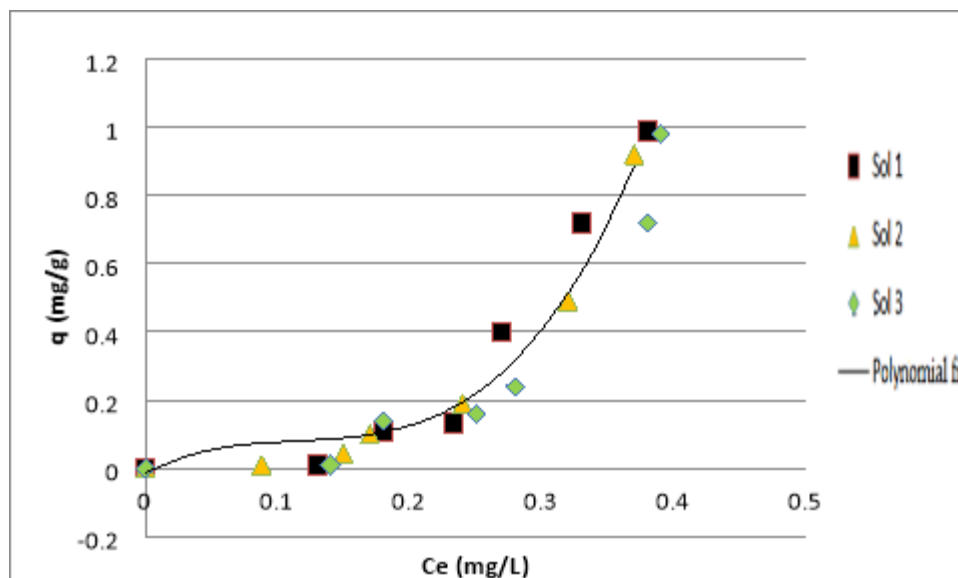
T °C	Sol 1		Sol 2		Sol 3	
	23	60	23	60	23	60
<b>K<sub>a</sub> (ml g<sup>-1</sup>)</b>	42,57	21,43	26,98	14,54	47,23	23,45
<b>ΔH° (kJ mol)</b>	-15,23		-14,07		-15,54	
<b>ΔG° (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	-9,23	-8,48	-8,11	-7,4	-9,49	-8,34
<b>ΔS° (kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	-0,0202	-0,020	-0,0201	-0,0200	-0,0204	-0,0204

D'après les valeurs des ΔH° et ΔG°, les réactions de sorption du Cr (VI) sur les trois sols étudiés sont exothermiques et spontanées. La valeur du Kd sur le sol 3 indique une intense sorption sur ce sol puis le sol 2 et en fin le Sol 1.

La valeur négative de ΔS° est exprimé par par la diminution du désordre après fixation du Cr sur la surface (Azizi et al., 2018).

### 6.4. L'isotherme d'adsorption

La figure 5 présente l'isotherme d'adsorption du chrome sur les trois sols , d'après la classification de l'International Union of pure and Applied Chemistry (IUPAC), on peut classer nos résultats(figure 31) sur la classe II c'est la classe la plus rencontrée, c'est une adsorption multicouches sur des surfaces ouvertes(Babaa, 2004).



**Figure 31** : isotherme d'adsorption pour les trois sols.

Parmi les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption par plusieurs auteurs (Timbo et al., 2017) (Fayoud et al., 2015) (Ifguis et al., 2022) (Belaid & Kacha, 2022) c'est le modèle de Freundlich établis pour les surfaces hétérogènes et Langmuir établis pour des adsorption en monocouche sur des surfaces homogènes (Antoniadis et al., 2018). L'isotherme d'adsorption du Cr(VI) sur les trois sols étudiés a été tracée et analysée en fonction de la quantité d'adsorbat fixée par unité de masse de sol à différentes concentrations de Cr(VI). D'après la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), les résultats observés sur les trois sols peuvent être classés dans la classe II. Cette classe, la plus fréquemment rencontrée dans les études d'adsorption, est caractéristique d'une adsorption multicouche. Cela signifie que, sur les surfaces absorbantes des sols, le Cr(VI) forme plusieurs couches d'adsorption au fur et à mesure que sa concentration augmente, plutôt qu'une seule couche mon moléculaire.

Les sols étudiés présentent des surfaces relativement ouvertes, ce qui favorise l'adsorption multicouches. En effet, dans les isothermes de classe II, l'adsorption initiale se fait rapidement sur les sites de surface disponibles, puis, au fur et à mesure que la concentration de Cr(VI) augmente, l'adsorption devient plus lente et tend à se stabiliser, à mesure que la formation de couches supplémentaires s'effectue sur les sites déjà saturés.

Les résultats obtenus montrent une adsorption plus marquée à faible concentration de Cr(VI), suivie d'une augmentation progressive mais moins rapide de la quantité adsorbée, ce qui est

typique d'un mécanisme multicouche. Cette caractéristique est particulièrement observée sur le sol 3, qui présente la plus grande capacité d'adsorption, indiquant une surface plus accessible pour la fixation du Cr(VI).

En résumé, la forme de l'isotherme d'adsorption suggère que les trois sols étudiés suivent le modèle d'adsorption multicouches de type II, caractéristique des matériaux possédant une grande surface spécifique et des sites d'adsorption ouverts, ce qui facilite la fixation du Cr(VI) dans plusieurs couches successives.

### 6.6.1. Modèle de Freundlich :

Ce modèle est basé sur la quantité adsorbée  $q_e$  du Cr(VI) adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg. g}^{-1}$ ), et la concentration à l'équilibre en solution  $C_e$  ( $\text{mg. L}^{-1}$ ),  $K_c$  est le coefficient d'adsorption,  $n$  est le coefficient de Freundlich.

L'équation de Freundlich se décrit comme suit :

$$\text{Log } q = \text{Log } K_f + 1/n \text{Log } C_e$$

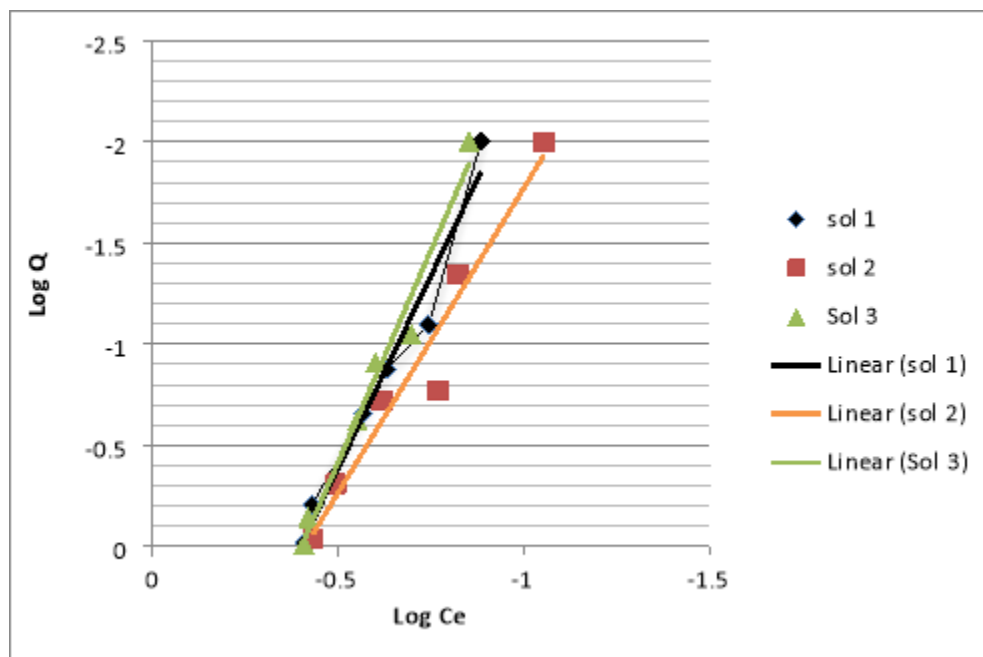


Figure 32: modèle d'isotherme de Freundlich des trois sols.

**Tableau 28** : les paramètres du modèle freundlich

<b>Paramètres de freundlich</b>	<b>N</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Sol 1</b>	0,262	4,57	0,9517
<b>Sol 2</b>	0,33	3,45	0,9699
<b>Sol 3</b>	0,23	5,37	0,9681

Les coefficients de corrélation observés dans cette étude sont très proches de l'unité, ce qui indique une forte correspondance entre les données expérimentales et les modèles théoriques. Le coefficient K, qui mesure l'intensité de l'adsorption, est le plus élevé pour le Sol 3, ce qui suggère que ce sol présente la capacité d'adsorption la plus importante parmi les échantillons testés. En ce qui concerne l'exposant  $1/n$ , sa valeur est inférieure à 1, comme rapporté par Jamet (1988), ce qui est caractéristique d'un processus d'adsorption non linéaire et spontané.

Les résultats obtenus sont compatibles avec le modèle de Freundlich, ce qui signifie que l'adsorption du chrome hexavalent suit un processus de type hétérogène, avec des sites d'adsorption présentant des énergies variables. Cela implique que les échantillons de sol étudiés sont homogènes dans leur capacité à adsorber le chrome hexavalent, bien que la force de sorption puisse varier en fonction des sites spécifiques.

### **6.7. L'évaluation de l'effet des carbonates sur l'adsorption du chrome hexavalent**

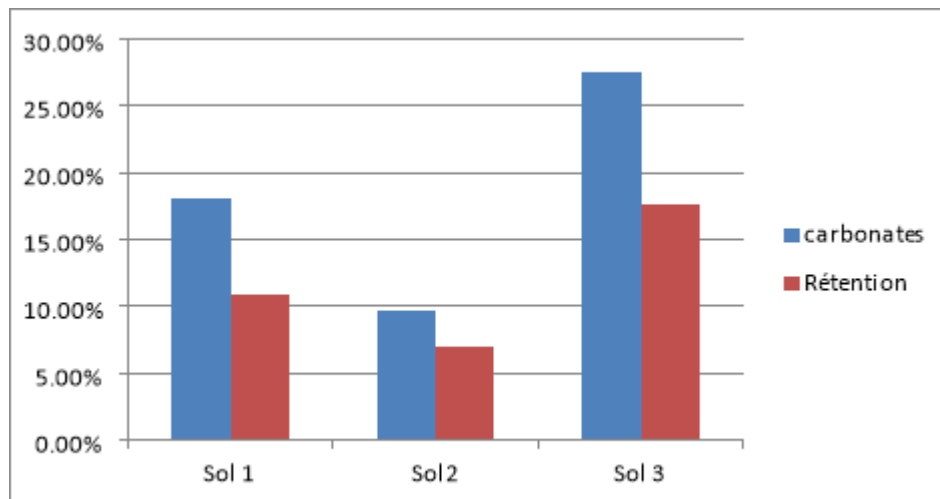
L'évaluation de l'effet des carbonates sur l'adsorption du chrome hexavalent a été réalisée par une extraction séquentielle de la phase des carbonates des sols. L'objectif était de comparer le taux de rétention du Cr(VI) dans les sols dépourvus de carbonates, à un temps d'équilibre de 1 heure à 23°C, avec la rétention totale observée dans les sols entiers dans les mêmes conditions (voir tableau 04). L'extraction a été effectuée à l'aide d'un mélange d'acétate de sodium (NaOAc) et d'acide acétique (25%) à pH 4, à température ambiante. Cette méthode est considérée comme la plus appropriée pour l'extraction sélective des carbonates des sols, conformément à l'approche décrite par Bouzidi et al. (2012).

Cette comparaison permet de mieux comprendre le rôle spécifique des carbonates dans la rétention du Cr(VI) dans les sols étudiés. Il est important de noter que plusieurs paramètres influençant la rétention des métaux lourds, tels que la capacité d'échange cationique (CEC) et la teneur en matière organique, sont similaires entre les échantillons de sol. Par conséquent, la rétention des métaux dans ces fractions peut être considérée comme relativement comparable, à l'exception du Sol 1, qui présente une proportion d'argile plus élevée que les autres sols. Cette différence pourrait avoir une influence sur la rétention du Cr(VI), en raison des propriétés d'adsorption distinctes des argiles.

**Tableau 29** : comparaison de rétention du Cr(VI) sur sol entier et sol avec extraction des carbonates.

	Taux des carbonates %	Rétention du Cr <sup>(VI)</sup> sur Sol entier (Adsorption) %	Rétention du Cr <sup>(VI)</sup> sur Sol sans carbonates après extraction %	Rétention du Cr <sup>(VI)</sup> sur partie carbonatée extraite %
Sol 1	18,1	29,86	19,03	10,83
Sol 2	9,6	21,77	14,81	6,96
Sol 3	27,46	32,8	15,15	17,65

Les résultats présentés dans le tableau 29 ont été exploités à l'aide d'un histogramme afin de mieux illustrer la rétention du chrome sur les carbonates des sols. Ce graphique permet de visualiser clairement l'impact des carbonates sur la capacité d'adsorption du chrome hexavalent, en comparant les taux de rétention dans les sols avant et après l'extraction des carbonates.



**Figure 33:** contribution des carbonates dans la rétention du chrome hexavalent sur les trois sols.

Les résultats présentés dans la figure 33 montrent une relation positive entre le taux de carbonates dans le sol et la rétention du Cr(VI). En effet, plus le taux de carbonates augmente, plus la rétention du chrome est élevée. Le Sol 3, avec un taux de carbonates de 27,46 %, présente la rétention la plus élevée, soit 17,65 %. Il est suivi par le Sol 1, dont le taux de carbonates est de 18,1 %, avec une rétention de 10,83 %. Enfin, le Sol 2, qui possède la plus faible teneur en carbonates, montre la rétention la plus faible du Cr(VI), à hauteur de 7,65 %.

Il convient de noter que d'autres facteurs peuvent expliquer les différences de taux de rétention du chrome, notamment la répartition du chrome sur différentes fractions dans le sol. Par exemple, le Sol 1, qui contient une proportion plus élevée d'argile, présente une rétention plus importante du chrome même sans les carbonates. Cela peut être attribué aux propriétés physico-chimiques des minéraux argileux, qui confèrent une grande capacité d'adsorption (Zhang & Liu, 2022).

En conclusion, il est possible de démontrer que les carbonates jouent un rôle important dans la rétention du Cr(VI). Les sols calcaires, et plus particulièrement la calcite, ont une forte affinité pour l'adsorption des métaux lourds sur leur surface (Zachara et al., 1991). D'autres études ont également confirmé l'adsorption du Cr(VI) sur la surface des carbonates, renforçant ainsi la compréhension de l'impact des carbonates sur la rétention du chrome hexavalent (Zhang & Liu, 2022; Guren et al., 2020).



## 6.8.test de Q<sup>2</sup> :

Le Q<sup>2</sup> (ou coefficient de prédiction croisée) est utilisé pour évaluer la capacité d'un modèle à prédire de nouvelles observations à partir des données déjà observées. Il est souvent utilisé dans des méthodes comme la régression par moindres carrés partiels (PLS) et l'analyse en composantes principales (PCA). Le test Q<sup>2</sup> se calcule par la méthode de validation croisée (cross-validation), où les données sont divisées en plusieurs sous-ensembles et utilisées pour tester la capacité de prédiction du modèle.

Le calcul du Q<sup>2</sup> est basé sur la comparaison entre la valeur prédite par le modèle et la valeur réelle. Un Q<sup>2</sup> proche de 1 indique une bonne capacité prédictive, tandis qu'un Q<sup>2</sup> proche de 0 ou négatif suggère que le modèle ne parvient pas à prédire les données de manière fiable (Chong et al.,2005) .

Le Q<sup>2</sup> peut être calculé comme suit :

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

- $y_i$  : la valeur réelle de l'observation  $i$ ,
- $\hat{y}_i$  : la valeur prédite par le modèle pour l'observation  $i$ ,
- $\bar{y}$  : la moyenne des valeurs réelles.

Le test de Q<sup>2</sup> dans ce cas mesure la capacité prédictive du modèle liant la quantité de carbonates dans les sols à la rétention du chrome hexavalent (Cr(VI)). En d'autres termes, il permet d'évaluer dans quelle mesure les variations des concentrations de carbonates (telles que la calcite, les carbonates de calcium, etc.) influencent la capacité des sols à adsorber le Cr(VI). Un modèle ayant un Q<sup>2</sup> proche de 1 indiquerait que les carbonates expliquent bien la variation de la rétention du Cr(VI), alors qu'un Q<sup>2</sup> proche de 0 ou négatif suggérerait que le modèle ne parvient pas à prédire de manière fiable l'impact des carbonates sur cette rétention.

Dans le cadre de cette étude, si le modèle prédit correctement la rétention de Cr(VI) en fonction des concentrations de carbonates, alors un Q<sup>2</sup> élevé validera l'importance des

carbonates dans le processus d'adsorption du Cr(VI). Par exemple, si les sols calcaires (riches en carbonates) montrent une plus grande capacité à retenir le chrome, ce modèle devrait être capable de prédire cette relation, avec un  $Q^2$  élevé indiquant la précision du modèle.

### 6.8.1. Application :

✓ **le calcul des valeurs prédites :**

- **Créer une équation de régression linéaire** entre les taux de carbonates et les rétentions observées de Cr(VI). L'équation générale de la régression linéaire est la valeur prédite de la rétention de Cr(VI):

$$\hat{y} = a \times (\text{taux de carbonates}) + b$$

$a$  est la pente de la droite de régression, et  $b$  est l'ordonnée à l'origine (l'intercept).

- **Calculer les paramètres  $a$  (pente) et  $b$  (ordonnée à l'origine)** à partir des données existantes de taux de carbonates et de rétention du Cr(VI).
- **Formules de calcul de la régression linéaire :**

Les formules pour  $a$  et  $b$  sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \bullet \quad a &= \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \\ \bullet \quad b &= \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{n} \end{aligned}$$

Où :

- $x_i$  sont les valeurs des **taux de carbonates**,
- $y_i$  sont les **valeurs observées de rétention de Cr(VI)**,
- $n$  est le nombre d'observations (ici, 3 sols).

- **Calcul des sommes nécessaires :**

- $\sum x_i = 18,1 + 9,6 + 27,46 = 55,16$
- $\sum y_i = 10,83 + 6,96 + 17,65 = 35,44$
- $\sum x_i^2 = 18,1^2 + 9,6^2 + 27,46^2 = 327,61 + 92,16 + 754,07 = 1173,84$
- $\sum x_i y_i = (18,1 \times 10,83) + (9,6 \times 6,96) + (27,46 \times 17,65) = 196,83 + 66,74 + 484,41 = 748,9$

- **Calcul de la pente (a) et (b) :**

$$a = \frac{3 \times 748.98 - 55.16 \times 35.44}{3 \times 1173.84 - 55.16^2} = 0.589$$

$$b = \frac{35.44 - 0.589 \times 55.16}{3} = 0.98$$

L'équation de la régression linéaire sera :

$$Y = 0.589 (\text{taux des carbonates}) + 0.98$$

**Les valeurs prédites :**

La valeur prédit pour le Sol 1 = 11.63 %

La valeur prédit pour le Sol 2 = 6.63 %

La valeur prédit pour le Sol 3 = 17.16 %

✓ **Calculer le Q<sup>2</sup> :**

La moyenne des valeurs observées : **y=11.81**

Calculer la somme des carrés des différences entre les valeurs observées et la moyenne des valeurs observées = 58,5885

Calculer la somme des carrés des différences entre les valeurs observées et les valeurs prédites = 0,9889

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

$$Q^2 = 0,9831$$

Le Q<sup>2</sup> calculé est de 0,9831, ce qui indique que le modèle de régression linéaire explique 98,31% de la variation des données de rétention du Cr(VI). Cela montre que le modèle est très adapté aux données, avec une excellente capacité de prédiction.



# **Chapitre 7: Analyse Statistique**

## **7.1. Introduction :**

Nous avons exploité le résultat conclu sur la relation entre le taux de carbonates dans les sols et la rétention du Chrome Hexavalent pour une étude statistique de corrélation sur 24 échantillons dans la même zone d'étude (zone calcaire) sur la carte pédologique de Djelfa. (Bneder, 2020).

## **7.2. La corrélation**

Le concept de corrélation est couramment employé pour décrire la relation (relation /association) entre deux variables différentes, Dans le domaine de la statistique, le concept de corrélation est utilisé pour décrire la relation entre deux variables quantitatives (généralement continues) (Labarere, 2012).

La corrélation est un indicateur statistique qui évalue la corrélation entre deux variables ou ensembles de données, Cela démontre l'importance de la relation entre la variation d'une variable et la variation d'une autre variable, On représente généralement la corrélation par un coefficient de corrélation qui oscille entre -1 et +1, Un coefficient positif (corrélation proche de +1) suggère que les deux variables évoluent dans la même direction, En augmentant l'un, l'autre tend à augmenter et inversement., Les deux variables évoluent dans des directions opposées, ce qui suggère une corrélation négative (coefficient proche de -1). Il faut souligner que la corrélation ne permet pas de déterminer s'il y a une relation causale entre les variables. En général, pour établir des relations causales, il est nécessaire d'utiliser des méthodes analytiques plus approfondies, comme des expériences contrôlées ou des études longitudinales.

### **7.2.1. Les coefficients de corrélation :**

Les coefficients de corrélation peuvent être utilisés pour donner une mesure globale de l'intensité de la relation entre deux caractères et de sa signification si cette relation est monotone.

Pour estimer l'intensité entre deux variables on doit calculer ce qu'on appelle le coefficient de corrélation, il existe plusieurs coefficients de corrélation mais notre étude se base sur deux coefficients seulement :(Rakotomala,2011).

### 7.2.1.1. Le coefficient de corrélation linéaire de Bravais-Pearson

Ce coefficient permet de déterminer s'il existe une relation linéaire entre deux caractères quantitatifs continus. Pour calculer ce coefficient, il faut d'abord calculer la covariance qui est la moyenne des produits des écarts par rapport à la moyenne (Cleophas, 2018).

$$\text{Cov}(X, Y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X}) \cdot (Y_i - \bar{Y})$$

Le coefficient de corrélation linéaire :

$$r(X, Y) = \frac{\text{Cov}(X, Y)}{\sigma_X \cdot \sigma_Y}$$

### 7.2.1.2. Le coefficient de corrélation de rang de Spearman

Analyser s'il y a un lien entre les rangs observés des deux caractères, ce facteur est extrêmement utile lorsque l'étude d'un nuage de points présente une forme courbe avec une relation qui ne semble pas à une ligne droite, les coefficients de Pearson sont privilégiés lorsque les distributions X et Y sont asymétriques et/ou présentent des valeurs exceptionnelles (Schober et al., 2018).

$$r_s(X, Y) = 1 - \frac{6 \cdot \sum_{i=1}^N [r(X_i) - r(Y_i)]^2}{N^3 - N}$$

avec

$r(X_i)$ : rang de  $X_i$  dans la distribution  $X_1 \dots X_N$

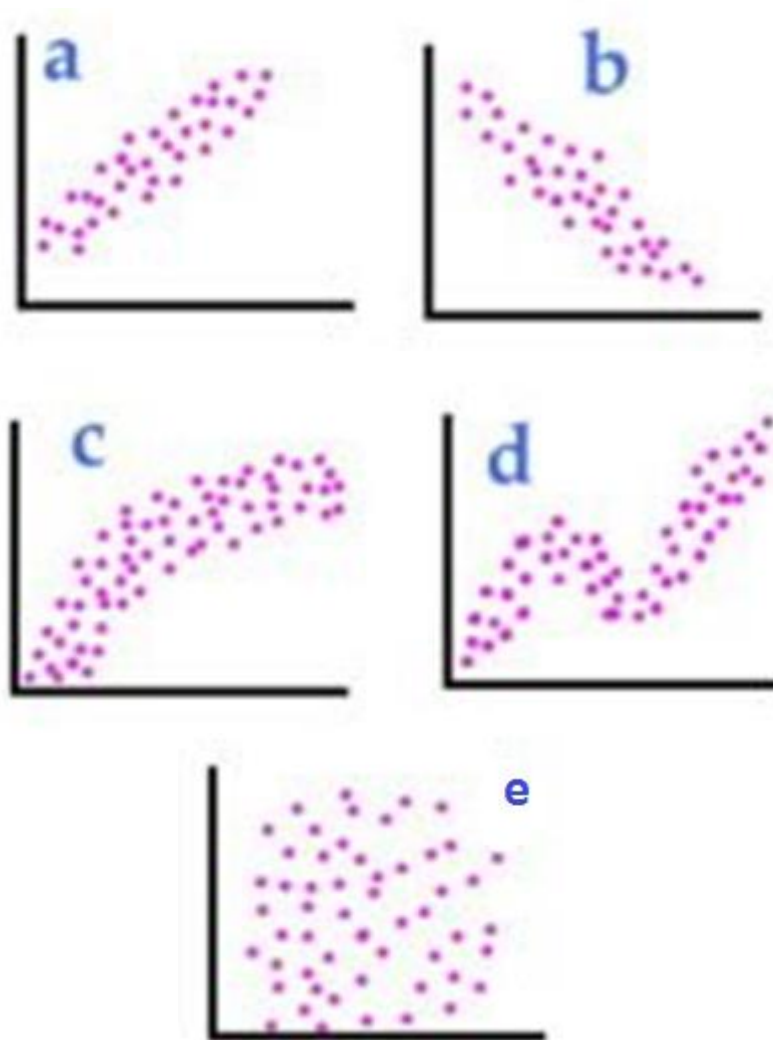
$r(Y_i)$ : rang de  $Y_i$  dans la distribution  $Y_1 \dots Y_N$

### 7.2.2. Les formes de liaison :

Cette analyse sert à préciser s'il existe une forme de liaison ou de régularité ; entre les deux variables, nous illustrons quelques types de liaisons qui peuvent exister entre 2 variables continues :

- **Liaison linéaire positive.** X et Y évoluent dans le même sens, une augmentation de X entraîne une augmentation de Y, du même ordre quelle que soit la valeur de X (graphe a, fig.33).

- **Liaison linéaire négative.** X et Y évoluent en sens inverse. La pente est stable quelle que soit la valeur de X. (graphe b ,fig.33).
- **Liaison monotone positive non-linéaire.** X et Y évoluent dans le même sens, mais la pente est différente selon le niveau de X. (graphe c, fig33)
- **Liaison non-linéaire non-monotone.** Il y a une relation fonctionnelle (de type sinusoïdal ici) entre X et Y. Mais la relation n'est pas monotone, Y peut augmenter ou diminuer selon la valeur de X (graphe d, fig.33).
- **Absence de liaison.** La valeur de X ne donne indication sur la valeur de Y, elles ne sont pas dépendantes l'une de l'autre (graphe e, fig.33).



**Figure 34 :** quelques types de liaison entre deux variables.



### 7.3. Statistique résumé :

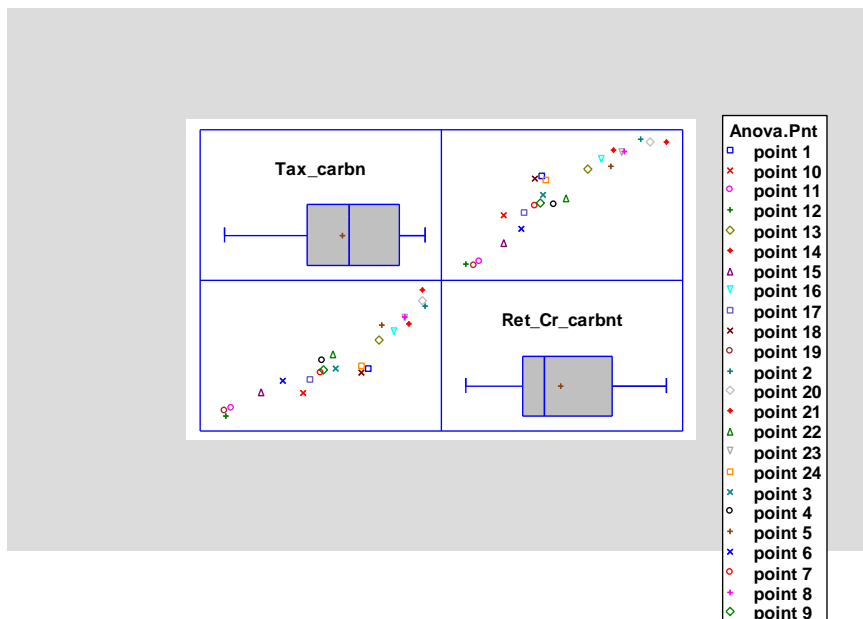
Cette partie statistique se base sur deux variables le taux des carbonates de chaque sol en % et rétention du chrome hexavalent sur les carbonates en % sur les 24 échantillons (tableau 30).

**Tableau 30** : Résultats de taux de carbonates en % et rétention du Cr (VI) sur la partie carbonates en %.

	Taux des carbonates %	Rétention du Cr(VI) sur les carbonates %
Point 1	22,33	11,42
Point 2	27,46	17,65
Point3	19,52	11,35
Point4	18,28	12,11
Point5	23,63	15,73
Point6	14,77	9,96
Point7	18,1	10,83
Point8	25,69	16,63
Point9	18,44	11,2
Point10	16,65	8,83
Point11	10,18	7,27
Point12	9,73	6,41
Point13	23,34	14,22
Point14	25,94	15,87
Point15	12,87	8,89
Point16	24,71	15,11
Point17	17,16	10,21
Point18	21,83	10,91
Point19	9,6	6,96
Point20	27,22	18,24
Point21	27,16	19,3
Point22	19,24	12,88
Point23	25,6	16,45
Point24	21,81	11,57

. Cette procédure permet de calculer diverses statistiques, telles que les corrélations, les covariances, les corrélations partielles, la régression multiple, l'analyse factorielle et les corrélations canoniques. Elle offre également des graphiques multivariés permettant de visualiser de manière intéressante les données. Dans cette partie, l'accent est mis sur l'analyse de corrélation.

### 7.3.1. Quelques paramètres statistiques de nos échantillons de sols.



**Figure 35:** les nuages de points à deux variables (taux de carbonates% et la rétention du chrome%).

Ce graphique affiche tous les nuages de points à deux variables pour les variables sélectionnées dans l'analyse. Chaque paire de variables est affichée deux fois, une fois avec la première variable sur l'axe des X et une fois avec la première variable sur l'axe des Y. Par exemple, tous les graphiques de la première ligne ont la variable Taux des carbonates affichés sur l'axe des Y. Tous les graphiques de la première colonne ont la variable taux des carbonates affichés sur l'axe des X. C'est un équivalent graphique de la matrice des corrélations et ce graphique permet de déterminer quelles variables sont les plus fortement corrélées avec les autres.

**Tableau 31** : paramètres statistiques des sols.

	<i>Taux des carbonates</i>	<i>Rétention du Chrome hexavalent</i>
<b>Effectif</b>	24	24
<b>Moyenne</b>	20.0525	12.4962
<b>Ecart-type</b>	5.64887	3.69558
<b>Coef. de variation</b>	28.1704%	29.5735%
<b>Minimum</b>	9.6	6.41
<b>Maximum</b>	27.46	19.3
<b>Etendue</b>	17.86	12.89
<b>Asymétrie std.</b>	-1.00552	0.360785
<b>Aplatissement std.</b>	-0.738651	-0.933085

Ce tableau donne des statistiques résumées pour chacune des variables sélectionnées. Il contient des mesures de tendance centrale, des mesures de variabilité et des mesures de forme. Les coefficients d'asymétrie standardisée et d'aplatissement standardisé sont particulièrement intéressants car ils peuvent être utilisés pour déterminer si l'échantillon provient d'une loi normale. Des valeurs de ces statistiques en dehors de la plage de -2 à +2 indiquent un écart significatif à la normalité, ce qui rend invalides beaucoup des procédures statistiques appliquées à ces données. Dans ce cas, les variables suivantes ont une asymétrie standardisée en dehors de la plage attendue.

Les statistiques résumées fournissent une vue d'ensemble des distributions des variables étudiées, à savoir le taux de carbone et la rétention de chrome carbonaté. La moyenne du taux de carbone est de 20.0525 avec un écart-type de 5.64887, indiquant une dispersion modérée autour de la moyenne. L'asymétrie standardisée de -1.00552 suggère une légère asymétrie vers la gauche, mais elle reste dans des limites acceptables de normalité. Pour la rétention de chrome carbonaté, la moyenne est de 12.4962 avec un écart-type de 3.69558, montrant également une dispersion modérée. L'asymétrie standardisée de 0.360785 indique une légère asymétrie vers la droite, sans écart significatif de la normalité. Les coefficients de variation montrent une variabilité relative similaire pour les deux variables. Ces résultats suggèrent que les données pour les deux variables sont relativement bien distribuées et comparables en termes de variabilité.

Les statistiques résumées indiquent que les données des deux variables sont normales et présentent une variabilité modérée. Cela permet de poursuivre les analyses statistiques plus complexes avec une confiance accrue dans la représentativité et la qualité des données.

### 7.3.2. Résultats de Corrélation

#### 7.3.2.1. Corrélation de pearson

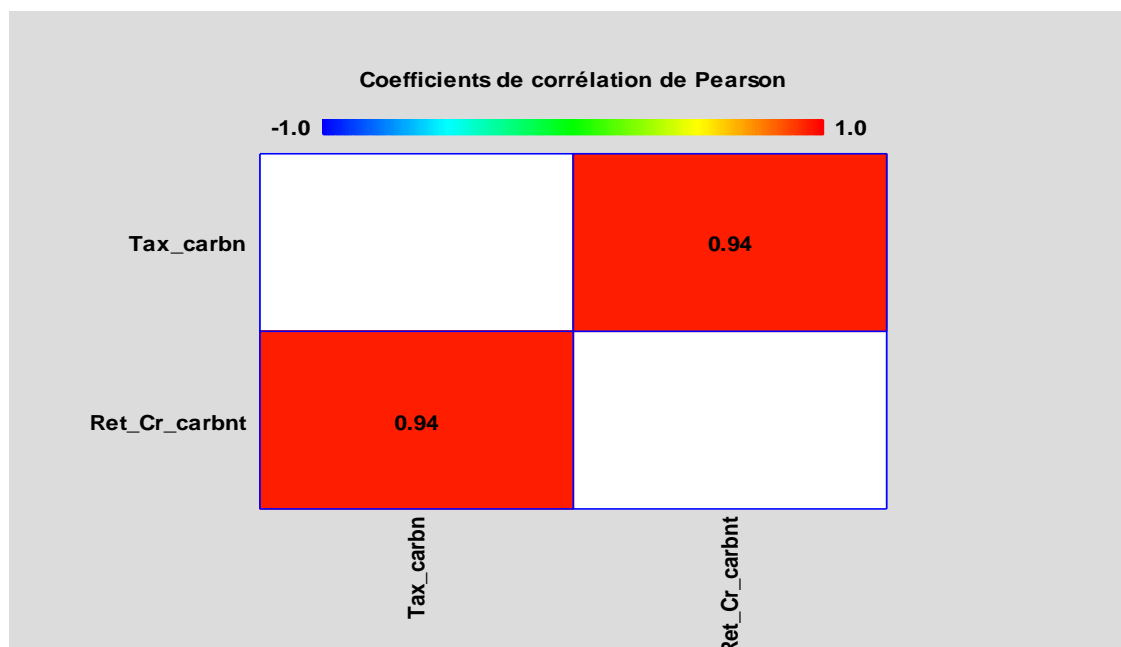
**Tableau 32:** Résultats de corrélation de pearson.

	<i>Taux des carbonates</i>	<i>Rétention du Chrome hexavalent</i>
<i>Taux des carbonates</i>		0.9416
		(24)
		0.0000
<i>Rétention du Chrome</i>	0.9416	
	(24)	
	0.0000	

Ce tableau donne les corrélations de Pearson entre chaque paire de variables. Ces coefficients de Corrélation varient entre -1 et +1 et mesurent la force de la relation linéaire entre les variables. Entre Parenthèses sont indiqués les nombres de paires de données utilisées pour calculer ces coefficients. Le Troisième nombre dans chaque case du tableau est la valeur de la probabilité qui teste la signification Statistique des corrélations estimées. Des valeurs des probabilités au-dessous de 0.05 indiquent des Coefficients de corrélation significativement différents de 0 au niveau de confiance de 95.0%. Les paires Suivantes de variables ont des valeurs des probabilités au-dessous de 0.05: Taux de carbonates et rétention du Crome, les résultats montrent que les deux variables présentent une bonne corrélation.

La corrélation de Pearson entre le taux de carbonates et la rétention de chrome carbonaté est de 0.9416, indiquant une très forte relation linéaire positive. La probabilité associée de 0.0000 signifie que cette corrélation est statistiquement significative au niveau de confiance de 95%, ce qui renforce la robustesse de cette observation. Cette forte corrélation suggère que les variations dans le taux de carbonates sont fortement liées aux variations dans la rétention de chrome carbonaté, ce qui peut être utile pour des analyses prédictives ou des études de processus où ces variables jouent un rôle crucial on a résumé ces résultats sous une forme de matrice (figure 36)

La corrélation de Pearson montre une très forte relation linéaire positive et statistiquement significative entre le taux de carbonates et la rétention du chrome. Cela suggère que les deux variables varient ensemble de manière prévisible, ce qui peut avoir des implications pratiques importantes



**Figure 36 :** Matrice de corrélation de Pearson entre la taxe de carbonates et le taux de rétention du chrome

### 7.3.2.2. Corrélation des rangs de Spearman

**Tableau 33 :** Résultats de Corrélation des rangs de Spearman

	<i>Taux des carbonates</i>	<i>Rétention du Chrome hexavalent</i>
<b>Taux des carbonates</b>		0.9539
		(24)
		0.0000
<b>Rétention du chrome</b>	0.9539	
	(24)	
	0.0000	

(Tableau 33) donne les coefficients de corrélation des rangs de Spearman entre chaque paire de variables. Ces coefficients de corrélation varient entre -1 et +1 et mesurent la force de l'association entre les variables. A la différence des coefficients de corrélation de Pearson, les coefficients de Spearman sont calculés à partir des rangs des données plutôt qu'à partir des données elles-mêmes. Ainsi, ils sont moins sensibles aux points extrêmes que les coefficients

de Pearson. Entre parenthèses sont indiqués les nombres de paires de données utilisées pour calculer ces coefficients. Le troisième nombre dans chaque case du tableau est la valeur de la probabilité qui teste la signification statistique des corrélations estimées.

Des valeurs des probabilités au-dessous de 0.05 indiquent des coefficients de corrélation significativement différents de 0 au niveau de confiance de 95.0% ce qui implique la bonne corrélation entre les deux variables. Les paires suivantes de variables ont des valeurs des Probabilités au-dessous de 0.05: Taux des carbonates et Rétention du Chrome.

La corrélation des rangs de Spearman, à 0.9539, confirme la forte relation positive entre le taux de carbone et la rétention de chrome carbonaté observée avec Pearson. Spearman utilise les rangs des données, ce qui le rend moins sensible aux valeurs extrêmes. La probabilité associée de 0.0000 confirme que cette relation est également statistiquement significative. Cette cohérence entre les deux types de corrélation renforce la confiance dans la robustesse de la relation linéaire observée.

La corrélation de Spearman, en accord avec celle de Pearson, confirme une forte relation positive et significative entre les deux variables. Cela indique que l'association observée est robuste et fiable, indépendamment de la méthode de calcul utilisée.

### 7.3.2.3. Résultats de corrélations partielles

**Tableau 34:** Résultats de corrélations partielles.

	<i>Taux des carbonates</i>	<i>Rétention du Chrome hexavalent</i>
<i>Taux des carbonates</i>		0.9416
		(24)
		0.0000
<i>Rétention du chrome</i>	0.9416	
	(24)	
	0.0000	

(Tableau 34) donne les coefficients de corrélation partielle entre chaque paire de variables. Les corrélations Partielles mesurent la force de la relation linéaire entre les variables après avoir ajusté pour la relation avec les autres variables. Elles sont pratiques pour juger de l'utilité d'une variable pour améliorer la prévision d'une deuxième variable sachant que l'information apportée par les autres variables a déjà été prise en compte. Entre parenthèses

sont indiqués les nombres de paires de données utilisées pour calculer ces coefficients. Le troisième nombre dans chaque case du tableau est la valeur de la probabilité qui teste la signification statistique des corrélations estimées. Des valeurs des probabilités au-dessous de 0.05

Indiquent des coefficients de corrélation significativement différents de 0 au niveau de confiance de 95.0%. Les paires suivantes de variables ont des valeurs des probabilités au-dessous de 0.05: Taux des carbonates et Rétention du Chrome, les résultats montrent que les deux variables présentent une bonne corrélation partielle.

La corrélation partielle de 0.9416, après ajustement pour les effets des autres variables, maintient une forte relation linéaire entre le taux de carbone et la rétention de chrome carbonaté. La probabilité associée de 0.0000 montre que cette relation reste statistiquement significative. Les corrélations partielles sont particulièrement utiles pour comprendre les relations directes entre deux variables, indépendamment de l'influence des autres variables présentes.

La corrélation partielle confirme que la relation directe entre le taux de carbone et la rétention de chrome carbonaté reste forte et significative, même après ajustement pour les autres variables. Cela indique une relation intrinsèque robuste entre les deux variables principales.

### 7.3.3. Résultats de covariances

**Tableau 35:** Résultats de covariances des points.

	<i>Taux des carbonates</i>	<i>Rétention du Chrome hexavalent</i>
<i>Taux des carbonates</i>	31.9097	19.657
	(24)	(24)
<i>Rétention du chrome</i>	19.657	13.6573
	(24)	(24)

(Tableau 35) donne les covariances estimées entre chaque paire de variables. Les covariances mesurent les variations communes des variables et sont utilisées pour calculer les corrélations de Pearson. Entre parenthèses sont indiqués les nombres de paires de données utilisées pour calculer ces coefficients.

La covariance de 19.657 entre le taux de carbone et la rétention de chrome carbonaté indique que ces variables augmentent ou diminuent ensemble. La covariance mesure la variation conjointe des deux variables, et une valeur positive confirme une relation directe. Cependant, la covariance, contrairement à la corrélation, n'est pas normalisée, donc sa valeur absolue est moins intuitive sans référence à l'échelle des variables.

La covariance positive entre le taux de carbone et la rétention de chrome carbonaté renforce l'observation d'une relation directe où les deux variables tendent à augmenter ou diminuer ensemble.

### **Conclusion :**

Les résultats de ces analyses ont plusieurs applications pratiques importantes. Tout d'abord, la forte relation entre le taux de carbone et la rétention de chrome carbonaté offre des indications cruciales pour les industries. Il est essentiel que celles-ci respectent des normes spécifiques concernant le taux de chrome carbonaté afin de garantir des processus sûrs et efficaces. En contrôlant ces paramètres, les industriels peuvent non seulement améliorer la qualité de leurs productions, mais aussi éviter des risques environnementaux liés à des concentrations excessives de chrome.

En parallèle, ces résultats ouvrent également des perspectives pour les agriculteurs. En ajoutant des carbonates dans leurs labours, ils peuvent contribuer à la dépollution des sols, réduisant ainsi la présence de chrome et autres contaminants. Ce processus pourrait jouer un rôle clé dans l'amélioration de la qualité des sols et la réduction de la pollution environnementale.

En somme, la compréhension de la relation entre le taux de carbone et la rétention de chrome carbonaté permet à la fois de mieux encadrer les pratiques industrielles et d'explorer des solutions écologiques comme la dépollution des sols. Cette étude, en soulignant l'importance de respecter des normes spécifiques et d'adopter des pratiques agricoles adaptées, offre de nouvelles opportunités pour optimiser les procédés industriels tout en préservant l'environnement.





# **Conclusion Général**

## Conclusion :

L'objectif principal de cette étude était d'évaluer la contribution des carbonates dans la rétention du chrome hexavalent (Cr(VI)) dans des sols présentant différentes concentrations en carbonates, en mettant l'accent sur les mécanismes physico-chimiques qui sous-tendent ce processus. L'étude a permis de mieux comprendre l'interaction entre les carbonates présents dans les sols et le Cr(VI), ainsi que le potentiel des carbonates pour atténuer les effets de la pollution par les métaux lourds dans les sols, et de proposer des solutions pour la remédiation des sols contaminés.

Les résultats obtenus révèlent l'importance des carbonates, notamment du calcaire broyé, dans la sorption du Cr(VI). En effet, la rétention du chrome à l'équilibre est plus élevée dans le sol le plus carbonaté (sol 3) avec une valeur de 32,8%, suivie par le sol faiblement carbonaté (sol 1) à 29% et le sol moyennement carbonaté (sol 2) avec 21%. Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle les carbonates jouent un rôle clé dans la rétention des métaux lourds, en réduisant leur mobilité et leur toxicité. Cette tendance démontre clairement que la concentration en carbonates dans le sol influe directement sur la capacité de rétention du chrome, ce qui ouvre des perspectives pour l'utilisation de sols riches en carbonates comme remèdes pour la décontamination des sols pollués.

L'étude des cinétiques de sorption a révélé que les trois sols suivis un modèle de pseudo-second ordre, caractéristique d'une adsorption de type chimique et physique. Ce modèle est souvent associé à une interaction forte entre les sites de sorption du sol et les ions métalliques. De plus, l'isotherme de Freundlich s'est avéré être le modèle le plus adapté pour décrire l'adsorption du Cr(VI) sur les sols étudiés, ce qui suggère que l'adsorption se déroule sur des surfaces hétérogènes, offrant des sites de sorption variés et donc une meilleure efficacité dans la rétention des métaux lourds.

Les données thermodynamiques obtenues sont également significatives. Elles indiquent que les réactions de sorption du Cr(VI) sur les trois sols étudiés sont spontanées ( $\Delta G^0 < 0$ ) et exothermiques ( $\Delta H^0 < 0$ ). Cette exo-thermicité signifie que l'adsorption du Cr(VI) est favorisée à des températures plus basses, ce qui est un facteur crucial à prendre en compte dans les

Stratégies de décontamination, notamment dans des zones où les températures ambiantes sont relativement basses. Ces résultats confirment que le processus de sorption est thermodynamiquement favorable et naturellement engagé, renforçant ainsi l'efficacité de cette méthode de remédiation.

L'analyse comparée entre les sols entiers et ceux dont les carbonates avaient été extraits a montré une nette diminution de la rétention du Cr(VI) dans les sols dépourvus de carbonates. Ce résultat renforce l'idée que les carbonates jouent un rôle déterminant dans l'adsorption des métaux lourds et dans la stabilisation de ces éléments dans les sols. L'augmentation de la rétention du Cr(VI) en fonction du taux de carbonate présent dans le sol confirme la corrélation positive entre la concentration en carbonates et l'efficacité de la sorption du chrome. Une corrélation élevée (comprise entre 0,94 et 0,95) a été observée entre le taux de carbonate et la rétention du Cr(VI), ce qui souligne l'affinité de sorption des sols carbonatés pour ce métal lourd.

En ce qui concerne les implications pratiques, les résultats de cette étude suggèrent que l'utilisation de carbonates, tels que le calcaire broyé, peut être une solution efficace et durable pour stabiliser les métaux lourds, comme le chrome, dans les sols contaminés. Cette approche présente l'avantage de réduire la toxicité du chrome tout en améliorant la fertilité des sols. De plus, étant donné que l'utilisation des carbonates est une méthode relativement simple et abordable, elle pourrait constituer une option viable pour les agriculteurs souhaitant améliorer la qualité de leurs sols tout en contribuant à la décontamination des sites pollués. Toutefois, il est crucial que cette pratique soit accompagnée de programmes de sensibilisation et de formation des agriculteurs afin de garantir une application correcte et optimale des carbonates dans leurs pratiques agricoles.

Il convient également de souligner que, bien que nos résultats suggèrent un potentiel pour réduire la contamination des nappes phréatiques par les métaux lourds, des études à plus grande échelle et dans des conditions réelles sont nécessaires pour valider cette hypothèse. L'évaluation des effets à long terme de l'utilisation des carbonates dans des sols contaminés, ainsi que l'impact sur les écosystèmes voisins, doit être étudiée plus en profondeur.

Enfin, il serait pertinent de comparer l'efficacité de cette méthode de remédiation avec d'autres techniques de décontamination, notamment celles qui impliquent l'utilisation de

produits chimiques ou de processus biologiques, afin de déterminer la méthode la plus rentable et la plus

Efficace à long terme. En ce sens, nos résultats actuels peuvent servir de point de départ pour des recherches futures et pour l'élargissement des applications pratiques dans le domaine de la gestion de la pollution des sols.

En conclusion, cette étude offre une contribution importante à la compréhension des mécanismes de sorption du Cr(VI) dans les sols carbonatés et présente une méthode potentiellement applicable pour la décontamination des sols pollués par les métaux lourds. L'utilisation de carbonates dans la remédiation des sols représente une approche écologique, durable et économiquement viable pour traiter la pollution du sol tout en soutenant les activités agricoles.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- Aduayi-Akue, A., Gnandi, K. (2014). Evaluation de la pollution par les métaux lourds des sols et de la variété locale du maïs *Zea mays* dans la zone de traitement des phosphates de Kpémé (Sud du Togo). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 8(5), 2347-2355.
- AFNOR (Association française de normalisation).(1987). Recueil des normes françaises sur la qualité des sols, méthodes d'analyse, 1ère édition, Lavoisier TEC & DOC.
- AFNOR. (2004). *NF ISO 14235 : Sols - Détermination de la matière organique par la méthode de Walkley et Black (méthode à l'acide chromique)*. Association Française de Normalisation.
- Al mardini ,F. (2008).Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat, France.
- Alemayehu ,R., Ashenafi,A.,Gebeyehu,T .(2023). World Soils Book Series.soil classification. ISSN 2211-1255.71-75.<https://doi.org/10.1007/978-3-031-17012-6>
- Alloway, B. J. (1990). The origins of heavy metals in soils. *Heavy metals in soils.*, 33-39.
- Al-Saidi, H., Abdel-Fadeel, M., Alharthi, S. (2021). Preconcentration and ultrasensitive spectrophotometric estimation of tungsten in soils using polyurethane foam in the presence of rhodamine B: Kinetic and thermodynamic studies, and designing a simple automated preconcentration system. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(8), 101301. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101301>
- and their effects on speciation of chromium in soils, *Analytica Chimica Acta* 439, 9-17.
- Angove, M. J., Wells, J. D. & Johnson, B. B. (1999).The influence of temperature on the adsorption of mellitic acid onto goethite. *J. Colloid Interface Sci.*296, 30–40 .
- Antoniadis, V., Shaheen, S. M., Tsadilas, C. D., Selim, M. H., & Rinklebe, J. (2018). Zinc sorption by different soils as affected by selective removal of carbonates and hydrous oxides. *Applied Geochemistry*, 88, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.007>
- Aubert ,G.N.(1978) . méthodes d'analyses ses sols. Marseille : centre région de documentation pédagogique, 191p.



- Aubert,G. (1963).La classification des sols ; la classification pédologique française 1962; Cahiers ORSTOM Pbdologie, 3, 1-7.
- Babaa, M.-R. (2004). Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois. Thèse de l'université de Nancy, 164.
- Baize ,D.(1989). Guide des analyses courantes en pédologie. INRA, Paris.172p.
- Baize, D., Jabiol, B.(1995). Guide de description des sols. Ed. AFES-INRA, Paris, 388p.
- Baize,D. (2024). Six facteurs de la pédogenèse, Encyclopédie de l'Environnement, [en ligne ISSN 2555-0950] url : <http://www.encyclopedie-environnement.org/?p=20074>
- Barad, J. M., Kohli, H. P., & Chakraborty, M. (2022). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous stream by maghemite nanoparticles synthesized by the microemulsion method. *Energy Nexus*, 5(November 2021), 100035. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2021.100035>
- Barth , J. G. (2019). Silicon, the long forgotten element of plants. *Elemente der Naturwissenschaft*,110, 32- 53.
- Bartlet ,t R.J., James , J.M.(1993). Redox chemistry in soils, *Advances in Agronomy* 50, 151-159.
- Barrett, J. E., & Henningsen, P. (2015). The role of clay minerals in the adsorption of contaminants in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7734-7748. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4184-4>
- Belabbas, A. (2017).Etude de lessivage des sols contaminés par les produits pétroliers dans le milieu saharien. 1–152 .
- Belaid, K. D., & Kacha, S. (2022). Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique.
- Belbachir, I. (2018). Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds (Doctoral dissertation, 23-10-2018).
- Benahmed ,M. (2016).Effet des précipitations sur la distribution du Zn et du Pb issus de retombées atmosphériques dans le sol : Cas de la fonderie de Tiaret (ALFET).

Benard, A. (2003) .Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation, *Thèse de doctorat*, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296.

Benhanifia , K .,(2015). l'analyse des agents et causes de la deforestation et de la degradation dans les sites pilotes du p

Benhanifia, K. (2015). *L'analyse Des Agents et Causes de La Deforestation et de La Degradation Dans Les Sites Pilotes Du Projet FFEM.DJELFA-ALGERIE.*

Bobier, J., & Smith, R.E. (1976). Soil particle size analysis by sedimentation method with a Robinson pipette. *Journal of Soil Science*, 27(1), 89-95.

Bibi, D., Tózsér, D., Sipos, B.(2023). heavy metal pollution of soil in vienna, austria. *water air soil pollut* 234, 232.<https://doi.org/10.1007/s11270-023-06244-5>

Bothe H. The lime-silicate question. *Soil biology & biochemistry* ,89, 172-183.

Boussaid ,A.,Souiher , N.,Djaballah , F . (2012).contribution à une étude climatique comparative entre deux trentaines d'années (1913-138) et (1975-2009) cas de la région de Djelfa. *The Egyptian Journal Of Environmental Change*, v4 ,24-44.

Bouzidi, A. (2010). *Etude de la rétention des polluants métalliques dans les sols de la région de Djelfa*. Thèse de magister, Université de Djelfa, Algérie.

Bouzidi, A. (2012). *Etude du comportement du Cs et du Sr dans les sols de la région de Birine* .Doctoral dissertation, Alger, Ecole Nationale Polytechnique.

Caillere S., Henin S. et Rautureau M., 1982. (2015) . *Minéralogie des argiles*, 2 tomes, Masson, Paris

Cancès,B., Juillot F., Morin , G.,Laperche, V ., Polya, D., Vaughan D.J.,Hazemann J-L.,Proux,O., Brown Jr , G. E., Calas, G. (2008) . changes in arsenic speciation through a contaminated soil profile : A XAS based study .*Sci . Total. Environ.* 397. 178 -189 .

Cases, J. M., Liétard, O., Yvon, J., & Delon, J. F. (1982). *Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées*. *Bulletin de Minéralogie*, 105(5), 439-455.

Chadouli, K. (2013). Caractérisation pétrographique appliquée à la modélisation pétrolière : Etudes de cas. géosciences, Univ. Lorraine 226.

Chris W., Neill, S. (2004). Occupational Toxicology, 2nd Edition by ISBN 0-203-99722-0 Master e-book ISBN. International Standard Book Number 0-7484-0918-1

Chong, I. G., & Jun, C. H. (2005). Performance of some variable selection methods when multicollinearity is present. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 78(1), 103-112. [DOI: 10.1016/j.chemolab.2005.02.008]

Chytry, M., Danihelka, J., Axmanova, I., Bozkova, J., Hettenbergerova, E., Lic, F., Rosbrojova Z., Sekulova, L., Ticht, L., Vymazalova, M., Zeleny, D. (2010). Floristic diversity of an eastern mediterranean dwarf shrubland : the importance of soil pH. *Journal of Vegetation Science* 21, 1125-1137.

Cleophas, T. J., Zwinderman, A. H., & Zwinderman, A. H. (2018). Bayesian Pearson correlation analysis. *Modern Bayesian statistics in clinical research*, 111-118.

Collin-Bellier C., Isambert M., Philippe M. (2010). Plantes, calcaire et calcium du sol. *La Garance Voyageuse* N°90.

Dabin, b., Segalen, p. (1970). le sol, sa définition, ses constituants, pédologie et développement., ovaty- paris, dépôt légal n° 6, p13. doi :

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.106>

Depaul, O. (2019). integrating management information with soil quality dynamics to monitor agricultural productivity. *science of the total environment*, 651, 2036–2043.

Dercourt, J., PAQUET, J. (1999). *Géologie Objets et méthodes*. Dunod. 551p.

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement*, 7(2).

Djili, K. (2000). Contribution à la connaissance des sols du Nord de l'Algérie. Thèse doc. INA, Alger. 243p.

doi:10.1007/978-3-540-76435-9\_6317.

DOR, F. (2006). Pollution des sols et santé publique. Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, 67(1), 40-48.

Duchaufour, P. (1950). *Pédologie : Cours de pédologie générale* (1re éd.). Masson.

Duchaufour, P. (1984). *Pédologie : Cours de pédologie générale* (1re éd.). Masson.

Duchaufour, P. (1994). *Pédologie : Les sols et leur environnement* (3e éd.). Masson.

Duchaufour, P. (1997). *Pédologie : Les sols et leur environnement* (4e éd.). Masson.

Duchaufour, P. (2006). *Pédologie : Les sols et leur environnement* (2e éd.). Masson.

Durand, J.-H. (1959) . Les sols d ' Algérie ÜSgo. Rev. géographie Alp. 750–761  
doi:<https://doi.org/10.3406/rga>.

El Arfaoui Benaomar, A. (2010). Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires .Doctoral dissertation, Reims.

Evert, K.-J., Ballard, E. B., Icíar Oquiñena, Jean-Marie Schmerber & Robert E. Stipe.(2010). 2779 humosic soil [n] [US] BT - Encyclopedic Dictionary of Landscape and Urban Planning. 457 .

Fayoud, N., Alami Younssi, S., Tahiri, S., & Albizane, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. Journal of Materials and Environmental Science, 6(11), 3295–3306.

Galvez-Cloutier, R. (1995). Study of heavy metal accumulation mechanisms in the Lachine canal sediments. Thèse de doctorat. Université McGill, Montréal.

Galvez-Cloutier, R., & Lefrançois, P. J. (2005). Les sols contaminés par des métaux lourds: Distribution géochimique et techniques de restauration (Première partie). Vecteur environnement, 38(3), 30-38.

Gauchers,F.,Soltser , H.(1981). Base de La Production Végétale : Le Sol,  
EditionTechniquesAgricoles.Geoderma, 136 (3-4), 912-929.

Greanga , M.C.(2007) .Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables(par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.

Godwin, C. M., McNamara, P. J., & Markfort, C. D. (2013). Evening methane emission pulses from a boreal wetland correspond to convective mixing in hollows. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 118(3), 994-1005.

Guan, Y., Zhang, X., & Zhang, L. (2014). Clay minerals for the adsorption of contaminants: An overview. *Journal of Environmental Sciences*, 26(4), 713-722.

<https://doi.org/10.1016/j.jes.2013.12.013>

Guindo, S., Sacko, S., Goita, O., Diawara, B., Dabo, H., Dembele, C., Traore, B., Timbely, D., & Plea, M. (2018). Effet du taux d'humidité sur la minéralisation de différentes sources de matières organiques dans les sols sous cultures riz et blé au Mali. *Symposium Malien Sur Les Sciences Appliquées (MSAS)*, 524–531

Guren, M. G., Putnis, C. V, Montes-Hernandez, G., King, H. E., & Renard, F. (2020). Direct imaging of coupled dissolution-precipitation and growth processes on calcite exposed to chromium-rich fluids. *Chemical Geology*, 552, 119770.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119770>

Hachi, M. (2007). traitement et caractérisation de labiomasse (pleurotus Mutilus) et valorisation comme biosorbant dans le traitement des eaux industrielles. Ecole normale supérieure, Kouba, Alger.

Halitim ,A.(1988). Sols des régions arides, Office des Publications Universitaires OPU, Alger, 384 p.

Harrath, B. (2010). Effets du désherbage et de la fertilisation foliaire sur la productivité du maïs fourrager (*Zea mays* L.) dans les sols calcaires tunisiens. *Acta Bot. Gall.*157, 369–378 .

Henry, D. Foth, M. (1990). *Fundamentals of soil science*”, State University, Eighth Edition, ISBN 0-471-52279-1.

Hernot, F. (2016). L'argile, son utilisation à l'officine. Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie, université Angers.

Ifguis, O., Ziat, Y., Ammou, F., Bouhdadi, R., Mbarki, M., & Benchagra, M. (2022). Theoretical and experimental study on the thermodynamic parameters and adsorption of methylene blue on “*Argania shells*” in industrial waters. *South African Journal of Chemical Engineering*, 41, 211–222. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.06.010>

INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

Innocenzi, P. (2020). Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 94, 544-550.

INSID. (2008). *Les Sols Salins En Algerie*.

JAMET, P. (1988). Etude quantitative de l'adsorption et de la désorption de l'UKJ-1506 dans le sol. *Agronomie*, 8(3), 227–235. <https://doi.org/10.1051/agro:19880308>

Jose,R., Peralta,V., Martha , L., Mahesh, N. (2009).The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain” *The international journal of biochemistry & Cell Biology* 41 1665-1677.

Juste ,C., Chassin ,P., Gomez,A., Linères, M., Mocquot, B., Feix, I. et Wiart, J,(1995).

Khemgani, M. A.(2010). Caractérisation des sols alluviaux et de la nappe alluviale de l 'oasis de Guerrara.

Kleiman,I.D., Cogliatti,D.H.(1998). Chromium removal from aqueous solutions by different

Labarere, J. (2012). *Corrélation et régression linéaire simple*. UE4 Biostatistique. Université Joseph Fourier Grenoble.

Lacour, S. (2001). *Cours de pollution atmosphérique*. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Environnement Atmosphérique France.

Le Tacon, F. (1978). La présence de calcaire dans le sol. Influence sur le comportement de l'Epicéa commun (*Picea excelsa* Link.) et du Pin noir d'Autriche (*Pinus Nigra nigricans* Host.). In *Annales des Sciences forestières*, Vol 35, No. 2,165-174.

Legros ,J.( 2007). *Les grands sols du mondes*. Presses polytechniques et universitaires romandes. Espagne. 574 p.

Leveque,S., Magaud,H., Morin,A., Rose,M., Pepin,G.(2005). *Chrome et ses dérivés*,

Liliane, “Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés , en présence de complexants : Transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*,” p. 240, 2007.

Liliane, J. (2007).Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés , en présence de complexants : Transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*. 240 .

Limousin ,G., Gaudet, J. P., Charlet,L., Szenknect,S., Barthes,V., Krimissa,M. (2007) . Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - Applied Geochemistry, 22 249-275.

Love, O., Chukwuemeka, B., & Yusuf, M. (2022). Results in Chemistry Batch studies of hexavalent chromium biosorption from mining wastewater using *Aspergillus niger*. 4(July). <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100490>

Lozet,J., Mathieu,C. (1990 ).Dictionnaire de science du sol. 2eme Ed. Technique et documentation. Lavoisier, 384p

Madrid,L., Díaz-Barrientos ,E., Madrid,F. (2022).Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. Chemosphere. Dec;49(10):1301-8. doi: 10.1016/s0045-6535(02)00530-1. PMID: 12489727.

Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N.(2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428.DOI : [10.2138/gsrmg.49.1.341](https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341)

Mathieu,C., Lozet, J.(2002). Dictionnaire de sol.4eme Ed. Technique et Documentation-Lavoisier Lavoisier, Paris, 575p.

Mohammed-Azizi, F., Boufatit, M. (2018). Assessment of raw clays from Maghnia (Algeria) for their use in the removal of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from industrial liquid wastes: a case study of wastewater treatment. Arabian Journal of Geosciences, 11. <https://doi.org/10.1007/s12517-017-3360-y>

Mosai, A. K., Bakatula, E. N. & Tutu, H. (2017). Adsorption of Cadmium, Copper and Chromium by an Agricultural Soil Impacted by Mining Activities. Water. Air. Soil Pollut.228.

Moussaoui, M., Ouled Haddar, H. R. (2015). Contribution à l'étude de l'élimination du chrome par des bactéries isolées de la boue activée de la tannerie de Jijel (Doctoral dissertation).

Mukherjee ,S. (2022). soil structure. in: current topics in soil science. springer, cham.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-92669-4-7>.

Nduwayezu, I. (2010). Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, Doctoral dissertation, Université du Québec à Montréal.

Novotny, D. (1995). Heavy metals : problems and solutions. Recueil d'articles. Springer-Verlag.

Otun ,S., Achilonu,i.(2023). Recent advances in plant: arbuscular mycorrhizal fungi associations and their application to cassava crops', arbuscular mycorrhizal fungi in agriculture - new insights. Intechopen.

Ouanouki ,B. (2012). Modélisation de la demande en eau dans une région aride : Cas de la Wilaya de Djelfa; Nature & Technologie.

Pansu M., Gautheyrou J. (2006). Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods, Springer. Netherlands, 15-48 et 593- 604.

Pantzar-Kallio, M., Reinikainen, S.-P., Oksanen, M. (2001). Interactions of soil components

Pathania, D., Sharma, A., & Srivastava, A. K. (2020). Modelling studies for remediation of Cr (VI) from wastewater by activated *Mangifera indica* bark. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 3(October), 100034. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100034>

Pichard, A., Bisson, M., Diderich, R., Houeix, N., Hulot, C., Lacroix, G., Lefevre, J.P.,  
plant species, *Environmental Technology* 19, 1127-1132.

Rakotomalala, R. (2011). Pratique de la régression logistique. Régression logistique binaire et polytomique, Université Lumière Lyon, 2, 258.

Ramachandran, G. et al. (2022). Biosorption and adsorption isotherm of chromium (VI) ions in aqueous solution using soil bacteria *Bacillus amyloliquefaciens*. *Environ. Res.* 212, 113310 .

Ratke, R. F. (2019). Sorption and desorption of chromium from applied tannery sludge in soils under pastures and Cerrado vegetation. *Rev. Ciências Agrárias* 42, 61–70.



Rebhi ,A-E. (2019). Etude in situ des réponses d'Artemisia herba alba au stress du à la pollution du chrome dans le sol de la région d'Ain oussera : Application en phytoremédiation.

Rebhi ,A-E. (2010).Evaluation de la rétention du Chrome Hexavalent et Trivalent dans le sol de la région d'Ain Oussera.

Rebhi, A. M., Bouzidi, A., Lahrech, M. B., Mouhouche, F., Ararem, A., Rebhi, F., & Lounici, H. (2016). Evaluation of trivalent and hexavalent chromium retention on Ain Oussera soil by the batch method and radiotracer technique. *Journal of Chinese Soil and Water Conservation*, 47(3), 165–170.

RECORD. (1997). Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. 223. [www.record-net.org](http://www.record-net.org)

Remita, A .(2010) géologie, géochimie et mineralogie calcaires et des argilites, leurs utilisations dans l'industrie de ciment exemple de gisement de calcaire liasique de djebel safia et d'argilite de l'oued el kebir w .skikda.mémoire de magister .université badji mokhtar annaba, faculté des sciences de la terre .p9.142P.

Roth, E., Mancier, V. & Fabre, B. (2012). Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: Influence of organic matter and temperature. *Geoderma*189–190, 133–143 .

Ruellan, A. (1971). Les sols à profil calcaire différencient des plaines de basse-Moulauya (Maroc oriental), contribution à la connaissance des sols méditerranéens. *Mémoire, ORSTOM*, 54, 302p.

Ruellan, A.(1973). Morphologie et répartition des sols calcaires dans les régions méditerranéennes et désertiques. *Mémoires ORSTOM n° 21*. 272 -300.

Ruellan, A.(1984) . les sols calcaires: les principaux travaux des pédologues français. Livre jubilaire du cinquantenaire AFES 1934-1984.111 -121.

S.E.D.A.T.(2012). Etude de système de drainage de la région de tidikelt (in salah, fougaret ezzoua et in ghar). Ouargla, 42p.

Saber-Samandari, S., Saber-Samandari, S., Nezafati, N., & Yahya, K. (2014). Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. *Journal of Environmental Management*, 146, 481–490. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.010>

Sahuquillo ,A., Rigol,A., Rauret,G.(2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments, Trends in Analytical Chemistry 22, 152-159.

Salah,D .( 2011). Morphologie et propriétés des Calcisols références des hautes plaines sétifiennes. Thèse mag .ecole nationale superieure agronomique el harrach.73p.

Samaneh,T., Mohsen ,J .(2017).Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of Ph. Journal of Geochemical Exploration , 148-159.

Schober, P., Boer, C., & Schwarte, L. A. (2018). Correlation coefficients: appropriate use and interpretation. Anesthesia & analgesia, 126(5), 1763-1768.

Schnitzer, M. (1999). A Lifetime Perspective on the Chemistry of Soil Organic Matter. Advances in Agronomy. Academic Press. 68: 1–58.

Sirven, J. B. (2006). Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies- Bordeaux I).

Soil taxonomy.(1975). à basic system of soil classification for making and interpreting soil survey. USDA Agric. Handbook No. 436. Washington, D.C.: 756 pp. U.S. Gov't Printing Office.

Sposito, G. (1989). The chemistry of soils. Oxford University Press.

Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourier, H., Proix, N., & Schwartz, C. (2006). Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*, 136(3-4), 912-929.

SU, C. qing, LI, L. qing, YANG, Z. hui, CHAI, L. yuan, LIAO, Q., SHI, Y., & LI, J. wei. (2019). Cr(VI) reduction in chromium-contaminated soil by indigenous microorganisms under aerobic condition. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 29(6), 1304–1311. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65037-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65037-5)

Sun ,X.Y., Wang ,M., Qin, L.Y., Yu, L., Wang, J., Zheng, H.(2024).Cellular Cd<sup>2+</sup> fluxes in roots confirm increased Cd availability to rice (*Oryza sativa* L.) induced by soil acidifications,J. Environ. Sci., 139. 516-526.

Suqu, H. et Pezerat H. (1987) . Parameters influencing layer stacking types in saponites and vermiculites. *Clays and Clay Minerals*, 35, 353-362.

Tandy ,J.C., Grimaldi M., Grimaldi C. et Tessier D .(1990) . Mineralogical and textural changes in French Guyana oxisols and their relation with microaggregation. L.A. Dou<sup>g</sup> glas & A. Lowell (Eds), *Devel. in Soil Sei., Elsevier Sei.* 19 p. 191-198.

Tatangelo, A. (2006). Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes: application aux effluents de traitement de surfaces (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).

Tessier, D., & Grimaldi, M. (1993). Comportement et organisation des pâtes d'argiles. Importance des cycles de dessiccation-humectation./Behavior and structure of clay pastes. Role of dehydration-rehydration cycles. *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires*, 46(1), 243-256.

Timbo, C. C., Kandawa-Schulz, M., Amuanyena, M., & Kwaambwa, H. M. (2017). Adsorptive Removal from Aqueous Solution of Cr(VI) by Green Moringa Tea Leaves Biomass. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 07(02), 108–119.  
<https://doi.org/10.4236/jeas.2017.72008>

Tomczyk, P., Wdowczyk, A., Wiatkowska, B., & Szymańska-Pulikowska, A. (2023). Assessment of heavy metal contamination of agricultural soils in Poland using contamination indicators. *Ecological Indicators*, 156, 111161.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (1992). Behavior of Metals in Soils. EPA/540/S-92/018. Technology Innovative Office. Washington, DC.

Walkley, A., Black, I. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37(1), 29-38. <https://doi.org/10.1097/00010694-193401000-00003>

Wang, X ., Sun, Z.j .,Liu, X. j ., Bao, Z.y ., Jiao,B ., z. .,Li, X., Zeng, Y, x ., Sameh,E.(2019). amelioration of alkalized solonchak soils by subsurface gravel blind ditches and desulfurized gypsum. *applied ecology and environmental research* 17(4) , 7865-7879.DOI:  
[http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1704\\_78657879](http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1704_78657879)

Xia, Q., Rufty, T., & Shi, W. (2020). Soil microbial diversity and composition: Links to soil texture and associated properties. *Soil Biology and Biochemistry*, 149, 107953.

Xiong, W., Delgado-Baquerizo, M., Shen, Q., & Geisen, S. (2022). Pedogenesis shapes predator-prey relationships within soil microbiomes. *Science of the Total Environment*, 828, 154405.

Xurui ,M., Jing,T., Juexuan,T ., Xinyue, Z., Zhenhao,Y., Xi L., Xiaojie Z., Guang F., Lin, T.(2024).Research progress on the environmental risk assessment and remediation technologies of heavy metal pollution in agricultural soil. *Journal of Environmental Sciences*,149,1-20.

Youbi ,M. (2017).Histoire de la végétation de l ' est algérien Analyse paléopalynologique des histosols du Djebel El-Ghorra Wilaya d ' El-Taref. ANNABA.

Youcef ,F.( 2016).Contribution à la reconstitution du paléo-environnement au Sahara septentrional dans les sols de bassins endoréiques: Cas de la région d'Ouargla. Thèse doc. Univ d'Ouargla. 150 p.

Zachara, J. M., Cowan, C. E., & Resch, C. T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), 1549–1562. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90127-Q](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90127-Q)

Zaimee, M ., Sarjadi, M .,Rahman, M . (2021). Heavy Metals Removal from Water by Efficient Adsorbents. *Water*. 13. 2659. 10.3390/w13192659.

ZOHRA, H. F. (2019). Influence des constituants d'un sol sur la résistivitéélectrique (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem).

**Publication scientifique**



Evaluation of Cr (VI) retention in soils of varying carbonate in arid land (Djelfa – Algeria).  
Avaliação da retenção de Cr (VI) em solos de carbonato variável em terras áridas (Djelfa – Argélia).

[Amira Kessab](#)<sup>1</sup>, [Kamel Guimeur](#)<sup>2</sup>, [Mohamed Hachi](#)<sup>3</sup>, [Belkacem Boumaraf](#)<sup>4</sup>, [Fateh Mimeche](#)<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Ecosystem Diversity and Dynamics of Agricultural Production Systems in Arid Zone, University of Biskra, Biskra, Algeria. E-mail: [kessab.amira@hotmail.fr](mailto:kessab.amira@hotmail.fr)

<sup>2</sup> Department of Agricultural Sciences, Faculty of Exact Sciences, Natural and Life Sciences, University of Biskra, Biskra, Algeria. E-mail: [guimeur2008@yahoo.fr](mailto:guimeur2008@yahoo.fr)

<sup>3</sup> Laboratory of Organic Chemistry and Natural Substances, University of Djelfa, Djelfa, 17000, Algeria. E-mail: [hachi.moh3@gmail.com](mailto:hachi.moh3@gmail.com)

<sup>4</sup> Laboratory of Promoting Innovation in Agriculture in Arid Regions, University of Biskra, Biskra, Algeria. E-mail: [belkacem.boumarafi@univ-biskra.dz](mailto:belkacem.boumarafi@univ-biskra.dz)

<sup>5\*</sup> Department of Agricultural Sciences, Faculty of Sciences, University of M'Sila, M'Sila, 28000, Algeria. E-mail: [fateh.mimeche@univ-msila.dz](mailto:fateh.mimeche@univ-msila.dz)

#### Abstract

Pollution by Chromium (Cr) presents a serious problem that may affect both health and the environment. This study aims to evaluate the contribution of carbonates to chromium sorption/desorption in soils with different concentrations of carbonates in the Djelfa region. The retention study was based on three soils with different total limestone concentrations. A physico-chemical analysis of the soils, followed by a sorption study by modifying some sorption parameters, and finally a comparison of chromium retention. According to the findings, sorption followed pseudo-second-order kinetics with a good regression value  $R^2$ . The activation energies were 12.85 and 16.44 kJ mol<sup>-1</sup>, implying a physical sorption mechanism. The data agree with the Freundlich model.

**Keywords:** Sorption. Chromium. Freundlich. Retention. Arid region.

#### Resumo

A poluição por Cromo (Cr) apresenta um sério problema que pode afetar tanto a saúde quanto o meio ambiente. Este estudo tem como objetivo avaliar a contribuição dos carbonatos na sorção/dessorção de cromo em solos com diferentes concentrações de carbonatos na região de Djelfa. O estudo de retenção foi baseado em três solos com diferentes concentrações de calcário total. Uma análise físico-química dos solos, seguida de um estudo de sorção através da modificação de alguns parâmetros de sorção e, finalmente, uma comparação da retenção de cromo. De acordo com os resultados, a sorção seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem com um bom valor de regressão  $R^2$ . As energias de ativação foram 12,85 e 16,44 kJ mol<sup>-1</sup>, implicando um mecanismo físico de sorção. Os dados estão de acordo com o modelo Freundlich.

**Palavras-chave:** Sorção. Cromo. Freundlich. Retenção. Região árida.



## Publication 2 :



**FIMEK**

*Journal of Agronomy, Technology and Engineering Management*  
ISSN 2620-1755



Article

# Contribution to a Statistical Analysis of the Correlation Between the Adsorption of Heavy Metals and the Level of Carbonates in Soils

Amira Kessab <sup>1\*</sup>, Kamel Guimer <sup>2</sup>, Ahcene Hakem <sup>3</sup>, Mimeche Fateh <sup>4</sup> and Hachi Mohamed <sup>5</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Ecosystem Diversity and Dynamics of Agricultural Production Systems in Arid Zone, University of Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algeria.

<sup>2</sup>Department of Agricultural Sciences, Faculty of Exact Sciences, Natural and Life Sciences, University of Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algeria.

<sup>3</sup>Centre Research in Agropastoralism-CRAPast, Djelfa.

<sup>4</sup>Department of Agricultural Sciences, Faculty of Sciences, University of M'Sila, M'Sila 28000, Algeria.

<sup>5</sup>Laboratory of Organic Chemistry and Natural Substances, University of Djelfa, Djelfa 17000, Algeria.

Correspondence: [kessab.amira@hotmail.fr](mailto:kessab.amira@hotmail.fr)

Received: 03 September 2024; Accepted: 05 December 2024

**Abstract:** We have chosen hexavalent chromium as a metal for our work, Hexavalent chromium (Cr) pollution is a serious problem affecting health and the environment. This study is based on a statistical analysis applying a correlation between the level of carbonates in soils and the retention of Chromium (VI) by soil carbonates alone. The retention study was carried out using a batch method for an equilibrium time of 1h and at 23 °C on 24 soils for a limestone soil type from the soil map of the Djelfa region (Algeria), with different total limestone concentrations. The carbonates were then extracted using the Tessier (1979) procedure. Analyses indicate a significant positive linear relationship between carbonate content and chromium retention by carbonates. This relationship, confirmed by various statistical methods (Pearson correlation, Spearman rank correlation, etc.), indicates that the two variables are intrinsically correlated, implying that soil carbonates play a very important role in the retention of pollutants in soils, The results of these analyses have several important practical implications, the most important of which is for farmers to incorporate carbonate-based amendments to improve pollutant retention in soils.

**Keywords:** Bravais-Pearson; carbonates; Spearman; correlation; adsorption.

## 1. Introduction

Cr<sup>(VI)</sup> soil contamination is caused by various anthropogenic activities, including mining, metallurgy, electroplating, pigment production, tanning, and wood preservation [1].

Soils behave like reservoirs of constituent pollutants, thus a potential source of pollution depending on changes in certain environmental physicochemical parameters (pH, redox potential, etc.), which then results in real environmental problems. Indeed, their leaching can cause their accumulation along food chains and thus cause public health problems [2].

Adsorption is often a surface response that plays a key role in managing the versatility of overwhelming metals in soils. The importance of adsorption as a key preparation within the versatility of overwhelming metals in soils. Adsorption is without a doubt pivotal since it includes ionic amassing at the interface between