

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Par :

CHAIB Assia

Thème :

**Etude de la pollution des sols de la région de Batna. Rétention de
polluants organiques à partir des eaux polluées**

Spécialité : Chimie Physique et Analytique

Soutenue le 02/ février / 2022

Devant le jury :

Président :	Belloum Mohamed	Pr.	Université Batna 1
Rapporteur :	Boukhalfa Noura	Pr.	Université Batna 1
Examineurs :	Benfarhi Said	Pr.	Université Batna 1
	Louaer Wahida	Pr.	Université Constantine 3
	Arris Sihem	Pr.	Université Constantine 3
	Larous Soumaya	M.C.A	Université Constantine 3

Remerciements

Ce travail de recherche n'aurait pu être accompli sans l'aide de Dieu, le soutien et l'encouragement de plusieurs personnes qui ont cru en moi.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame le professeur Boukhalifa Noura, Directeur de thèse, et lui exprimée tous mes reconnaissances pour son aide, son suivi quotidien, ses encouragements et ses conseils précieux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Il m'est agréable de remercier Monsieur Belloum Mohamed Professeur à l'université Batna 1 pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Madame Louaer Wahida Professeur à l'université de Constantine 3, Madame Arris Sihem Professeur à l'université de Constantine 3, Madame Larous Soumaya Maitre de conférences à l'université de Constantine 3 et Monsieur Benfarhi Said Professeur à l'université de Batna 1 d'avoir accepté d'examiner minutieusement ce travail.

Je profite de cette occasion pour rendre hommage à la mémoire du professeur : Mr. Chioukh enseignant à l'institut Agro-vétérinaire de l'université de Batna 1, qui est considéré comme une sommité dans le domaine de la pédologie. Ce n'est pas seulement son apport scientifique qui nous manquera infiniment, mais aussi sa générosité et son partage du savoir sans limite.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Meziane Tahar directeur du laboratoire de recherche de vétérinaire LESPEA à l'université de Batna 1 qui m'a accueilli dans son laboratoire et a mis à ma disponibilité le matériel nécessaire pour accomplir mon travail expérimental.

Je remercie Madame le professeur Ouddai Nadia et Monsieur le professeur Messaoudi Abdelatif directeur du laboratoire de recherche LCMVAR pour leurs aides.

Je ne saurais oublier les conseils judicieux et l'aide précieuse de mon époux monsieur Mellahi Dhaouadi Maitre de conférences de l'université de Batna 1.

Je tiens à remercier aussi Madame Boudjamaa Amel Maitre de recherche et chef de Division de l'environnement au sein du centre de recherche CRAPC dont je fais partie pour son aide dans la rédaction de l'article, ainsi que tous les ingénieurs et techniciens de ce centre.

Mes remerciements s'adressent aussi à madame Laamamra Fatima ingénieur de laboratoire à l'université Batna 1.

Pour finir je tiens à remercier ma sœur Safia pour son aide dans la rédaction de cette thèse, mes amies Khebri Souad et Behloul Samia pour leurs encouragements et les bons moments passés ensemble tout le long de ces années au laboratoire.

Dédicaces

Je dédie cet humble travail à :

La mémoire de mes parents et de ma sœur Chafika que Dieu leurs fassent miséricorde ainsi que tous les croyants.

Mon mari et je lui souhaite du succès dans sa carrière scientifique.

Mes chers enfants Mohamed Khalil, Lyna Asma et Rahma et je leurs souhaite beaucoup de succès et de réussite dans leurs vie.

Mes chères sœurs Safia, Nadjet, Rachida, Abla et Amel et je leurs remercie pour leur soutien moral.

Tous mes neveux et nièces et je leurs souhaite beaucoup de réussite.

Mes beaux-frères.

Ma belle-famille et surtout à ma belle-sœur Karima.

Toutes mes amies surtout Habiba Boudiaf et Khebri Souad, à tous ceux qui m'ont connus.

Résumé

Ce travail de recherche concerne l'étude de l'adsorption de trois colorants (le Rouge Congo (RC), le Bleu de Méthylène (BM) et le Rouge Neutre (RN)) sur le sol de Fesdis (SF). La caractérisation minéralogique a montré l'existence d'argile, de carbonates de calcium, de quartz et de matière organique dans ce sol. La caractérisation physico-chimique a montré que ce sol a un pH plus au moins basique, une surface spécifique de $27\text{m}^2/\text{g}$ et une capacité d'échange cationique élevée. Les tests d'adsorption ont montré que le phénomène d'adsorption des trois colorants étudiés est fortement influencé par le pH. Une rétention maximale du colorant anionique (RC) a été observée à pH 3 alors qu'elle est favorisée à pH 6 pour les deux autres colorants cationiques (BM) et (RN). La présence des sels NaCl et CaCl₂ a fait améliorer le rendement d'élimination des deux colorant (RC) et (BM) Tandis qu'un effet opposé a été observé par la présence des deux sels dans le cas du colorant (RN), le NaCl a augmenté la capacité d'adsorption de ce colorant alors que le CaCl₂ l'a diminué. La présence des surfactants (CTAB et SDS) a amélioré le rendement d'élimination du colorant (RC). Le SDS n'a pas d'effet sur l'adsorption du colorant (BM), alors que le CTAB l'a diminué. Pour le colorant cationique (RN), le surfactant cationique (CTAB) a chuté la capacité d'adsorption de ce colorant alors que le surfactant anionique (SDS) l'a légèrement augmenté. Le modèle du pseudo-second ordre est le plus représentatif de la cinétique d'adsorption des trois colorants étudiés. Le modèle de Langmuir est le plus représentatif de l'isotherme d'adsorption des deux colorants (RC) et (BM) alors que le modèle de Freundlich, est le plus représentatif pour le colorant (RN). L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption des trois colorants étudiés sur le sol (SF) est spontané ; de nature physique pour les deux colorants (RC) et BM) et chimique pour (RN). L'adsorption est endothermique pour les deux colorants (RC) et (BM) et exothermique pour le colorant (RN). Les résultats ont montré des rétentions différentes du sol d'étude envers les colorants testés. Ce sol présentait une rétention maximale de 5.84 mg/g pour le colorant (RC), $153,86\text{ mg/g}$ pour le colorant (BM) et $588,23\text{ mg/g}$ pour le colorant (RN).

Mots clés : Adsorption ; sol ; colorant ; caractérisation ; cinétique ; isotherme.

Abstract

This research work concerns the study of the adsorption of three dyes (Congo Red (RC), Methylene Blue (BM) and Neutral Red (RN)) on the soil of Fesdis (SF). Mineralogical characterization has shown the existence of clay, calcium carbonates, quartz and organic matter in this soil. Physico-chemical characterization showed that this soil has a more or less basic pH, a specific surface area of $27\text{m}^2 / \text{g}$ and a high cation exchange capacity. The adsorption tests have shown that the absorption phenomenon of the three dyes studied is strongly influenced by the pH. Maximum retention of the anionic dye (RC) was observed at pH 3 while it is favored at pH 6 for the other two cationic dyes (BM) and (RN). The presence of the NaCl and CaCl₂ salts improved the removal efficiency of the two dye (RC) and (BM) while an opposite effect was observed by the presence of the two salts in the case of the dye (RN), the NaCl increased the adsorption capacity of this dye while CaCl₂ decreased it. The presence of the surfactants (CTAB and SDS) improved the dye removal efficiency (RC). SDS has no effect on dye adsorption (BM), while CTAB decreases it. For the cationic dye (RN), the cationic surfactant (CTAB) decreased the adsorption capacity of this dye while the anionic surfactant (SDS) slightly increased it. The pseudo-second order model is the most representative of the adsorption kinetics of the three dyes studied. The Langmuir model is the most representative of the adsorption isotherm of the two dyes (RC) and (BM) while the Freundlich model is the most representative for the dye (RN). The thermodynamic study showed that the adsorption process of the three studied dyes on soil (SF) is spontaneous; physical for the two dyes (RC) and BM) and chemical for (RN). The adsorption is endothermic for both dyes (RC) and (BM) and exothermic for the dye (RN). The results showed different retention of the study soil towards the dyes tested. This soil exhibited a maximum retention of $5.84 \text{ mg} / \text{g}$ for the dye (RC), 153.86 mg/g for the dye (BM) and $588.23 \text{ mg} / \text{g}$ for the dye (RN).

Keywords: Adsorption; ground; colorants; characterization; kinetics; isothermal.

الملخص

يتعلق هذا العمل البحثي بدراسة امتزاز ثلاثة أصباغ (الكونغو الأحمر (RC)، الميثيلين الأزرق (BM) والأحمر المحايد (RN)) على تربة فسديس (SF). أظهر التوصيف المعدني وجود الطين، كربونات الكالسيوم، الكوارتز والمواد العضوية في هذه التربة. أظهر التوصيف الفيزيائي والكيميائي أن هذه التربة تحتوي على درجة حموضة قاعدية إلى حد ما، ومساحة سطح محددة تبلغ $27 \text{ m}^2/\text{g}$ وقدرة عالية على التبادل الكاتيوني. أظهرت اختبارات الامتزاز أن الأصباغ الثلاثة المدروسة تتأثر بدرجة الحموضة. لوحظ الحد الأقصى للاحتفاظ بالصبغة الأنيونية (RC) عند درجة الحموضة 3 بينما يفضل عند درجة الحموضة 6 للأصباغ الموجبة الأخرى (BM) و (RN). أدى وجود أملاح كلوريد الصوديوم وكلوريد الكالسيوم إلى تحسين كفاءة إزالة الصبغتين (RC) و (BM) بينما لوحظ تأثير معاكس من خلال وجود الأملاح في حالة الصبغة (RN)، أدى كلوريد الصوديوم إلى زيادة قدرة امتزاز هذه الصبغة بينما CaCl_2 قللها. أدى وجود المواد الخافضة للتوتر السطحي (CTAB و SDS) إلى تحسين كفاءة إزالة الصبغة (RC). لا يؤثر SDS على امتزاز الصبغة (BM)، بينما يقلل CTAB. بالنسبة للصبغة الكاتيونية (RN)، قلل الفاعل بالسطح الموجب (CTAB) من قدرة امتزاز هذه الصبغة بينما زاد الفاعل بالسطح الأنوني (SDS) قليلاً. نموذج الرتبة الشبه الثانية هو الأكثر تمثيلاً لحركية الامتزاز للأصباغ الثلاثة التي تمت دراستها. نموذج Langmuir هو الأكثر تمثيلاً لتساوي حرارة الامتزاز للصبغات (RC) و (BM) بينما نموذج Freundlich هو الأكثر تمثيلاً للصبغة (RN). أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية امتزاز الأصباغ الثلاثة المدروسة على التربة (SF) تتم بشكل تلقائي وفيزيائي للصبغتين (RC و BM) وكيميائي لـ (RN). الامتزاز ماص للحرارة لكل من الأصباغ (RC) و (BM) وطارده للحرارة للصبغة (RN). أظهرت النتائج احتفاظاً مختلفاً لتربة الدراسة تجاه الأصباغ المختبرة. أظهرت تربة فسديس الحد الأقصى للاحتفاظ 5.84 g/mg للصبغة (RC)، 153.86 g/mg للصبغة (BM) و 588.23 g/mg للصبغة (RN).

الكلمات المفتاحية: امتزاز؛ تربة؛ أصباغ؛ التوصيف. حركية. نموذج لتساوي الحرارة.

Liste des abréviations

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO : Demande biologique en oxygène

RC : Rouge Congo

RN : Rouge Neutre et

BM : Bleu de Méthylène

EU : Eaux Usée

SF : Sol de Fesdis

MO : Matière organique

AH : Acides humiques

AF : Acides fulviques

CEC : Capacité d'échange Cationique

CE : conductivité électrique

Q : quantité adsorbé de soluté

C_i : concentration initiale de soluté (adsorbat)

C_e : concentration à l'équilibre de soluté (adsorbat)

Q_{max} : quantité maximale

RL ; Facteur de séparation

KL : Coefficient de Langmuir

KF : Constante de Freundlich

T : Température absolue en (K)

K_T : Constante de liaison à l'équilibre, correspondant à l'énergie de liaison maximale

b_T : Constante liée à la chaleur de la sorption

D – R : Dubinin – Radushkevich

Q_{mD-R} : Capacité de la monocouche D – R

β : Constante correspondant à l'énergie de sorption

ε : potentiel de Polanyi associé à la concentration à l'équilibre

E : Energie libre de sorption par molécule de sorbat

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J mol⁻¹)

BET : Brunauer Emmett et Teller

BJH : Barrett–Joyner–Halenda

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

ATR : Infra Rouge à Réflexion Atténuée totale

R² : coefficient de corrélation

pH_{pcn} : pH pour le point de charge nulle

pH_{pzc} : pH pour le point de charge zéro

LOQ : Limite de Quantification

LOD : Limite de Détection

ATG : Analyse thermogravimétrie

CMA : Concentration Maximale Admissible

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium

SDS : Dodécylsulfate de sodium ou Laurylsulfate de sodium

SDBS : Sodium dodécylbenzènesulfonate tensioactif anionique

SS : sol sans surfactants

UV : Ultra-Violet

Vis : Visible

DCE : Double couche électrique

Liste des Tableaux

Tab I.1 : Classification des minéraux argileux.....	11
Tab I-2 : Répartition granulométrique de la texture du sol	19
Tab I-3 : Capacité d'échange cationique (CEC) de quelques argiles	21
Tab I-4 : Echelle du pH du sol	22
Tab I-5 : Surfaces internes, externes et totales exprimées en m ² /g de quelques argiles	24
Tab I-6 : Classification chimique des colorants	29
Tab I-7 : Propriétés physico-chimique du colorant Rouge Congo (RC).....	32
Tab I-8 : Propriétés physico-chimiques du Bleu de Méthylène	33
Tab I-9 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Neutre	34
Tab III.1. Répartition granulométrique (%) du sol d'étude.....	99
Tab III.2. Caractéristiques physico-chimiques du sol de Fesdis	100
Tab III.3. Composition chimique du sol de Fesdis selon l'analyse FRX.....	107
Tab III.4. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF).....	123
Tab III.5. Paramètres des modèles appliqués à la cinétique de l'adsorption (RC) sur le sol (SF)	126
Tab III.6. Paramètres des modèles appliqués à l'isotherme d'adsorption (RC) sur le sol (SF).	132
Tab III.7. Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du BM sur le sol SF	150
Tab III.8. Paramètres des modèles appliqués à l'isotherme d'adsorption (BM) sur le sol (SF)	155
Tab III.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur le sol (SF)	156
Tab III.10. Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption (RN) sur le sol (SF)	175
Tab III.11. Paramètres des modèles appliqués à l'isotherme d'adsorption (RN) sur le sol (SF)	180
Tab III.12. Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption(RN) sur le sol (SF).....	182

Liste des figures

Fig I-1 : Horizons identifiés dans un profil de sol typique.....	7
Fig I-2 : Structure Typique de l'argile naturelle.....	8
Fig I-3 : Couches tétraédriques et octaédriques des argiles.....	9
Fig I-4 : Sites d'adsorption présents dans les minéraux argileux.....	10
Fig I-5 : Structure des substances humiques.....	14
Fig I-6 : Adsorption des ions sur le complexe argilo-humique.....	15
Fig I-7 : Représentation du modèle de double couche électrique : modèle Gouy-Chapman-Stern.....	16
Fig I-8 : Triangle textural du sol USDA	18
Fig I.9 : Forme hexagonale de l'argile.....	19
Fig I-10 : Différents pores existants dans un sol	24
Fig I-11 : Rouge Congo un exemple de structure de colorants acides.....	26
Fig I-12 : Exemple de structure chimique des colorants basiques	27
Fig I-13 : Représentation de la physisorption et de la chimisorption.....	36
Fig I- 14 : Différentes étapes du processus d'adsorption	38
Fig I- 15 : Classification des formes isothermes	41
Fig I-16 : Carte géographique représentant la zone du sol d'étude.....	55
Fig II-1 : Micrometrics ASAP2020 pour la mesure texturale.....	82
Fig II-2 : Appareil Rigaku ZSX pour l'analyse FRX.....	83
Fig II-3 : Disposition de l'échantillon sur le cristal par rapport aux Rayons IR de l'ATR.....	84
Fig II-4 : L'appareil Alpha II (Bruker) de l'analyse ATR.....	85
Fig II-5 : Appareil D8 Advance Eco de l'analyse DRX.....	86
Fig II-6 : Représentation du phénomène de diffraction des rayons X.....	87
Fig II-7 : MEB FEI QUANTA 250.....	88
Fig II-8 : Appareil SDT Q600 de l'analyseATG.....	89
Fig II-9 : Trajet du faisceau lumineux.....	90
Fig II-10 : Spectrophotomètre UV/VIS Shimadzu UV-1205 et son fonctionnement.....	91

Fig II-11 : Montage utilisé dans l'adsorption en batch.....	92
Fig II-12 : Structure du SDS.....	93
Fig II-14 : Action du tensio-actif CTAB sur l'argile.....	94
Fig III.1. Isothermes d'adsorption-désorption du sol de Fesdis.....	103
Fig III.3. Spectre FTIR du sol de Fesdis	105
Fig III.4. Spectre DRX du sol de Fesdis	106
Fig III.5. pH de charge nulle (pHPZC) du sol de Fesdis.....	108
Fig III.6. Analyse thermogravimétrique (ATG) du sol de Fesdis.....	109
Fig III.7. Structures et textures du sol de Fesdis à différents grossissements.....	110
Fig III.8. Courbe d'étalonnage du Rouge Congo	112
Fig III.9. Effet de la dose du sol sur la rétention du colorant Rouge Congo.....	113
Fig III.10. Effet du pH sur l'adsorption du colorant Rouge Congo sur le sol de Fesdis.....	115
Fig III.11. Les formes du colorant Rouge Congo.....	116
Fig III.12. Effet de la concentration initiale du colorant Rouge Congo.....	117
Fig III.13. Effet de la température sur l'adsorption du colorant Rouge Congo.....	118
Fig III.14. Effet du sel de CaCl ₂ sur l'adsorption RC sur le sol SF.....	120
Fig III.15. Effet du sel de NaCl sur l'adsorption RC sur SF.....	120
Fig III.16. Effet de la Matière organique (MO) sur l'adsorption du colorant Rouge Congo.....	121
Fig III.17. Effet du pH sur la désorption du RC.....	122
Fig III.18. Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF).....	123
Fig III.19. Pseudo premier ordre à la cinétique d'adsorption du colorant RC sur le sol SF.....	125
Fig III.20. Modèle cinétique du pseudo second ordre du colorant RC sur le sol SF.....	125
Fig III.22. Modèle de Langmuir du colorant (RC) sur le sol (SF).....	129
Fig III.23. Facteur de Séparation RL du colorant (RC) à T= 30°C.....	130
Fig III.24. Modèle de Freundlich du colorant (RC) sur le sol (SF).....	130
Fig III.25. Modèle de Temkin du colorant (RC) sur le sol (SF).....	131

Fig III.26. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) du colorant (RC) sur le sol (SF).....	131
Fig III.28 : Spectres ATR du sol de Fesdis (SF) avant et après adsorption.....	134
Fig III.31. Analyse ATG du sol (SF) après adsorption du colorant (RC).....	138
Fig III.32. Courbe d'étalonnage du BM	139
Fig.III.33. Effet de la dose du sol de Fesdis (SF) sur la sorption de BM.....	140
Fig.III.34. Effet du pH de la solution sur l'adsorption de BM sur le sol SF.....	142
Fig III.35. Effet de la concentration initiale du BM sur la sorption FS.....	143
Fig III.36. Effet de la température sur l'adsorption du BM sur le sol SF.....	144
Fig III.37. Effet des sels CaCl ₂ et NaCl sur l'adsorption du colorant BM sur le sol SF.....	145
Fig III.38. Effet de la matière organique (MO) sur l'adsorption du BM sur SF.....	146
Fig III.39.Modèle cinétique du pseudo premier ordre du colorant BM sur le sol SF.....	148
Fig III.40.Modèle cinétique du pseudo second ordre du colorant BM sur le sol SF.....	148
Fig III.41. Modèle de diffusion intraparticulaire du colorant BM sur le sol SF.....	149
Fig III.43. Modèle de Langmuir du colorant (BM) sur le sol (SF).....	152
Fig III.44. Facteur de Séparation RL de Langmuir en fonction de la concentration initiale du BM.....	152
Fig III.45. Modèle de Freundlich à l'isotherme d'adsorption du colorant (BM) sur le sol (SF).....	153
Fig III.46. Modèle de Temkin du colorant (BM) sur le sol (SF).....	153
Fig III.47. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) du colorant (BM) sur le sol (SF).....	154
Fig III.49. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant (BM) sur le sol (SF).....	154
Fig III.50. Spectre ATR du sol (SF) après adsorption du colorant (BM).....	157
Fig III.51. Spectre DRX du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (BM).....	158
Fig III.52. Analyse ATG du sol (SF) après adsorption du colorant (BM).....	159
Fig III.53. Analyse par le MEB (à différentes échelles) du sol (SF) après adsorption du BM).....	161
Fig III.54. Courbe d'étalonnage du colorant (RN) à pH <6.....	163
Fig III.55. Courbe d'étalonnage du colorant (RN) à pH basique $\lambda_{max} = 454nm$	163
Fig III.56. Effet de la dose du sol (SF) sur le rendement d'élimination du colorant (RN).....	164
Fig III.57. Effet du pH du colorant sur le rendement d'élimination de (RN) sur le sol (SF).....	166

Fig III.58. Effet du temps de contact et de C_0 (colorant RN) sur l'adsorption sur le sol.....	167
Fig III.59. Effet de la température sur l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).....	168
Fig III.60. Effet de la force ionique de la solution de colorant sur l'élimination du RN sur le SF.....	170
Fig III.61. Effet de la matière organique sur l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).....	171
Fig III.62. Modèle cinétique du pseudo premier ordre du colorant (RN) sur le sol (SF).....	173
Fig III.63. Modèle cinétique du pseudo second ordre du colorant (RN) sur le sol (SF).....	174
Fig III.64. Modèle cinétique de diffusion intra particulaire du colorant (RN) sur le sol(SF).....	174
Fig III.65. Modèle de Langmuir du colorant (RN) sur le sol (SF).....	177
Fig III.66. Facteur de Séparation RL de Langmuir en fonction de C_0 du colorant (RN).....	177
Fig III.67. Modèle de Freundlich du colorant (RN) sur le sol (SF).....	178
Fig III.68. Modèle de Temkin du colorant (RN) sur le sol (SF).....	178
Fig III.69. Modèle de Dubinin-Raduchkevich (D-R) du colorant (RN) sur le sol (SF).....	179
Fig III.71. Grandeurs thermodynamique de l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF)	182
Fig III.72. Spectre ATR du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (RN).....	183
Fig III.73. Spectre DRX du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (RN).....	184
Fig III.74. Analyse ATG du sol (SF) après adsorption du colorant (RN).....	185
Fig III.75. Images MEB après adsorption du colorant (RN).....	187

Sommaire

Introduction générale	2
Chapitre I : Synthèse bibliographique	6
I.1 Généralités sur le sol	6
I.1.1. Caractéristiques des sols et phénomènes d'adsorption.....	8
I.1.1.1. Les principaux constituants du sol	8
I.1.1.2. Propriétés physico- chimiques d'un sol.....	17
I.1.1.2.1. Structure du sol	20
I.1.1.2.2. Propriétés physico-chimiques	20
I.2. Les Colorants.....	25
I.2.1. Définition d'un colorant	25
I.2.2. Notions de base et classification des colorants	25
I.2.3. Impact des colorants sur l'homme et l'environnement	31
I.2.4. Les colorants étudiés	31
I.2.4.1. Le Rouge Congo (RC).....	31
I.2.4.2. Le colorant Bleu de Méthylène (BM)	32
I.2.4.3. Le colorant Rouge Neutre (RN).....	34
I.3. Phénomènes d'adsorption	35
I.3.1. Introduction	35
I.3.2. Facteurs affectant l'adsorption	36
I.3.3. Mécanisme d'adsorption	37
I.3.4. Cinétique d'adsorption	39
I.3.5. Isotherme d'adsorption.....	40
I.3.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	40
I.3.6. Etude thermodynamique de l'adsorption	45
I.6. Sol d'étude	54
Chapitre II : Matériels et Méthodes	69
II.1. Analyse physico-chimique du sol	69
II.1.1. Analyse physique.....	69
II.1.1.1. Granulométrie.....	69
II.1.1.2. Densité apparente.....	71
II.1.2. Analyse chimique	72
II.1.2.1. Acidité du sol	72
II.1.2.2. Conductivité électrique du sol	73
II.1.2.4. Dosage du carbone et matière organique	76
II.1.2.5. Dosage de l'azote total	76

II.1.2.6. La capacité d'échange cationique et les bases échangeables.....	78
II.1.2.7. Dosage du phosphore assimilable dans le sol.....	79
II.1.2.8. Détermination de l'humidité dans le sol par gravimétrie.....	80
II.2. Analyse Minéralogique du sol.....	80
II.2.1. Mesure texturale par la méthode BET.....	80
II.2.2. Analyse par Fluorescence X (FRX).....	82
II.2.3. Analyse Infrarouge.....	83
II.2.4. Analyse par Diffraction des Rayon X sur poudre (DRX).....	85
II.2.5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	87
II.2.6. Analyse Thermogravimétrie (ATG).....	88
II.2.7. Analyse Spectrophotométrie UV/VIS.....	89
II.3. Tests d'adsorption.....	91
II.3.1. Effets des paramètres opératoires.....	91
II.3.2. Effet de la force ionique.....	93
II.3.3. Effet de la matière organique.....	93
II.3.4. Test de désorption.....	94
III.4. Analyse statistique.....	95
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	99
III.1. Introduction.....	99
III.2. Caractérisation du sol de Fesdis.....	99
III.2.1. Analyse granulométrique et propriétés physicochimiques.....	99
III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	103
III.2.3. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX).....	105
III.2.4. Analyse par fluorescence X (FRX).....	106
III.2.5. Analyse thermogravimétrie (ATG).....	108
III.2.6. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB).....	110
III.3. ADSORPTION DES COLORANTS SUR LE SOL DE FESDIS.....	112
III.3.1. Adsorption du colorant Rouge Congo.....	112
III.3.1.1. Effet des paramètres opératoires.....	113
III.3.1.2. Etude Thermodynamique.....	122
III.3.1.3. Analyse de la cinétique d'adsorption.....	124
III.3.1.4. Analyse de l'isotherme d'adsorption.....	128
III.3.1.5. Analyse du sol (SF) après adsorption par le colorant (RC).....	133
III.3.2. Adsorption du colorant bleu de Méthylène.....	139
III.3.2.1. Effet des paramètres opératoires.....	139
III.3.2.2. Analyse de la Cinétique d'adsorption.....	147

III.3.2.3. Analyse de l'isotherme d'adsorption	151
III.3.2.4. Etude thermodynamique	156
III.3.2.5. Analyse du sol (SF) après adsorption du colorant (BM).....	157
III.3.3. Adsorption du colorant Rouge Neutre	162
III.3.3.1. Effet des paramètres opératoires.....	162
III.3.3.2. Analyse de la Cinétique d'adsorption	172
III.3.3.3. Analyse de l'isotherme d'adsorption	176
III.3.3.4. Etude thermodynamique	181
III.3.3.5. Analyse du sol (SF) après adsorption du colorant (RN)	183
III.4. Conclusion	188
Conclusion générale.....	198
Références bibliographiques.....	200

Introduction Générale

Introduction générale

La croissance démographique et le développement socio-économique (industriel et agricole, ...) ont eu pour conséquence la diminution des réserves en eau, en particulier dans les régions semi arides et arides. Un très grand nombre de pays a atteint la limite de fournir de l'eau à différents usages (FAO, 2007).

Dans les pays du sud de la méditerranée, notamment les pays d'Afrique du nord connus pour leur climat aride à semi-aride seront marqués par la pénurie d'eau. La totalité de ces pays tombent au-dessous du niveau de 500m³ par an et par personne (Mohamed F. Hamoda, 2004)

Quelques pays ont eu recours au dessalement de l'eau de mer, mais généralement ce procédé n'est destiné qu'à l'usage domestique, en raison du coût élevé associé à cette technologie. Pour cela, certains pays ont fait appel à d'autres ressources non conventionnelles pour satisfaire la demande en eau surtout pour les usages industriels et agricoles. Pour cette raison les eaux usées sont réutilisées à des fins agricoles notamment dans l'irrigation qui constitue le secteur le plus important (M. Qadir et al., 2007).

A présent, les eaux usées à l'état brut (non traitées) sont utilisées dans l'irrigation de 10% des récoltes dans le monde selon une première étude mondiale. Ces eaux contiennent un très grand nombre d'éléments nutritifs, tel que l'azote, le potassium et le phosphore, ces éléments permettent de diminuer les frais de fertilisation des sols (C. A. Scott et al., 2004).

Si ces eaux constituent une valeur hydrique et un apport important en fertilisants, elles peuvent aussi être une source de pollution. Leur contenu en polluants organiques toxiques, tels que les colorants peuvent présenter un risque pour l'environnement et la santé humaine.

L'Algérie est l'un des pays qui utilise les eaux usées traitée et non traitées dans l'irrigation des terres agricoles par manque de réserve d'eau. Batna, une des grandes villes en Algérie, est un pôle industriel important qui réutilise les eaux pratiquement usées dans l'irrigation de ces terres agricoles.

Le travail envisagé dans cette thèse de doctorat est l'étude de la pollution du sol de la région de Fesdis (Batna) irrigué par les eaux usées d'Oued el Gourzi. L'étude concerne la rétention de polluants organiques (les colorants) au niveau du périmètre irrigué de Fesdis.

L'objectif principal de ce travail de recherche est l'étude de l'adsorption de trois colorants sur le sol de Fesdis : un colorant anionique (le Rouge Congo), deux colorants cationiques (le Bleu de Méthylène et le Rouge Neutre).

Pour atteindre cet objectif, un échantillonnage du sol du périmètre irrigué de Fesdis (Oued el Gourzi) a été établi sur l'horizon A (0-30cm). Puis une caractérisation physico-chimique et minéralogique du sol d'étude a été effectuée. Cette caractérisation concerne l'analyse granulométrique, les propriétés physicochimiques (densité apparente, surface spécifique, ...), caractérisation par spectroscopie infrarouge, caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), caractérisation par fluorescence X (FRX), pH de charge nulle (PCN), analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse par microscope électronique à balayage (MEB).

Les tests d'adsorption des trois colorants sur le sol de Fesdis visent l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'adsorption tels que la dose du sol, le pH de la solution, la concentration initiale en colorant, la température, la force ionique et l'effet de la présence de la matière organique. Puis l'analyse des résultats expérimentaux de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption par différents modèles de la littérature ainsi qu'une étude thermodynamique.

Le manuscrit comporte :

Une introduction générale portant sur le thème étudié, trois chapitres et une conclusion.

Le chapitre I, intitulé Synthèse bibliographique, regroupe des généralités sur le sol, caractéristiques d'un sol, propriétés physico-chimiques d'un sol, puis des généralités sur les différents types de colorants existants et les colorants étudiés dans ce travail, puis des notions sur le phénomène d'adsorption, les modèles de cinétique et d'isotherme d'adsorption et une revue bibliographique synthétisant des travaux antérieurs concernant l'adsorption des colorants sur des sols nationales et internationales.

Le chapitre II présente le matériel et les méthodes utilisées dans la partie expérimentale pour l'analyse minéralogique et physico-chimique du sol étudié ainsi que les tests d'adsorption.

Le chapitre III présente tous les résultats obtenus concernant la caractérisation minéralogique et physico-chimique du sol d'étude ainsi que les résultats de l'adsorption des trois colorants étudiés sur ce sol et leurs discussions.

Enfin une conclusion générale clôture le manuscrit et des perspectives.

Références bibliographiques

- FAO. (2007). *Agriculture et rareté de l'eau: une approche programmatique pour l'efficacité de l'utilisation de l'eau et la productivité agricole*. Rome: COAG/2007/7
- Hamoda, Mohamed F. (2004). Water strategies and potential of water reuse in the south Mediterranean countries. *Desalination*, 165, 31-41.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.004>
- Qadir, M., Sharma, B. R., Bruggeman, A., Choukr-Allah, R., & Karajeh, F. (2007). Non-conventional water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *Agricultural Water Management*, 87(1), 2-22.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.agwat.2006.03.018>
- Scott, C. A., Faruqui, N. I., & Raschid-Sally, L. (2004). *Wastewater use in irrigated agriculture: confronting the livelihood and environmental realities*. CABI Publishing.
<https://doi.org/10.1079/9780851998237.0000>

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Généralités sur le sol

Le sol est défini comme : « Un corps naturel composé de solides (minéraux et matière organique), de liquides et de gaz qui se produisent à sa surface (Jon E. Schoonover & Jackie F. Crim, 2015).

Le sol est considéré comme la terre fine qui couvre les surfaces terrestres à la suite de l'altération sur place des matériaux rocheux ou l'accumulation de matière minérale transportée par l'eau, le vent ou la glace. La particularité du sol est que à cette matière minérale altérée est ajoutée à une matière organique. Cette dernière peut être à la fois vivante et/ou morte. La matière organique à divers stades de décomposition est appelée humus. Ce mélange de minéraux et de matière organique donne aux sols des caractéristiques distinctives (Stephen Nortcliff et al., 2011).

La section verticale du sol montre la présence de couches horizontales distinctes est connue sous le nom du profil du sol ("Tabular Information," 2008). Le terme horizon fait référence aux couches individuelles ou distinctes au sein du profil du sol. La plupart des sols sont composés de plusieurs horizons (voir figure I .1).

La désignation des limites d'horizon vient également à partir de mesures de la couleur, de la texture et de la structure du sol. La couche la plus élevée, l'horizon **O**, se compose principalement de matière organique. Cependant, dans certains milieux comme une prairie ou champ cultivée, il se peut qu'il n'y ait pas d'horizon O. L'horizon **A** est un horizon minéral formé à la surface du sol ou juste en dessous « communément appelé, sol de surface » la matière organique contribue aussi à cet horizon. L'horizon **E** est un horizon minéral dans les sols forestiers qui se distingue par son manque d'argile, de fer (Fe) ou d'aluminium (Al). L'argile, Fe et / ou Al sont éliminés de cet horizon par lessivage, ce qui provoque sa couleur claire par rapport aux horizons adjacents. L'horizon E est composé de concentrations de quartz, de silice ou d'autres minéraux moins sensibles à la lixiviation.

L'horizon **B**, connu sous le nom de « zone d'accumulation », se produit en dessous des horizons O, A et / ou E. L'horizon B reçoit des dépôts de matériaux tels que l'argile, les oxydes de Fe et d'Al, l'humus, les carbonates, le gypse et les silicates lessivés des horizons superposés. La présence de Fe et d'oxyde d'Al donnent souvent à l'horizon B une couleur plus rouge que les horizons adjacents.

L'horizon **C**, est la couche du sol qui voit peu d'influence d'altération, composé en partie de matériau parent.

Sous l'horizon **C**, vient l'horizon **R**, ou substrat rocheux. En fonction de la situation géographique, les conditions environnementales et la position du paysage, le substrat rocheux peut être trouvé à plus de 100 pieds de profondeur ou simplement à quelques centimètres de la surface du sol (Jon E. Schoonover & Jackie F. Crim, 2015).

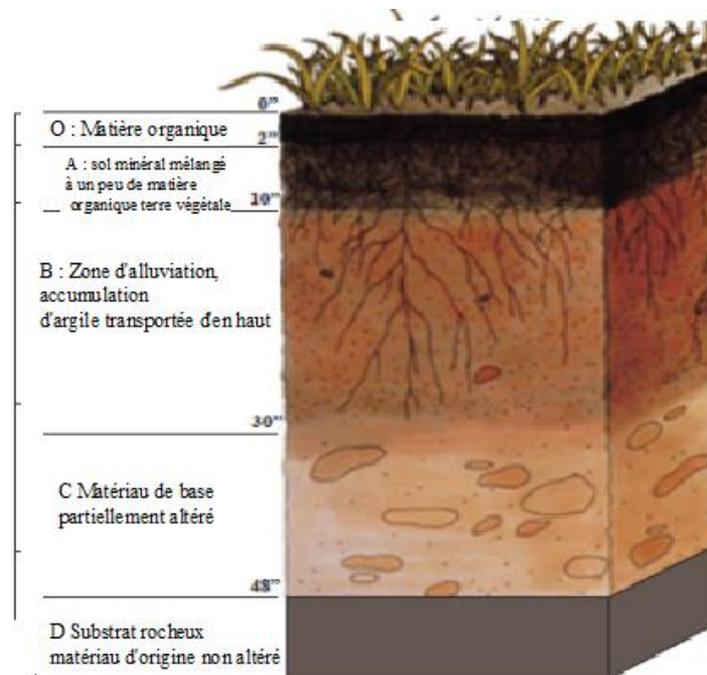


Figure I-1 : Horizons identifiés dans un profil de sol typique. (Jon E. Schoonover & Jackie F. Crim, 2015)

I.1.1. Caractéristiques des sols et phénomènes d'adsorption

I.1.1.1. Les principaux constituants du sol

Le sol est une matrice très hétérogène, constitué de matériaux inorganiques et organiques. Dans le sol, on trouve des constituants minéraux qui résultent de la fragmentation et de l'altération de la roche mère. Deux mécanismes de transformation de la roche entrent en jeu : un processus physique (fragmentation, désagrégation) qui sépare les minéraux primaires des roches (exemple: quartz, feldspath, micas) et produit des fragments de même composition chimique que la roche d'origine et un processus chimique (altération chimique principalement hydrolyse et Néofomation) qui transforme les minéraux primaires comme le quartz, les feldspaths, les micas, ... en minéraux secondaires (argiles, oxyhydroxydes, ...) (Peter McKendry, 2019)

A. Les argiles

Du point de vue minéralogique, un « minéral argileux » est un «alumino-phyllosilicate hydraté» (Darrell G. Schulze, 2002). La structure typique d'une argile naturelle est donnée à la figure I.2.

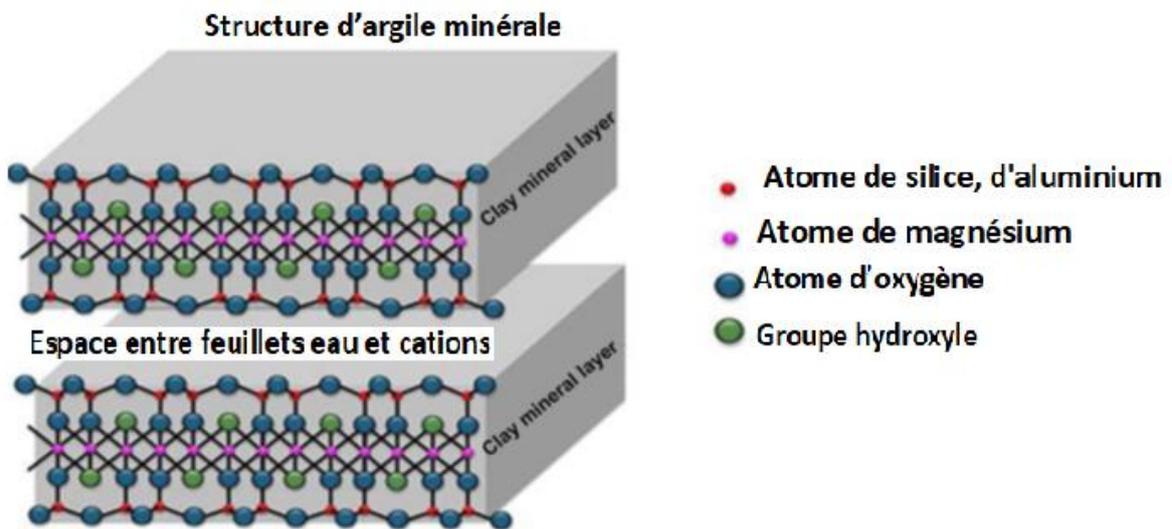


Figure I-2 : Structure Typique de l'argile naturelle (Kennedy Kalebaila et al., 2018)

La plupart des minéraux argileux sont constitués de plusieurs feuillets agencés selon deux structures principales : une tétraédrique constituée d'un silicium associé à 4 atomes d'oxygène (SiO_4) et une autre octaédrique (voir figure I.3). Les phyllosilicates sont aussi nommés plus simplement silicates lamellaires (Loïc Pluart et al., 2004)(Le Pluart. La structure des phyllosilicates est basée sur une armature d'ions O^{2-} et OH^- (Simonne; Hénin Stéphane Caillère, ; Rautureau Michel,, 1982). Ces anions occupent les sommets des structures octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans leurs cavités viennent se loger des cations tel que (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). On peut distinguer différentes familles d'argile (kaolinite, illite, vermiculite, chlorite et smectite ou montmorillonite) au niveau desquelles diverses substitutions isomorphiques peuvent s'opérer, Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs (cations métalliques) entre les feuillets en zone dite interfoliaire (E. Eslinger & D. Pevear, 1988)

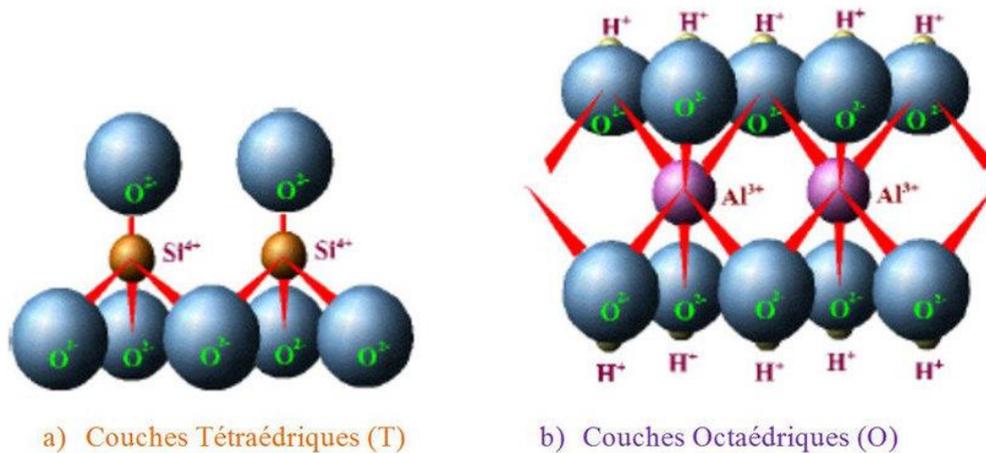


Figure I-3 : Couches tétraédriques et octaédriques des argiles (Joanna Eid, 2016).

La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents : c'est ce qui est appelé l'adsorption, en absence de formation de précipité à l'interface liquide-solide. On admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile (Q. Zhou et al., 2011) (voir figure I.4). Par ailleurs les bords des cristallites possèdent des charges localisées qui dépendent du pH (Grunberger Daniel, 1995) elle est négative en milieu basique et positive en milieu acide.

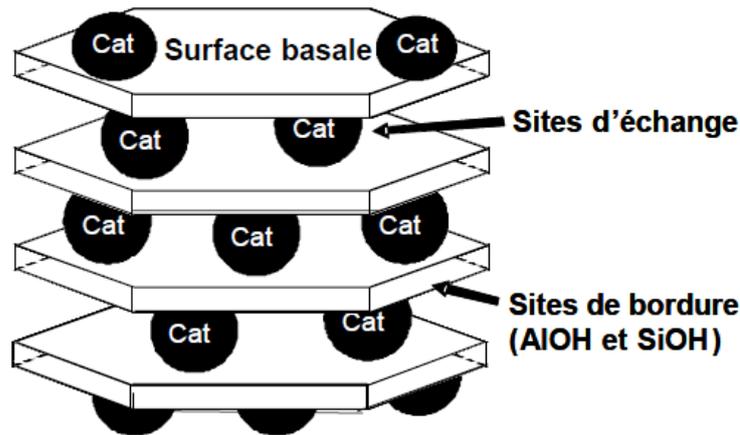


Figure I-4 : Sites d'adsorption présents dans les minéraux argileux (Emmanuel Tertre, 2005).

Les sites en bordure de feuillet sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution.

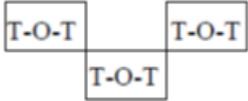
Une classification des minéraux argileux est donnée au tableau I.1.

Les minéraux argileux, avec leur granulométrie très fine et leur structure en feuillet, possèdent de très grandes surfaces spécifiques allant jusqu'à $800\text{m}^2/\text{g}$ (E. Eslinger & D. Pevear, 1988).

L'adsorption des cations et des anions sur les argiles est souvent interprétée par deux phénomènes :

- Une réaction peut se produire entre les cations du colorant et les sites négatifs se trouvant sur les surfaces basales (Zhihong Zhou & William D. Gunter, 1992). Les groupements silanols et aluminols peuvent s'ioniser en fonction du pH et faire des réactions avec les cations ou les anions des colorants (Etelka Tombácz et al., 2004).
- Adsorption spécifique en bordure des feuillets ou encore nommée complexation de surface qui dépend fortement du pH.

Tableau I.1 : Classification des minéraux argileux. (K. Jasmund & Gerhard Lagaly, 1993).

Groupes de Minéraux argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdre O = couche de octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	T-O-T T-OT 
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite (écume de mer) Attapulgitite	Minéraux en latte 

B. Les hydroxydes et oxydes

Les oxyhydroxydes les plus courants dans les sédiments et les sols, sont la birnessite, la vernadite (MnO₂) et la todorokite (Brian J. Alloway, 1995; J. W. Tonkin et al., 2004). Dans ces composés le manganèse est majoritairement sous forme IV⁺ et dans une moindre mesure III⁺ et II⁺.

Les oxydes hydroxydes de fer se trouvent dans la nature au niveau des sols et des roches (D. Buss, 1992). Parmi les oxy-hydroxydes de fer, la goethite de couleur (marron-jaune) est rencontrée dans pratiquement tous les sols.

Les hydroxydes d'aluminium sont le résultat d'altération communs des minéraux alumino-silicatés des roches. Les oxydes et hydroxydes peuvent développer une charge positive ou négative selon le pH de la solution du sol.

Les surfaces d'oxyde s'hydratent et il en résulte la formation de sites OH^- de surface avec lesquels différentes réactions sont possibles (adsorption de cations). Ils sont connus pour être de bon adsorbants pour les anions et oxyanions et ce d'autant plus que le sol est acide (Sposito Garrison, 1989).

Les oxydes et les hydroxydes hydrates de fer et d'alumine se comportent comme des colloïdes électropositifs. Ils peuvent échanger des ions OH^- contre des anions de colorant (N. S. Bolan et al., 1985; Philippe Duchaufour, 1995) ont montré que l'adsorption est meilleure sur la géothite que sur l'hématite et l'expliquent par une meilleure accessibilité des groupements OH^- sur les faces de la géothite.

Plusieurs travaux ont montré que les hydroxydes peuvent être utilisés pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, en raison de leur forte capacité d'échange anionique (N. K. Lazaridis & D. D. Asouhidou, 2003).

En générale en solution aqueuse, les carbonates développent des charges négatives qui peuvent faire des réactions avec des cations, mais selon leur spéciation en fonction du pH de la solution, ces carbonates peuvent réagir avec les cations et les anions de la solution.

C. Les éléments traces métalliques

Ils proviennent de la dégradation de la roche-mère et de la minéralisation de la matière organique. Les principaux oligo-éléments sont le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre, le molybdène, et le bore. Ils sont présents dans le sol sous plusieurs formes (« *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*, 2009).

- inclus dans la roche mère ou dans les grosses molécules de matière organique ;
- mobilisés dans les oxydes, hydroxydes et sulfures ;
- adsorbés sur le complexe argilo-humique ;
- ils sont soit libres dans la solution du sol, soit sous forme chélatée.

D. Les sulfures

Les sulfures métalliques se situent dans la zone anoxique des sols et des sédiments, et sont composés essentiellement par la pyrite et la marcasite (FeS_2). La formation de ces sulfures de fer passe tout d'abord par la formation de mono-sulfures de fer, principalement de la mackinawite et de la greigite, qui se transforment ensuite en pyrite et en marcasite. Cependant, si le milieu n'est pas assez riche en HS_2 et en HS^- , ces mono-sulfures peuvent rester dans le milieu pendant une longue durée. Généralement c'est la rhodochrosite (MnCO_3) qui contrôle la solubilité du manganèse (Robert A. Berner, 1981).

E. Les carbonates

Les carbonates constituent un groupe de minéraux regroupant 130 espèces, Le terme carbonate fait référence le plus souvent à la calcite (CaCO_3) et à la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). En milieu suboxique, on trouve aussi de la sidérite (FeCO_3) et de la rhodochrosite (MnCO_3) (Robert A. Berner, 1981).

Généralement les carbonates ont une charge négative, néanmoins en dessous de pH 8.5, la calcite a une charge surfacique positive qui permet l'adsorption des anions (Van Proosdij E.M. T & Reddy K. J., 1997).

Dans les sols, les carbonates influent sur le pH, c'est-à-dire agissent sur les processus d'adsorption/désorption.

F. La matière organique (MO)

Le sol est constitué de résidus végétaux et animaux à divers stades de décomposition. La MO peut être à l'état libre ou plus ou moins associée aux particules minérales, formant des agrégats organo-minéraux.

La matière organique (MO) peut être divisée en deux classes : Les substances humiques et non humiques. Les substances non humiques sont formées par des composés qui n'ont pas, ou partiellement, été dégradés depuis leur synthèse par les organismes vivants ; on cite les acides aminés, les lignines, les carbohydrates (Brian J. Alloway, 1995).

L'humus du sol est une MO entièrement décomposée et stable. C'est le composant le plus réactif et important de la matière organique du sol. Il est formé de trois catégories (de macromolécules) selon leur solubilité : les humines, insolubles en milieu alcalin et acide ; les

acides humiques (AH), solubles en milieu alcalin, et les acides fulviques (AF), solubles à la fois en milieu acide et alcalin.

Les acides humiques (AH), les acides fulviques (AF), et les humines ont une structure macromoléculaire complexe (voir figure I.5), et une masse moléculaire très grande. Ils contiennent de nombreux groupes fonctionnels, majoritairement des groupes oxygénés : carboxyles, alcools, carbonyles, mais aussi des groupes azotés (amines) et soufrés (sulfate, acide sulfonique) (Claire Chenu & Ary Bruand, 1997).

La matière organique peut influencer sur le comportement des polluants en modifiant les propriétés de sorption des minéraux (formation de colloïdes).

La quantité en matière organique a un grand effet tant sur les transformations du sol que sur sa qualité. Un sol qui contient un taux élevé de MO a une couleur foncée par rapport à un sol pauvre en MO. La matière organique permet une forte infiltration d'eau dans le sol. Elle protège le sol contre les agressions des gouttes de pluie et agit également comme une couche isolante pour la surface du sol. Sans matière organique, le sol minéral nu est beaucoup plus sensible aux processus d'érosion accélérée.

De plus, la matière organique agit comme un liant pour les minéraux et les contaminants, et donc aide à réduire la contamination des plans d'eau. La matière organique peut être stockée dans le sol pendant de longues périodes de temps (William H. Schlesinger & Jeffrey A. Andrews, 2000). Habituellement la MO possède des charges négatives avec lesquelles il y a une interaction avec les cations qui se trouvent en solution.

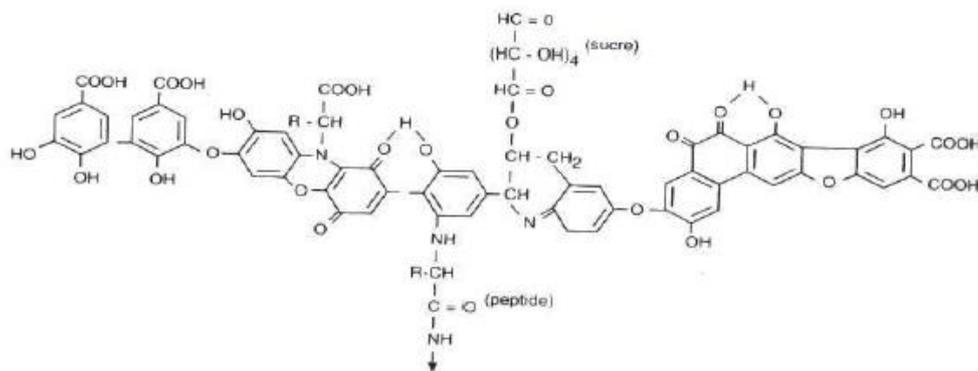


Figure I-5 : Structure des substances humiques (Claire Chenu & Ary Bruand, 1997).

G. Le complexe argilo-humique

Les colloïdes argileux et celles de l'humus ne peuvent pas s'associer ensemble car tous les deux sont chargés négativement. Cependant ils peuvent s'associer en un complexe appelé complexe argilo-humique et cela grâce à des cations médiateurs (Ca^{2+} en sols calcaires, Fe^{2+} en sols bruns).

Le complexe argilo-humique, chargé négativement à sa surface, a la faculté de fixer à des cations dérivant de la solution du sol : c'est le pouvoir adsorbant (voir figure I.6). Un équilibre s'installe entre les ions adsorbés et les ions libres de la solution du sol.

Ces cations sont temporairement fixés, ils peuvent être échangés, par le phénomène de désorption avec la solution. A chaque moment se désorbent autant d'ions qu'il ne s'en adsorbe (« *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*, 2009).

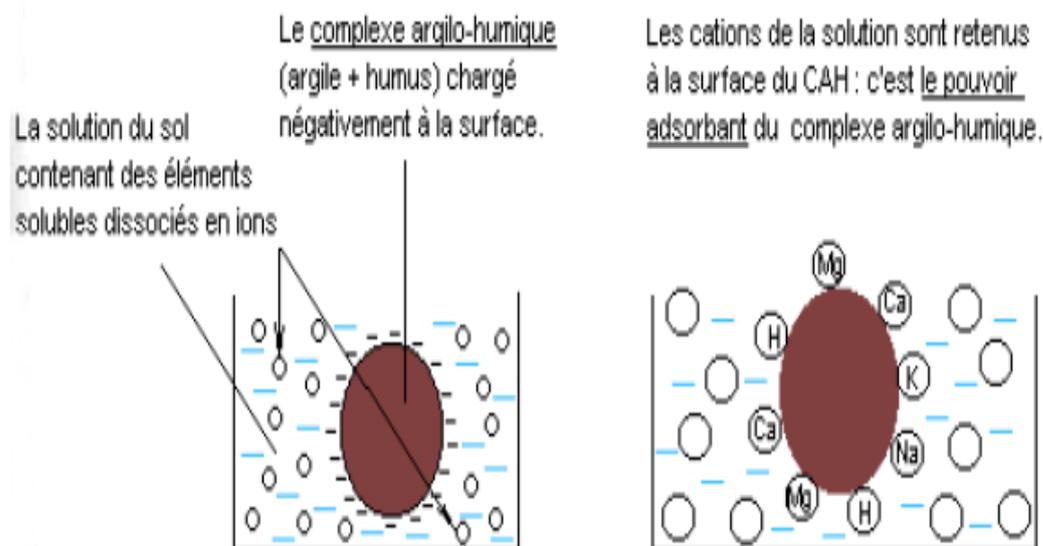


Figure I-6 : Adsorption des ions sur le complexe argilo-humique (Dominique Soltner, 2017).

Les premières études sur la distribution de charges et le potentiel de l'interface solide/liquide ont été menées par (M. Gouy, 1910) et (David Leonard Chapman, 1913). Ce modèle a été amélioré par (Otto Stern, 1924) et (David C. Grahame, 1947). Ils ont introduit le concept d'adsorption des ions à la surface des particules. L'épaisseur de la couche électrique est gérée principalement par la concentration en électrolyte de la solution et par la valence des ions présents. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche sera comprimée (Paul F. Luckham & Sylvia Rossi, 1999).

La structure polycouche de l'interface solution-argile ou solution-MO est une représentation de synthèse de la double couche électronique. On remarque sur la même figure (Figure I-6) que la présence des charges négatives à la surface d'une particule argileuse (solide) affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et la solution. Il en résulte une augmentation de la concentration en contre-ions près de la surface ainsi que l'apparition d'une double couche électrique autour de chaque particule.

La couche de liquide qui entoure la particule peut être composée de deux couches (voir figure I.7) : La première couche correspond à la région la plus proche de la surface du solide et comporte des ions solidement liés à cette dernière appelée aussi couche compacte. Cette couche de cations immobiles liés à la surface est appelée couche de Stern. Et la seconde est plus mobile et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires (couche diffuse) (P. F. Low et al., 1992). La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan externe de Helmholtz.

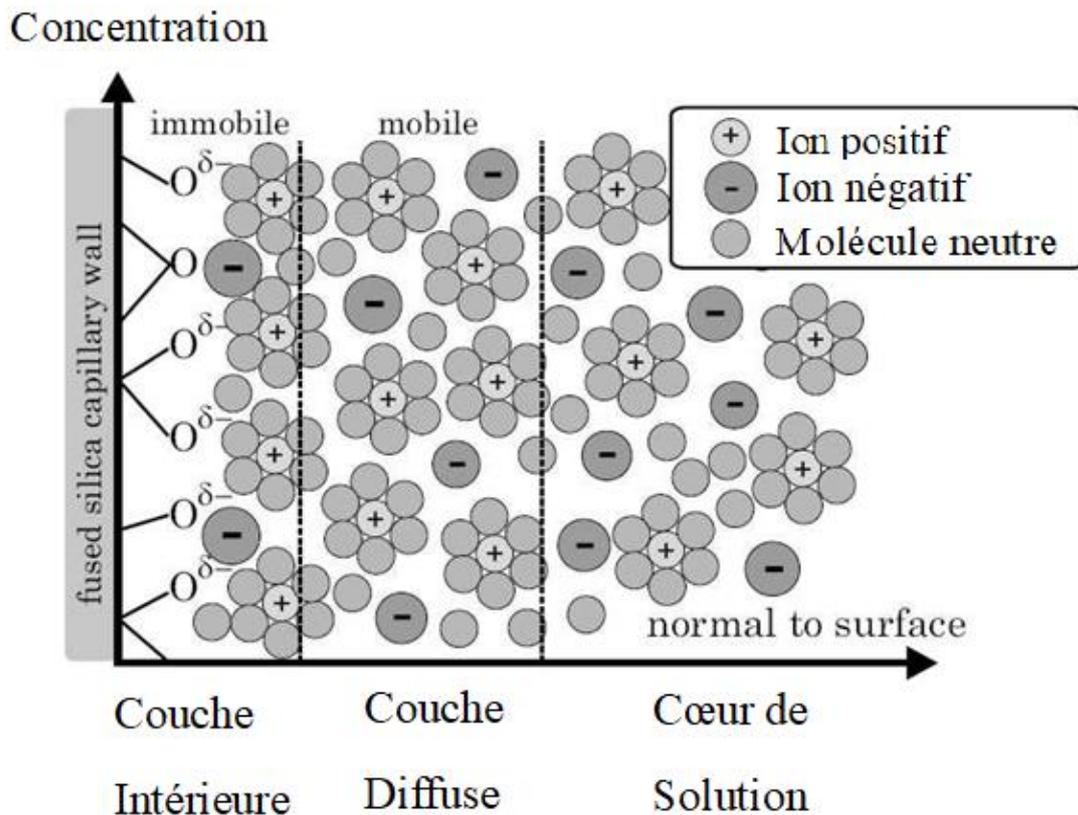


Figure I-7 : Représentation du modèle de double couche électrique : modèle Gouy-Chapman-Stern (Rémy Fulcrand, 2009).

H. Le phosphore dans le sol

Le phosphore se trouve dans le sol sous plusieurs états (« *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*, 2009):

- le phosphore insoluble combiné dans des composés minéraux ;
- le phosphore peu soluble fixé entre les feuillets d'argile ;
- le phosphore combiné à la fraction organique : la minéralisation de la matière organique libère du phosphore ;
- le phosphore adsorbé : il est retenu soit par les charges positives des colloïdes minéraux et organiques, soit par les colloïdes électropositifs comme les hydroxydes de fer ou d'aluminium ;
- les ions phosphates libres dans la solution du sol sous forme HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- : leur présence dépend du pH. Ils peuvent aussi être responsables de l'adsorption de cations.

Tous ces constituants ont la capacité, plus ou moins grande, de s'associer avec des cations ou des anions de colorants. Le comportement des colorants dans les sols pollués va donc dépendre de la proportion de ces phases mais également de divers paramètres physico-chimiques.

I.1.1.2. Propriétés physico- chimiques d'un sol

Souvent la qualité du sol dépend des propriétés physico-chimiques de ce dernier. Ces propriétés comprennent :

I.1.1.2.1. Texture du sol

La texture du sol est déterminée par la quantité de sable, de limon et d'argile dans un échantillon de sol en quelque sorte c'est l'étude granulométrique du sol. Selon le département du système agricole des États-Unis (USDA : United States Department of Agriculture) (Steven Vanek et Steven Fonte, 2020), les argiles ont un diamètre $<0,002$ mm, le limon entre 0,002 et 0,05 mm et le sable de 0,05 à 2,0 mm. Les pourcentages de sable, de limon et d'argile classent le sol en différentes classes texturales. Les pourcentages granulométriques peuvent être comparés au triangle de texture du sol USDA données à la (Figure I.8).

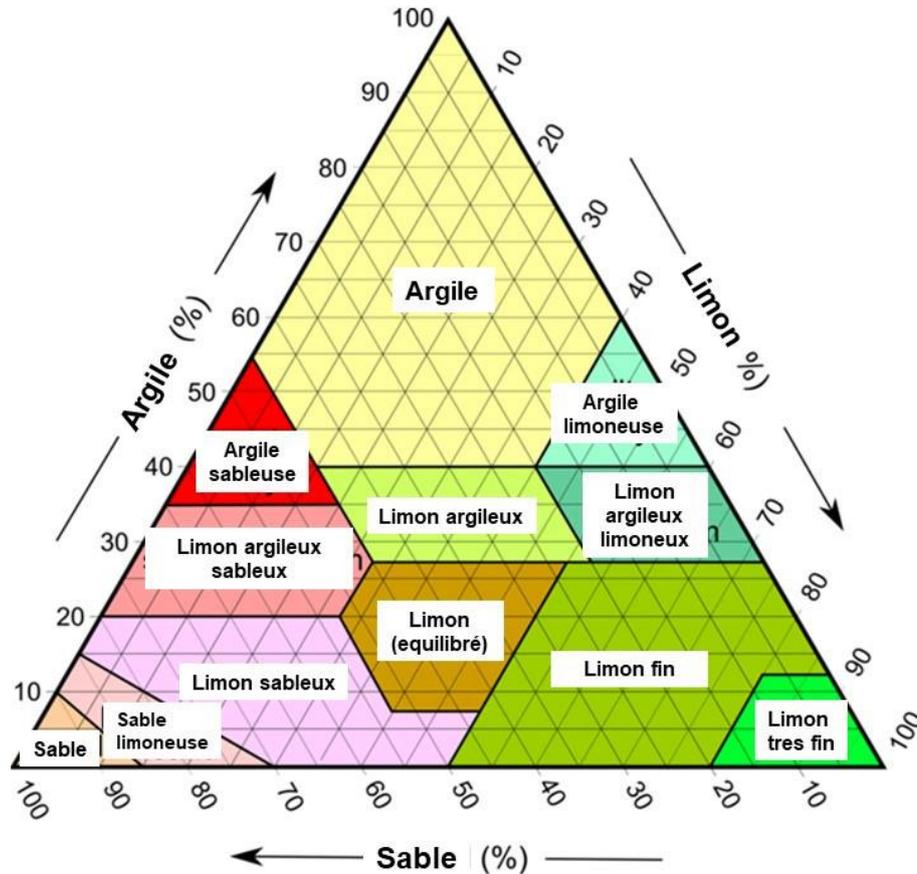


Figure I-8 : Triangle textural du sol USDA (Steven Vanek et Steven Fonte, 2020).

La répartition granulométrique de la texture du sol est donnée au tableau I.2.

Les sables grossiers et fins :

Les sables sont des composants du sol provenant de la dissociation de la roche-mère. Ce sont les plus gros constituants de la terre fine. Les sables grossiers ont une taille comprise entre 0,2 mm et 2 mm, par contre les sables fins ont une taille comprise entre 0,05 mm et 0,2 mm.

Les limons grossiers et fins :

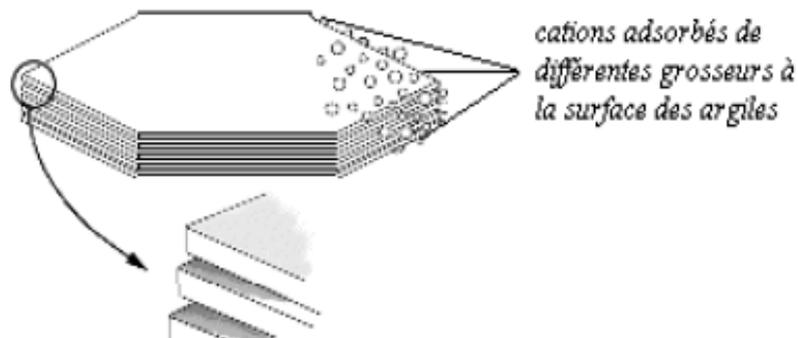
Les limons sont des composants du sol provenant de la dissociation de la roche-mère. On observe les limons grossiers avec une taille comprise entre 0,02 mm et 0,05 mm, les limons fins de taille comprise entre 0,002 mm et 0,02 mm.

Tableau I-2 : Répartition granulométrique de la texture du sol (« *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*, 2009).

Terre fine					Éléments grossiers	
< 2 μ	2 μ -20 μ	20 μ -50 μ	50 μ -200 μ	200 μ -2mm	2mm-2cm	> 2cm
argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	graviers	Cailloux

Les argiles :

Les argiles sont des composants du sol provenant de la dégradation de minéraux silicatés de la roche-mère, ce sont toutes les particules de diamètre inférieur à 2 μm : des particules de quartz, de micas et de calcaire. Ce sont des cristaux de forme hexagonale (voir figure I.9), constitués de feuillets. Les argiles renferment plusieurs types selon l'agencement des feuillets et la distance qui les sépare. Les colloïdes argileux sont chargés négativement à leur surface ce qui leur attribue un pouvoir adsorbant des cations (« *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*, 2009).

**Figure I-9** : Forme hexagonale de l'argile (Dominique Soltner, 2017).

I.1.1.2.2. Structure du sol

La structure du sol est la façon dont les particules solides (sable, limon, argile et matière organique) sont disposées en agrégats. C'est l'architecture intime du sol qui lui attribue une certaine porosité donc une conductivité pour l'eau et l'air. Les formes principales de la structure du sol sont granuleuse, lamellaire, en blocs, prismatique et colonnaire.

I.1.1.2.3. Propriétés physico-chimiques

1°. La densité apparente

La densité apparente est la masse du sol par rapport à un volume connu de ce dernier. Elle est liée à la texture du sol et à sa porosité. Les sols possédant une grande porosité ont une petite densité apparente (Richard L.; Daddow & Gordon.; Warrington, 1983) .

D'après la taille des vides on distingue deux sortes de porosité, la macroporosité et la microporosité. Pour la macroporosité le diamètre du vide dépasse $6\mu\text{m}$, c'est une porosité structurale. On peut la définir comme le vide inter-agrégat tandis que la microporosité est définie comme le vide intra-agrégat (W. Daniels & Kathryn Haering, 2015).

2°. La capacité de rétention d'eau du sol

La capacité de rétention d'eau d'un sol dépend de sa texture de sa structure et de la matière organique renfermé dans ce sol ainsi que la disposition des pores. Les sables retiennent peu d'eau parce que leurs grands espaces de pores permettent à l'eau de s'écouler librement.

L'eau dans le sol se trouve sous trois états :

- l'eau de gravité, elle occupe la macroporosité du sol, elle s'écoule rapidement, puis de plus en plus lentement, elle quitte les espaces vides qui se remplissent d'air. Lorsque l'eau ne s'écoule plus, la terre atteint son taux d'humidité ;
- l'eau utilisable par la plante, partie retenue de l'eau par le sol ;
- l'eau inutilisable par la plante : eau formant autour des solides des films très minces et retenue énergiquement par la terre. Elle occupe la microporosité, c'est la fraction réserve d'eau pour la plante (« *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*, 2009).

Les argiles adsorbent une quantité d'eau relativement importante car elles ont des petits espaces poreux et contiennent une quantité importante de matière organique (MO). (W. Daniels & Kathryn Haering, 2015).

3°. Capacité d'échange Cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est l'aptitude d'un sol à échanger des cations comme le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le potassium (K^+), le sodium (Na^+), l'ammonium (NH_4^+), l'aluminium (Al^{3+}) et l'hydrogène (H^+). La capacité d'échange cationique (CEC) est aussi la somme totale des cations échangeables qu'un sol peut adsorber.

Tous les sols renferment des minéraux argileux et matière organique qui possèdent généralement des charges de surface électriques négatives. Ces charges négatives attirent les cations chargés positivement et évitent leur lessivage (N. Brady & Raymond Weil, 1996).

Les ions chargés positivement sur ce qui est connu sous le nom de complexe d'échange cationique sont retenus dans un «nuage diffus» à l'intérieur des films d'eau qui sont également fortement attirés par les surfaces de sol chargées. Les cations qui sont attachés aux sols peuvent ainsi être échangés, par d'autres cations dans la solution du sol. Par exemple, Ca^{2+} peut être échangé contre Al^{3+} et / ou K^+ , et vice versa.

Plus la CEC d'un sol est élevée, plus il peut retenir des cations. Il existe une relation directe entre l'abondance d'un cation donné en solution et la quantité de ce cation qui est retenu par le sol. Par exemple, si le cation prédominant dans la solution d'un sol est Al^{3+} , Al^{3+} sera également le cation échangeable prédominant. La CEC d'un sol est exprimée en termes de moles de charge par masse de sol. Les capacités d'échange cationique (CEC) de quelques argiles sont données au tableau I.3.

Tableau I-3 : Capacité d'échange cationique (CEC) de quelques argiles (Simonne; Hénin Stéphane Caillère, ; Rautureau Michel, 1982).

Type d'argile	CEC (meq/100g)
Smectite	80-150
Vermiculite	120-200
Illite	10-40
Kaolinite	1-10
Chlorite	<10

4°. pH du sol

Le pH du sol définit l'acidité ou l'alcalinité relative de la solution du sol (voir tableau I.4), c'est la mesure de l'ion hydronium (H^+) dans la solution du sol. Par exemple, un sol avec un pH de 6 à 10 fois plus de H^+ actif par rapport au pH de 7.

Une valeur de pH de 7 est neutre. Les valeurs inférieures à 7 sont acides et celles supérieures à 7 sont alcalines ou basiques.

Les sols deviennent acides lorsque les cations basiques (comme le calcium, Ca^{2+}) retenus par les colloïdes du sol sont lessivés du sol et sont remplacés par des ions aluminium (Al^{3+}) qui s'hydrolysent ensuite pour former des solides d'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) et les ions H^+ en solution. Ce processus d'acidification à long terme est accéléré par la décomposition de la matière organique qui libère également des acides dans la solution du sol.

Le pH du sol varie selon la région, les sols acides se trouvent généralement dans les climats humides, alors que les sols basiques se trouvent généralement dans les zones possédant des précipitations limitées. Les sols peuvent devenir acides par l'altération des roches riches en silice, production d'acides à partir d'organismes et par la libération d'acides provenant de matières organiques en décomposition. Les sols alcalins sont le résultat de l'altération des roches telles que le calcaire qui contiennent de grandes quantités de carbonate de calcium, principalement dans les régions arides. Le PH du sol affecte la solubilité des nutriments. (J.P. Kimmins, 1997).

Le sol possède un pouvoir tampon qui s'oppose aux changements brutaux de pH. Si on augmente la concentration des ions H^+ (milieu acide) dans la solution, initialement le pH diminue puis remonte : une portion des ions H^+ vont se fixer sur le complexe argilo-humique. A l'inverse, si la concentration des ions H^+ diminue dans la solution du sol (milieu basique), des protons du complexe argilo-humique vont se désorber, le pH qui avait augmenté au début diminue (« *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*, 2009).

Tableau I-4 : Echelle du pH du sol (« *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*, 2009).

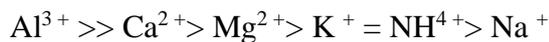
pH ≤ 5	5 < pH ≤ 6	6 < pH ≤ 6.6	6.6 < pH ≤ 7.4	7 < pH ≤ 7.8	pH > 7.8
Fortement acide	Franchement acide	Légèrement acide	Neutre	Légèrement alcalin	Alcalin ou basique

5°. Mobilité cationique dans les sols

Les surfaces négativement chargées de particules d'argile et de matière organique attirent fortement les cations. Cependant, la rétention et la libération de ces cations, qui affecte leur mobilité dans le sol, dépend de plusieurs facteurs. Deux de ces facteurs sont la force de rétention relative à chaque cation et sa masse molaire.

Pour un cation donné, la force de rétention relative par le sol est déterminée par la charge de l'ion et sa taille ou son diamètre. En général, l'ion possédant une charge positive grande a un petit diamètre ionique, il est plus maintenu (c'est-à-dire une force de rétention plus élevée) et donc difficile à le forcer à se déplacer dans le profil du sol. Par exemple, Al^{3+} a une charge positive de trois et un très petit diamètre ionique, il se déplace à travers le profil du sol très lentement, tandis que K^+ a une charge de un et un rayon ionique beaucoup plus élevé, de sorte qu'il se lessive beaucoup plus facilement.

Si les cations sont présents en quantités égales, la force générale d'adsorption qui retient les cations dans le sol est dans l'ordre suivant (W. Daniels & Kathryn Haering, 2015):



6°. Conductivité électrique (CE)

Beaucoup d'études ont dévoilé la forte corrélation entre la mesure de résistivité qui est l'inverse de la conductivité et différentes variables intrinsèques des sols. Pour certains auteurs (J. D. Rhoades et al., 1976) l'humidité, la salinité sont considérées comme les plus importantes sources d'influence, d'autres dévoilent de fortes liaisons avec la texture (M. Fukue et al., 1999), la structure (Zeyad S. Abu-Hassanein et al., 1996), la teneur en CaCO_3 (M. D. Zaidman et al., 1999).

7°. Surface spécifique et Porosité

La surface spécifique d'un adsorbant (dans notre cas le sol) est une surface par unité de masse exprimée en m^2/g .

Il faut distinguer entre la surface interne et la surface externe des argiles. La surface interne correspond à la surface des micropores par contre la surface externe correspond aux surfaces des macropores et des mésopores. Les surfaces internes, externes et totales de quelques argiles sont données au tableau I.5.

Tableau I-5 : Surfaces internes, externes et totales exprimées en m²/g de quelques argiles (Dominique Soltner, 2017)

Type d'argile	Surface interne	Surface externe	Surface totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	0	25	30

Il existe trois types de pores dans un sol comme illustré à la figure I.10: les micropores dont le diamètre des pores <30µm, les mésopores 30 et 75 µm et les macropores taille des pores > 75µm

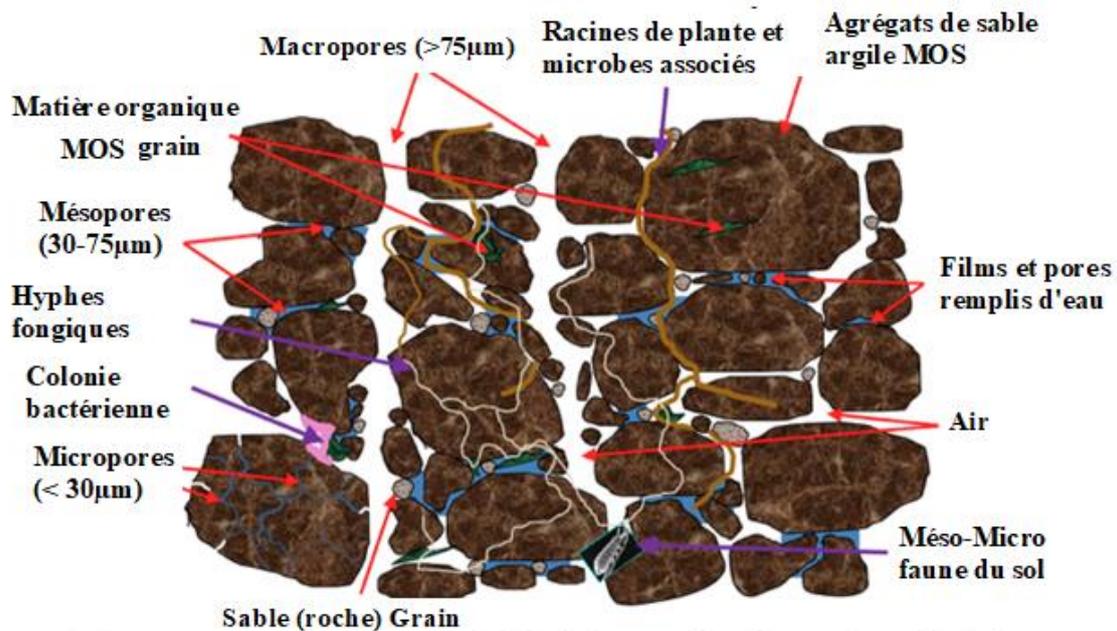


Figure I-10 : Différents pores existants dans un sol (Roy Brewer, 1964)

I.2. Les Colorants

I.2.1. Définition d'un colorant

Un colorant est par définition un produit très coloré qui interfère avec le milieu dans lequel il est introduit, la couleur peut être dissoute ou peut être dispersée. Un colorant possède fréquemment une très grande affinité sur la plupart des matériaux sur lesquels il est appliqué (Admasu Adamu, 2008).

Les colorants sont habituellement des substances organiques. On trouve des colorants naturels et d'autre synthétiques. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines industriels.

À l'heure actuelle, plus de 10 000 catégories différentes de colorants commerciaux sont accessibles sur le marché. Sept cents à mille millions tonnes de colorants et pigments sont synthétisés chaque année dans le monde. (K. C. Chen et al., 2003; I. A. W. Tan et al., 2007).

I.2.2. Notions de base et classification des colorants

Les colorants constituent une classe importante de polluants. Une molécule colorante est formée de deux groupements clés : les chromophores, responsables pour produire la couleur, et les auxochromes, qui aident les chromophores à être solubles dans l'eau et attribuent une affinité accrue aux fibres.

Les colorants ont une grande diversité et complexité structurelle et sont classés de plusieurs façons (Ivanov K, 1996). Les colorants sont également classés en fonction de leur charge de particules lors de la dissolution dans un milieu aqueux (G. Mishra & Manisha Tripathy, 1993; M. K. Purkait et al., 2005), tel que cationique (tous les colorants basiques), anioniques (colorants directs, acides et réactifs) et non ioniques (colorants dispersés) (M. T. Yagub et al., 2014).

Plusieurs industries telles que la teinture, le textile, le papier, l'impression, les plastiques, les aliments et les cosmétiques utilisaient des colorants pour donner de la couleur à leurs produits. Ces colorants sont toujours jetés dans les déchets industriels et par conséquent rejetés généralement dans un milieu récepteur l'eau (Sagnik Chakraborty et al., 2011; Susumu Kitagawa et al., 2004; Niyaz Mohammad Mahmoodi et al., 2011).

Quelques propriétés des colorants sont basés sur leur utilisation et sont généralement classés comme suit (R.M. Christie, 2007; Klaus Hunger, 2003) :

1. Les colorants acides

Les colorants acides sont des colorants anioniques solubles dans l'eau, ils sont appliqués sur des fibres telles que la soie, la laine, le nylon.

Ce sont des sels de sodium d'un acide organique sulfonique, carboxylique ou phénolique. Ils sont solubles dans l'eau et possèdent une affinité pour les fibres amphotères. La partie cationique de la fibre forme des sels avec les groupes anioniques existants dans le colorant.

Les colorants acides ne sont pas cohérents aux fibres cellulosiques. Ils sont aussi utilisés pour le papier, le cuir, la nourriture, cosmétiques, etc. La plupart des colorants alimentaires synthétiques entrent dans cette catégorie.

Il ne faut pas oublier qu'à ce type de colorant s'ajoute les colorants directs. La teinture est normalement effectuée dans un milieu neutre ou légèrement alcalin avec ajout de chlorure de sodium ou sulfate de sodium ou encore carbonate de sodium. Ces colorants sont utilisés pour teindre la fibre en coton, le papier, le cuir, etc. Ils sont aussi utilisés comme indicateurs de pH et comme colorants biologiques.

Le Rouge Congo un exemple de structure de colorants acides (voir figure I.11)

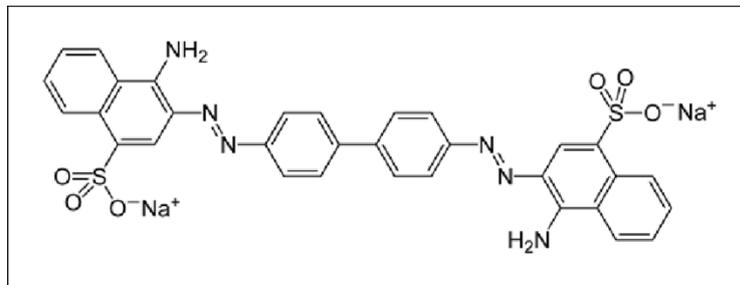


Figure I-11 : Rouge Congo un exemple de structure de colorants acides (R. Sahu, 2015)

2. Les colorants basiques

Les colorants basiques sont des colorants cationiques qui donnent des cations colorés en solution, solubles dans l'eau, principalement appliqués à la fibre acrylique, cependant ils peuvent parfois être utilisés pour la laine et la soie. Dans ce cas on ajoute souvent de l'acide acétique au bain de teinture. Les colorants basiques sont aussi utilisés dans l'industrie du papier et en médecine (Sharifah Nhatasha & Syed Jaafar, 2006).

Le Bleu de Méthylène et le Rouge Neutre sont deux exemples sur les colorants basiques (voir figure I.12).

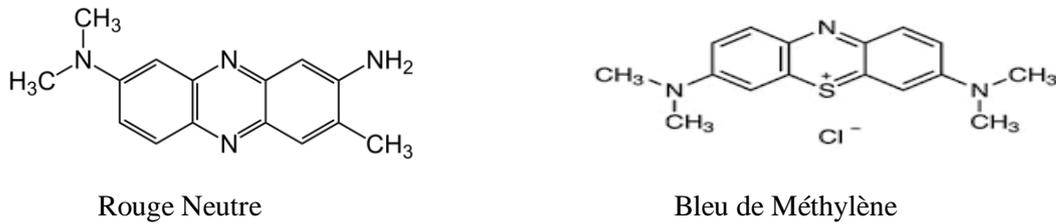


Figure I-12 : Exemple de structure chimique des colorants basiques (Sharifah Nhatasha & Syed Jaafar, 2006).

3. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont des colorants non ioniques insolubles dans l'eau. Ils sont surtout utilisés sur le polyester, le nylon, la cellulose, et les fibres acryliques, etc.

4. Les colorants mordants

Ces colorants utilisent un mordant, qui améliore la conservation de la couleur contre l'eau, la lumière et la transpiration. Le choix du mordant est très essentiel car plusieurs mordants peuvent changer la couleur finale. Ils sont beaucoup plus utilisés pour la laine.

5. Les colorants solvants

Cette catégorie de colorants est fréquemment non polaires ou peu polaires et sont insolubles dans l'eau. Les colorants solvants sont utilisés pour les plastiques, l'essence, les lubrifiants, les huiles, etc.

6. Les colorants de cuves

Ces colorants sont insolubles dans l'eau et incapable de colorer directement les fibres, pour les rendre solubles, il faut ajouter des agents réducteurs en milieu fortement alcalin. Après la teinture, il faut les oxyder afin de régénérer la forme insoluble du colorant au sein de la fibre. Ils sont principalement utilisés pour le coton, la laine et le nylon.

7. Les colorants au soufre

Ces colorants avec des structures intermédiaires fabriqués pour le coton, ne coûtent pas cher, ont généralement une bonne résistance au lavage et sont faciles à appliquer.

Ces colorants sont absorbés par le coton provenant d'un bain contenant du sulfure et sont insolubilisés dans la fibre par oxydation.

Au cours de ce processus, les colorants forment des molécules complexes plus grosses qui sont à la base de leur bonne résistance au lavage. Ces colorants produisent une teinture robuste qui a une totale résistance sauf au chlore. En raison de la nature hautement polluante des bains de teinture, les colorants au soufre sont arrêtés (K. Agarwal & P. Chowdhury, 2013).

8. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques forment la famille la plus essentielle sur le plan de l'application, puisqu'ils englobent plus de 50% de la production mondiale de la matière colorante (Christophe Bauer et al., 2001; DPEA, 2000).

Leurs compositions caractérisées par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) reliant généralement deux radicaux alkyles (Patricia Horcajada et al., 2008). Le groupe azo peut être répété dans une même molécule : on a affaire à des diazoïques, des triazoïques jusqu'à des polyazoïques.

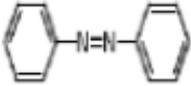
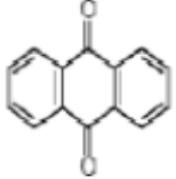
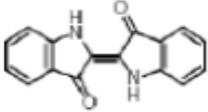
La présence de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, ces cycles qui se trouvent dans la molécule des colorants, permettent d'amplifier le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut intervenir sur la couleur et sur la qualité de teinture. En général plus le système π de la molécule est conjugué (entraînant une délocalisation de cette liaison) plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande.

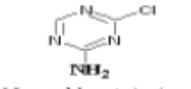
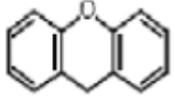
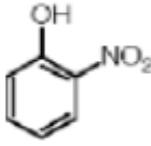
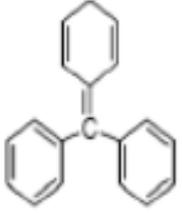
La liaison azo est la portion la plus fragile de ces molécules et peut facilement se briser sous l'action enzymatique provoquant chez les mammifères des composés amino cancérigènes (DPEA, 2000).

La toxicité des azoïques est accentuée par la présence surtout de groupements nitro (NO_2^-) et halogènes (particulièrement Cl) sur le noyau aromatique. Selon DEPA (DPEA, 2000), l'estimation des risques de cancer exige de fixer une concentration limite admissible de 3,1 μ g/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

Le tableau I.6 résume la classification des colorants selon leur structure chimique.

Tableau I-6 : Classification chimique des colorants (P. A. Bolotin et al., 2006).

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Utilisations	Structures
Azoïques	<p>Présences de groupe fonctionnel azoïque – N=N- qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les mono-azoïques, diazoïques et tri-azoïques...etc</p> <p>-Toxiques, cancérigènes, récalcitrants au traitement biologique</p> <p>-constituent 50% de la production mondiale des colorants</p> <p>-se répartissent en colorants acides, basiques ou directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés...etc</p>	-Teinture des fibres cellulosiques	
Anthraquinones	<p>-Les plus importants après les colorants azoïques</p> <p>-Forme générale dérive de l'anthracène</p> <p>-Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amines</p> <p>-Couvrent toute la gamme de nuance Jaune-orange-rouge.</p> <p>-Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise</p>	-Teinture de textile	
Indigoïdes	<p>-forme générale dérivée de l'indigo</p> <p>-résistance remarquable aux traitements de lavage.</p> <p>-faible solidité à la lumière</p>	-Appliqués sur la fibre (nylon, soie, laine et coton) par un procédé de cuve	

Thiazines	-présence d'un anneau de 4 carbones, un azote et un atome de soufre	-Textile, médecine, pharmacie, peinture	 <p>Monochlorotriazine</p>
Xanthènes	-Intense fluorescence -Marqueur lors d'accident maritime - Traceur d'écoulement pour les rivières souterraines	-Teinture de textile -Fongicide	
Phtalocyanines	- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. -Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles	-Colorants -Pigments	 <p>$C_{24}H_{18}CuN_4$ Phthalocyanine de cuivre</p>
Nitrés et Nitrosés	- Présence d'un groupe d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho par rapport à un groupe électro donneur (hydroxyle ou groupe aminé) -Structure simple très limitée en nombre et relativement pas chère	-Coloration de papier	
Polyméthiniques	-Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique -Faible résistance à la lumière. -Bonne sensibilisatrice photographique (particulièrement les cyanines)	-Colorants textiles indicateurs de pH	

I.2.3. Impact des colorants sur l'homme et l'environnement

Toute activité industrielle entraîne une pollution sous une forme ou une autre, tout comme l'industrie textile. Les eaux usées issues des usines textiles sont classées comme les plus polluantes de tous les secteurs industriels car ils génèrent un grand volume d'eau usée, conduisant à des contaminations des eaux de surface et souterraines (Laura Malinauskiene et al., 2012).

La couleur est visible même à très faible concentration de colorant dans l'eau (<1 ppm), elle affecte l'esthétique, la transparence des écosystèmes aquatiques et aussi la solubilité des gaz dans l'eau, réduit la pénétration de la lumière à travers l'eau et par conséquent diminue l'activité photosynthétique, engendre une déficience en oxygène et dérégule les cycles biologiques des écosystèmes aquatiques (Mohammadine El Haddad et al., 2013).

Les colorants sont très toxiques, mutagéniques et cancérigènes et provoquent plusieurs maladies ; ils peuvent affecter les voies respiratoires et provoquent des troubles gastro-intestinaux. (Bruno Lellis et al., 2019).

Ils peuvent aussi réduire la concentration de protéines sériques et provoquer une agrégation plaquettaire, une thrombocytopenie et une microembolie disséminée (Dan Cui et al., 2014).

I.2.4. Les colorants étudiés

I.2.4.1. Le Rouge Congo (RC)

Le Rouge Congo (RC) (acide 1-naphtalène sulfonique, sel 3, 3'- (4, 4'-biphénylènebis di (azo)) (4; -amino-) disodique) est un colorant diazo anionique à base de benzidine, également connu sous le nom de colorant diazo acide, ayant dans sa structure un groupe azo (-N = N -) lié à un cycle aromatique (O. Paška et al., 2014).

Le Rouge Congo (RC) est préparé en combinant la benzidine tétrazotisée avec deux molécules d'acide naphthionique (M. K. Purkait et al., 2007).

À différents niveaux de pH, il a une structure moléculaire différente, sa couleur devient bleue dans les milieux acides (pH inférieur à 5) au lieu de rouge dans les milieux basiques. Ce changement de couleur peut être dû à la résonance entre les structures chargées anioniques ou

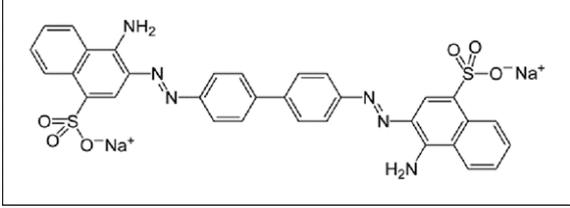
à la protonation de ses groupes amino (M. K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, & S. De, 2007; Paweł Spólnik et al., 2007).

Le colorant (RC) est utilisé dans plusieurs domaines tels que l'histologie, le textile, le papier et le bois (Venkat Mane & P. Babu, 2013).

En raison de sa structure aromatique compliquée et de sa stabilité biologique, le colorant (RC) est très toxique pour tout être vivant (S. Chatterjee et al., 2009; Kan-Sen Chou et al., 2001).

Les propriétés physico-chimiques du colorant Rouge Congo (RC) sont données au tableau I.7.

Tableau I-7 : Propriétés physico-chimique du colorant Rouge Congo (RC) (Manjot Toor, 2011).

Nom UICPA	acide benzidinediazo-bis-; 1-naphtylamine-4-sulfonique
Formule	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire	696,665 g/mol
Pression d'ébullition	760 mm Hg
Solubilité	25 g·L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C; très soluble dans l'alcool
PKa	environ 4
Formule développée	
λ_{max} (nm)	497

I.2.4.2. Le colorant Bleu de Méthylène (BM)

Le colorant Bleu de Méthylène (BM) ou chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénouthiazin-5-ium, un colorant cationique basique synthétique, synthétisé pour la première fois par le chimiste prussien Heinrich Caro en 1876 (Thomas M. Wilson 1907).

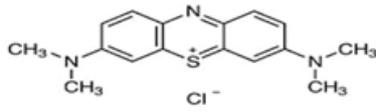
Appelé aussi chlorure de méthylthionium, chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phénazathionium et Basic Blue 9. Il dérive de la phénothiazine, appartient à la classe des colorants au soufre et colorants azoïques.

Il porte trois fonctions sulfonate de sodium. Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl). Sa couleur devient transparente dans les milieux acides (pH inférieur à 3.8) au lieu de bleu dans les milieux basiques. Les propriétés physicochimiques de ce colorant sont données au tableau I.8.

Le Bleu de Méthylène est utilisé comme un indicateur coloré et couramment dans différents domaines tel que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie du textile. Présentant des propriétés anti-oxydantes, antipaludiques, antidépressives et antimicrobiennes. Il est utilisé souvent comme un colorant histologique (Thomas M. Wilson 1907).

Il peut causer des maladies thoraciques ; une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée (F. Larbi, 2008). La dose à ne pas dépasser est 7 mg/kg (F.Z. Saidi, 2013).

Tableau I-8 : Propriétés physico-chimiques du Bleu de Méthylène (Jamal Omar Mohamed Amarah, 2015).

Propriétés	
Dénomination	Bleu de Méthylène (BM) ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic Bleu
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazothionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
Masse molaire (mg/L)	319.85
pH	6
pKa	3.8
λ_{max} (nm)	665
	

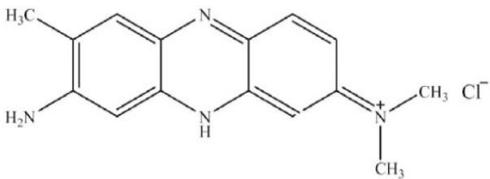
I.2.4.3. Le colorant Rouge Neutre (RN)

Le colorant Rouge Neutre (RN) ou 3-Amino-7-diméthylamino-2-méthylphénazine hydrochloride est un chlorhydrate obtenu en combinant la base libre du rouge neutre avec un équivalent d'acide chlorhydrique. Appelé aussi Toluène Red et Basic Red 5. Il appartient aux colorants cationiques basiques, il fait partie aussi des colorants azoïques.

Le Rouge Neutre agit comme un indicateur de pH, passant du rouge au jaune entre pH 6,8 et 8,0. Les propriétés physico-chimiques de ce colorant sont données au tableau I.9.

Ce colorant est largement utilisé pour la contre-coloration nucléaire dans la recherche biologique. La nature toxique de ce colorant peut être expliquée par le fait qu'en décomposition il donne des produits dangereux, tels que le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), les oxydes d'azote et les chlorures d'hydrogène. Ces produits sont toxiques et peuvent causer de graves problèmes de santé à l'humanité (M. Iram et al., 2010).

Tableau I-9 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Neutre (Reham Aboelenin et al., 2017; Naz Chaibakhsh et al., 2016).

Famille	Basique
classe	Azine, quinone-imine
Formule brute	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄
synonymes	C.I. 50040; C.I. Basic Red 5
Appellation chimique	Chlorure de 3-amino-7-diméthyl amino -2-méthyl phénazine
Masse molaire	288,78 g/mol
Solubilité dans l'eau	50 g/l
Point de fusion	290°C
pH	3.1 (10 g/l, H ₂ O, 20 °C)
pKa	environ 7,1 (rouge <6,8-8,0>jaune)
λ_{\max}	530nm
Masse volumique	350 - 500 kg/m ³
Conservation	De +2°C à +30°C.
Structure	

I.3. Phénomènes d'adsorption

I.3.1. Introduction

L'adsorption est la fixation d'une substance à l'interface entre deux phases (liquide-solide ou gaz-solide). La substance qui se fixe à l'interface est nommée adsorbat et le solide sur lequel l'adsorption s'effectue est un adsorbant (A. Dąbrowski, 2001).

L'adsorption peut être classée en deux catégories : adsorption physique et adsorption chimique (voir figure I.13).

L'adsorption chimique ou la chimisorption est caractérisée par :

- Type d'interaction : fort échange d'électrons (S Allen et al., 2005) ce qui explique son irréversibilité, liaison covalente entre l'adsorbat et la surface
- Dans la plus part des cas favorisée à températures élevées.
- Enthalpie élevée : $\Delta H \sim 400 \text{ KJ / mol}$
- L'adsorption n'a lieu qu'en monocouche.
- Énergie d'activation élevée
- la plus part du temps sélective

L'adsorption physique ou la physisorption est caractérisée par :

- Type d'interaction : faibles liaisons type de van der Waals entre adsorbat/adsorbant, la désorption de l'adsorbat est réversibles dans la plupart des cas (S Allen, B Koumanova, & D Keir, 2005), et d'autres liaisons comme les liaisons hydrogène, etc. (Hazrat Ali, 2010).
- Basse température, toujours sous la température critique de l'adsorbat
- Faible enthalpie : $\Delta H < 20 \text{ KJ / mol}$
- L'adsorption a eu lieu en multicouche (condensation moléculaire dans les capillaires), avec un temps d'équilibre court (El Madani M, 2004).
- Faible énergie d'activation
- Non sélective

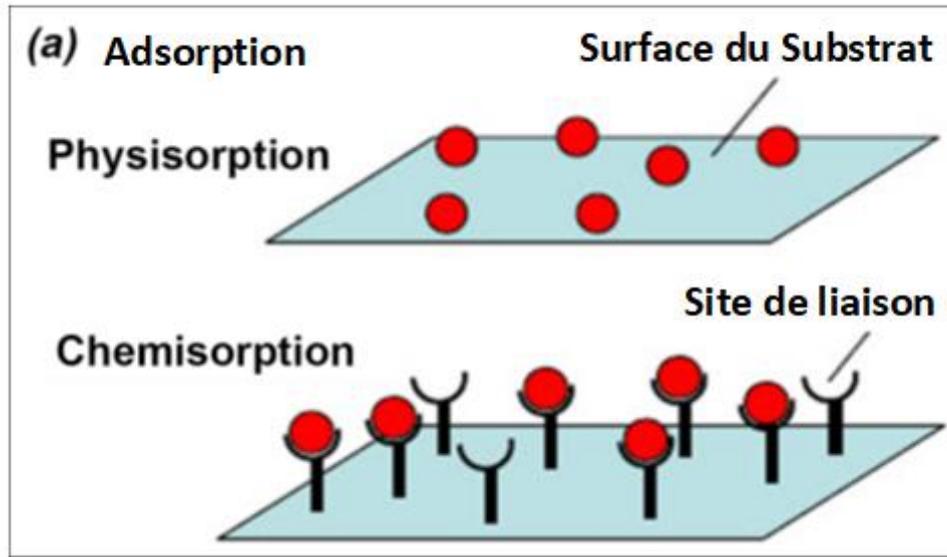


Figure I-13 : Représentation de la physisorption et de la chimisorption interaction entre la surface du substrat (adsorbant) et les molécules d'adsorbant (Darrell G. Schulze, 2002).

I.3.2. Facteurs affectant l'adsorption

Il existe une panoplie de facteurs agissant sur l'adsorption des colorants :

1°. Les facteurs liés aux conditions opératoires tels que : le pH, la température de la solution colorante, la concentration initiale du colorant le temps de contact entre adsorbant/adsorbant et la vitesse d'agitation de la solution. (S Allen, B Koumanova, & D Keir, 2005; Grégorio Crini, 2006).

2°. Les facteurs liés à l'adsorbant tel que : le point de charge zéro (pHpzc) ou point de charge nulle (pHpnc) (Wenjie Liu et al., 2013), généralement utilisé pour déterminer les propriétés électrocinétiques d'une surface et aussi pour comprendre le mécanisme d'adsorption, la surface spécifique et la porosité (B. K. Nandi et al., 2009).

3°. Les facteurs liés à l'adsorbant : La solubilité de la molécule adsorbée, moins une substance est soluble dans un solvant moins elle est adsorbée (Tchobanoglous George & Kreith Frank, 2002) ; la polarité, une molécule polaire est plus adsorbée sur un adsorbant polaire (Naima Naib, 2006).

4°. Les groupements fonctionnels existants dans la molécule colorante, son orientation par rapport à la surface adsorbante (Bekouche Salim, 2003), plus les charges sur la molécule sont

réparties d'une façon homogène plus l'adsorption est favorisée, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome (M.J Sanchez-Martin & M Sanchez-Camazano, 1988).

5°. La taille de la molécule par rapport à la taille des pores de l'adsorbant : Les grosses molécules peuvent être trop grosses pour pénétrer dans de petits pores (Wei Chen et al., 2007). Cela peut réduire l'adsorption indépendamment des autres causes et agissent aussi sur l'adsorption des colorants et enfin sa structure. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable (Véronique Bernardet, 2005).

6°. Les facteurs extérieurs influents aussi sur l'adsorption comme la présence d'autres molécules polluantes ou la présence de sels (action de la force ionique).

I.3.3. Mécanisme d'adsorption

Dans le phénomène d'adsorption, les molécules migrent d'une phase (phase liquide, solution de colorant) vers la surface d'une deuxième phase (phase solide, adsorbant) cette opération se produit en raison d'une force attractive existante entre la surface d'adsorbant (dans notre cas le sol) et les molécules adsorbantes (colorants).

Il s'agit d'un phénomène d'élimination où les molécules d'adsorbat sont attachées à une particule de surface adsorbante par attraction chimique ou physique. Ce phénomène est formé par trois étapes consécutives (voir figure I.14) (Fadhil Muhi Mohammed, 2011) :

- Les molécules migrent de la solution vers la surface externe de l'adsorbant
- Les molécules pénètrent dans les pores de chaque particule de l'adsorbant
- Les molécules s'adhèrent sur les parois intérieures des pores de l'adsorbant

Que ce soit une chimisorption ou une physisorption, les deux se produisent lorsque les molécules d'adsorbat se fixent à la surface solide (adsorbant) en raison des forces d'attraction au niveau de la surface d'adsorbant surmontant ainsi l'énergie cinétique des molécules.

Ces forces peuvent être :

- Des forces de van der Waals : une attraction dipôle-dipôle qui se manifeste entre les atomes ou les molécules grâce à des perturbations électriques de faible intensité. On trouve

généralement ce type d'attraction dans l'adsorption des espèces organiques (Hayelom Dargo Beyene, 2014).

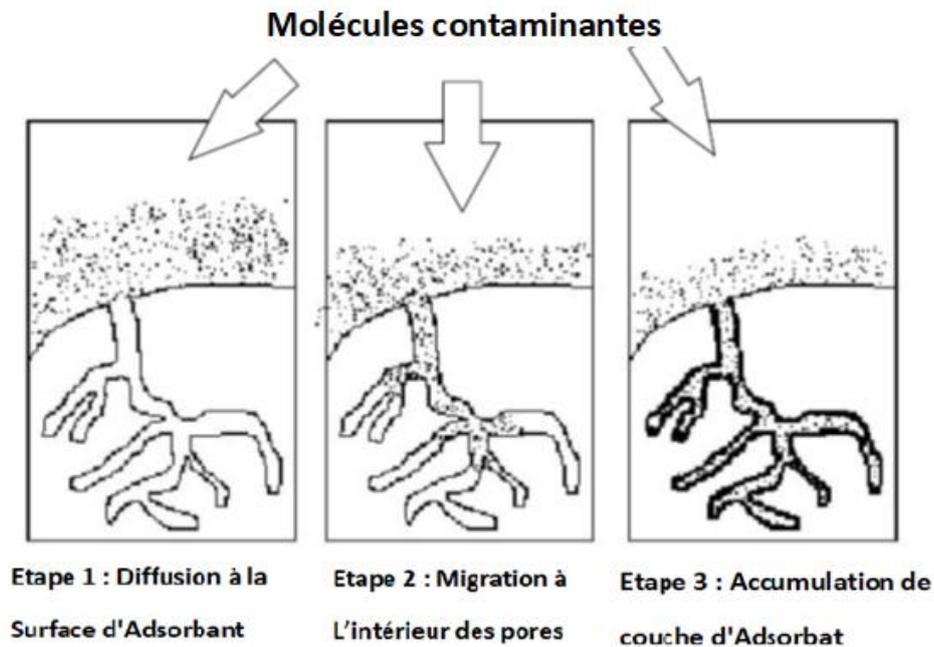


Figure I- 14 : Différentes étapes du processus d'adsorption (Sharifah Nhatasha & Syed Jaafar, 2006).

- Des forces coulombiennes : force électrostatique qui se manifeste entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge de surface peut être le résultat d'une substitution isomorphe ou d'une protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels de surface sous l'effet du pH. Ce genre de forces se manifeste essentiellement dans le cas de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organique ionisées.

- Des liaisons hydrogène : ce sont des liaisons intermoléculaires qui se manifestent entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, S, Cl).

- Des interactions hydrophobes : ces interactions concernent les molécules non polaires. La nature exacte de l'adsorption par ce type d'interaction n'est pas claire. Il y a des études qui proposent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans aucune concurrence avec les molécules d'eau. D'autres jugent qu'il s'agit d'une simple partition. Les composés apolaires sont prédisposés à diffuser de la phase aqueuse vers les sites hydrophobe de la surface des adsorbants (C. T. Chiou et al., 1979; David A Dzombak & Richard G Luthy, 1984).

I.3.4. Cinétique d'adsorption

Différents modèles existent dans la littérature pour analyser la cinétique d'adsorption de polluants, nous donnons dans ce qui suit trois modèles très utilisés. : Le modèle du pseudo premier ordre, modèle du pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

1°. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation linéarisée du modèle cinétique du pseudo-premier ordre est donnée par (S.K Lagergren, 1898):

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (\text{I.1})$$

Avec :

k_1 : est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

q_t : est la quantité adsorbée au temps, t (mg/g).

q_e : est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

t : est le temps de contact (min)

q_e et k_1 peuvent être déterminés via le graphe $\log (q_e - q_t)$ en fonction de t .

2°. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

La forme linéarisée du modèle du pseudo second ordre est donnée par (Y. S. Ho & G. McKay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_e et K_2 sont calculés à partir du graphe linéaire t / q_t en fonction de t .

Le modèle du pseudo-second ordre considère le processus d'adsorption comme un processus chimique relatif au transfert d'électrons entre adsorbant adsorbé (Hadi Shayesteh et al., 2016).

3°. Modèle de diffusion intra particulaire

L'équation de diffusion intra-particule est donnée comme suit (Takehiko Furusawa & J. M. Smith, 1974):

$$q_t = k_{id} \times \sqrt{t} + C \quad (I.3)$$

Où :

k_{id} : est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{mg} / \text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$)

C : est une constante C (Hadi Shayesteh, Ahmad Rahbar-Kelishami, & Reza Norouzbeigi, 2016)($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), elle représente l'épaisseur de la couche frontière.

Les deux paramètres, K_{id} et C , peuvent être déduits du graphe linéaire q_t en fonction de $t^{1/2}$.

Généralement, la constante, C , est utilisé pour déterminer l'épaisseur de la couche limite.

Si $C = 0$, la diffusion intra particulaire est la seule étape limitante de l'adsorption. De plus, les valeurs négatives et positives de cette constante peuvent être utilisés comme une indication sur l'épaisseur de la couche limite et à l'adsorption rapide respectivement (Shaogang Liu et al., 2014).

I.3.5. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat.

I.3.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

- Classe L Les isothermes de classe L montrent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui interprète une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est fréquemment observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut aussi apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible (Abid Hacini Ouarda., 1987)

-Classe S Les isothermes de cette classe montrent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure

d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se rassemblent en amas dans lesquels elles se tassent les unes sur les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (Abid Hacini Ouarda., 1987).

-Classe H La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée paraît importante à concentration pratiquement nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée dans le cas de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (Abid Hacini Ouarda., 1987).

-Classe C Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci indique que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de changer la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Abid Hacini Ouarda., 1987).

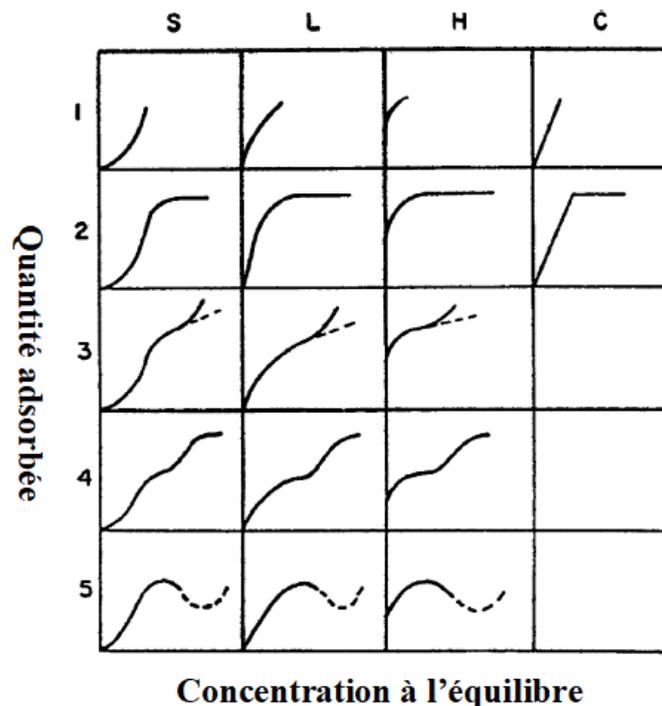


Fig I- 15 : Classification des formes isothermes (Giles et al., 1974).

La quantité adsorbée par unité de masse est calculée selon l'équation suivante (Sharifah Nhatasha & Syed Jaafar, 2006):

$$Q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (I.4)$$

Où :

Q : quantité adsorbée de soluté exprimée en mg ou mmole de soluté par g d'adsorbant ;

C_i : concentration initiale de soluté (adsorbat) en mg/L ou mmole/L ;

C_e : concentration à l'équilibre de soluté (adsorbat) en mg/L ou mmole/L

V : volume de la solution en L

m : Masse de l'adsorbant

Plusieurs modèles empiriques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Nous présentons dans ce qui suit, les modèles d'isothermes utilisés dans notre étude : modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R).

1°. Modèle de Langmuir

La forme linéaire du modèle de Langmuir est donnée par (Irving Langmuir, 1916):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (I.5)$$

Où :

K_L : est le coefficient de Langmuir (L. mg⁻¹) lié à l'énergie d'adsorption,

q_e : est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : est la concentration à l'équilibre (mg/l).

q_m : est la capacité maximale adsorbée à saturation monocouche (mg.g⁻¹).

Les deux paramètres, K_L et Q_m, peuvent être calculés à partir du graphique linéaire C_e/q_e en fonction de C_e.

Le modèle de Langmuir est utilisé pour analyser l'isotherme d'adsorption des métaux lourds et des colorants (U. K. Garg et al., 2007) .

Il a adopté que les mêmes sites actifs du point de vue énergétique présents à la surface d'un adsorbant (X. Yang & B. Al-Duri, 2005). Il n'y a pas d'échanges entre deux espèces adsorbées, et tous les sites ont la même capacité d'adsorption (Irving Langmuir, 1918; Indra D. Mall et al., 2006).

Dans le modèle de Langmuir, la favorabilité d'adsorption peut être exprimée en termes de facteur de séparation (ou appelé paramètre de Hall) (R_L) donné par (K. R. Hall et al., 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L X C_o} \quad (I.6)$$

Ainsi, si $0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorable, pour $R_L > 1$ l'adsorption est défavorable et pour $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible (El-Said Ibrahim El-Shafey et al., 2012).

2°. Modèle de Freundlich :

L'équation de Freundlich est une équation expérimentale destinée aux surfaces hétérogènes. La forme linéaire du modèle de Freundlich est donnée par (H. M. F. Freundlich, 1906):

$$\text{Log}(q_e) = \text{log}(KF) + \frac{1}{n} \times \text{log}(C_e) \quad (I.7)$$

Où :

KF : est la capacité d'adsorption (mg/g).

q_e : est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : est la concentration à l'équilibre (mg/L).

$\frac{1}{n}$: est l'intensité d'adsorption (g/L). Ce facteur désigne le degré de non-linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption (T. Madrakian et al., 2012).

Si $n = 1$, l'adsorption est linéaire ; $n < 1$, l'adsorption est un processus chimique.

et si $n > 1$, l'adsorption est favorable (processus physique).

Les constantes de Freundlich, KF et $\frac{1}{n}$, dépendent de la température et du couple adsorbant / adsorbant spécifié. (N. Oladoja et al., 2008).

3°. Modèle de Temkin

Temkin prend en compte les interactions entre adsorbat / adsorbat dans son modèle d'adsorption, et suggère qu'en raison de ces interactions, la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant. Le phénomène d'adsorption est caractérisé par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'équation de Temkin s'exprime sous la forme (M.I. Temkin, and Pyzhev, V. , 1940.):

$$q_e = B \times \ln K_T + B \times \ln C_e \quad (I.8)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (I.9)$$

Où R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/ mo), T est la température absolue en (K), K_T (L / mg) est la constante de liaison à l'équilibre, correspondant à l'énergie de liaison maximale et b_T (J/mol) est une constante liée à la chaleur de la sorption.

4°. Modèle de Dubinin – Radushkevich (D – R)

Le modèle Dubinin – Radushkevich (D – R est adopté pour évaluer la porosité caractéristique et l'énergie libre apparente d'adsorption). Ce modèle est plus général que celui de Langmuir car il n'adopte pas une surface homogène ou un potentiel de sorption constant.

La forme linéarisée du modèle de Dubinin – Radushkevich (D – R) est donnée comme suit (M. Dubinin, 1947):

$$\ln(q_e) = \ln(q_{mD-R}) - \beta \times \varepsilon^2 \quad (I.10)$$

$$\varepsilon = RT \times \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (I.11)$$

Où :

q_{mD-R} : est la capacité de la monocouche D – R (mg/g),

β : est une constante correspondant à l'énergie de sorption,

ε : est le potentiel de Polanyi qui est associé à la concentration d'équilibre,

R : est la constante du gaz parfait (8,314 J/mole K),

T : est la température (K).

L'énergie libre, E (Kj/mol) de sorption par molécule du sorbat peut être calculée selon l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{I.12})$$

Si $E > 8$ Kj/mol l'existence d'une chimisorption (Y. El Mouzdahiret al., 2007).

I.3.6. Etude thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que la variation d'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°), et la variation d'entropie (ΔS°) sont les principales caractéristiques thermodynamiques pour chaque système d'adsorption à l'équilibre. Ces paramètres sont calculés à l'aide des équations suivantes (İsmail İnci et al., 2011; L. Lian et al., 2009):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (\text{I.13})$$

K_d est la constante de distribution de l'adsorption. K_d peut être calculé à partir de la formule suivante :

$$K_d = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (\text{I.14})$$

C_{ad} : est la concentration du soluté dans la phase solide ;

C_e : est la concentration du soluté dans la phase liquide.

Sachant que :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{I.15})$$

Alors :

$$\ln(K_d) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{I.16})$$

Le trace de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$, permet la détermination des grandeurs thermodynamiques standards, (ΔH°) et (ΔS°).

I.4. Synthèse des travaux antérieurs sur l'adsorption des colorants sur les sols

Nous présentons dans ce qui suit une revue bibliographique sur des travaux antérieurs concernant l'adsorption des colorants sur les sols.

Priva Mundada et al ([Priya Mundada et al., 2017](#)) ont étudié l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène (BM) sur le sol de Rajasthan, Inde. Ce sol contenait les argiles (montmorillonite, chlorite, illite et kaolinite), les carbonates, le quartz et le feldspath. Sa surface spécifique est de 398m²/g et sa CEC est de 44.3 (meq %). La capacité d'adsorption de ce sol pour le colorant (BM) est de 4.4mg/g. Les résultats expérimentaux concernant l'isotherme d'adsorption sont bien corrélés avec le modèle de Freundlich.

Camelia Smaranda Betianu et al ([Camelia Smaranda Bețianu et al., 2020](#)) ont étudié le mécanisme d'adsorption du colorant azoïque Rouge Congo (RC) sur des sols des régions du centre et du nord-est de la Roumanie. Leurs sols d'étude sont composés d'argiles (smectite, illite kaolinite) de quartz, de carbonates, de MO (AH et AF), d'oxyde et d'hydroxydes. Les surfaces spécifiques variaient entre 29.36 et 19.66 m²/g.

Leurs résultats ont montré que le mécanisme d'adsorption du colorant (RC) sur les sols naturels sélectionnés est assez complexe, la diffusion à travers le film liquide et la diffusion dans les pores étant impliquées dans le processus d'adsorption. Ils ont expliqué leurs résultats par l'hétérogénéité de composition minéralogique des sols étudiés, en particulier les minéraux argileux et la teneur en matière organique.

Bangladesh Zaker Y et al ([Yeakub Zaker et al., 2013](#)) ont étudié l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) sur le limon fractionné du sol de Bijoypur (Bangladesh). Ils ont montré que les isothermes suivent les modèles de Langmuir de 30 à 50 ° C avec des capacités d'adsorption de l'ordre de 2.505 à 3.120 mg/g. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'adsorption suggérant ainsi la formation possible de dimère de molécules de (BM).

Smaranda. C et al ([Camelia Betianu et al., 2011](#)) ont étudiés l'adsorption en mode batch du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol de la Roumanie. Le sol étudié est argilo-limoneux avec une composition de 32% d'argile, 62% de limon, 6% de sable et une teneur en matière organique de 3,37%. Les résultats expérimentaux ont été analysés par les modèles d'isothermes

d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin. Leurs résultats ont montré que les modèles de Freundlich et Langmuir corrélés bien les mesures expérimentales mieux que le modèle de Temkin.

Leurs résultats ont montré aussi que le modèle du pseudo second ordre représentait bien la cinétique d'adsorption du colorant (BM) sur le sol étudié. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption était spontané et exothermique. La capacité d'adsorption était 8.6505 mg/g pour une température de 30°C. Les études de désorption ont montré que la désorption est maximale à pH très basique.

Vimonses et al ([Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jin, Chris Chow, et al., 2009](#)) ont étudié l'adsorption du colorant anionique Rouge Congo (RC) sur trois Kaolins. Les surfaces spécifiques étaient entre 16.21 et 26.69 m²/g. Ils obtenaient des capacités d'adsorption maximales entre 5.4 et 7.2 mg/g. Les isothermes d'adsorption des trois kaolins corrèlent bien avec le modèle de Langmuir. L'étude cinétique a montré que l'adsorption a suivi le modèle pseudo-deuxième ordre avec un processus de diffusion en plusieurs étapes, où le transfert de masse externe est probablement l'étape de control de la vitesse d'adsorption. Le processus d'adsorption du colorant (RC) sur les trois kaolins était un processus spontané et exothermique.

Murali R et al. ([R. Murali et al., 2014](#)) ont étudié l'adsorption des colorants Bleu de Méthylène et Alizarine sur des échantillons de colloïdes de sédiments prélevés de 0,25 m du bassin de la rivière Mahi du Gujarat, Inde. Les particules colloïdales sont de forme irrégulière, formées de quartz, de calcite, de kaolinite et de manganite. Les capacités d'adsorption obtenues sont de l'ordre de 625mg/g pour le (BM) et 400mg/g pour l'Alizarine. Les isothermes d'adsorption de ces deux colorants corrèlent bien avec les modèles de Freundlich et Langmuir. Une faible force ionique a amélioré le transport du colorant. L'augmentation significative du transport du colorant avec un pH croissant implique que le transport du colorant associé aux colloïdes est également sensible au pH.

Mansooreh Dehghani ([Mansooreh Dehghani, 2014](#)) a étudié l'adsorption du colorant Direct Red 81 sur le sol de Kerman, Iran. Des échantillons de sol ont été prélevés à une profondeur de 0 à 30 cm d'une région proche du Complexe de cuivre Sarcheshmeh, situé à 65 km au sud-ouest de Kerman, Iran. Ce sol avait une texture sablonneuse, un pH de 7.8, une CEC de 10 cmol/kg, un pHPZC de 8,0 et un pourcentage d'argile de 16%. Leurs résultats ont montré que le modèle du pseudo-second ordre représentait bien la cinétique d'adsorption du colorant Direct Red 81 sur le sol étudié. Le modèle de Langmuir corrélait bien avec les données

d'équilibre expérimentales. La récupération maximale était 85% d'adsorbant avec l'utilisation de 0,1 M de NaOH. La capacité d'adsorption de ce sol pour le colorant étudié était 26.2mg/g.

Ahmed I et al ([Ahmed Ibrahim et al., 2019](#)) ont étudié L'adsorption des colorants Cristal violet et Bleu de Méthylène (dans un système binaire) sur un sol obtenu du village de Shoubk Ekrash, Sharkia, Egypte. Leurs résultats ont montré que le modèle du pseudo second ordre représentait bien la cinétique d'adsorption des colorants étudiés. Les capacités maximales d'adsorption par ce sol selon l'isotherme de Langmuir étaient: 47,82 et 35,71 mg g⁻¹ pour le (BM) et le Cristal Violet, respectivement.

Camelia Betianu et al ([C. Smaranda et al., 2009](#)) ont étudié l'adsorption du colorant Acid Orange 7 (C.I.15510) sur le sol collecté de la région de Iasi (Roumanie). L'isotherme d'adsorption de ce colorant sur le sol étudié a été bien corrélée par le modèle de Freundlich. La cinétique d'adsorption de ce colorant a été bien décrite par le modèle du pseudo second ordre. L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption de ce colorant sur le sol étudié est spontanée et endothermique.

Bentahar S et al ([Safae Bentahar et al., 2018](#)) ont étudié l'adsorption du colorant anionique Rouge Congo (RC) sur l'argile naturelle de la région d'Agadir (Maroc). Leurs résultats ont montré que l'élimination de ce colorant est influencée par la dose de l'argile utilisée. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température de 22 à 50 °C. La quantité maximale adsorbée est à pH 2. Elle est minimale à pH 12. Le modèle du pseudo second ordre représentait bien la cinétique d'adsorption de ce colorant sur l'argile étudié. L'isotherme d'adsorption obéit au modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du colorant (RC) sur l'argile étudié est spontanée, endothermique et de nature physique.

Hiba Bensalah et al. ([Hiba Bensalah et al., 2020](#)) ont étudié l'adsorption du colorant (RC) sur le phosphate naturel du Maroc. Sachant que le phosphate naturel possède presque la même composition chimique qu'une argile naturelle avec une dominance de PO₄³⁻, d'apatite et de quartz. Deux échantillons de phosphates ont été utilisés : un échantillon traité par un surfactant et un autre non traité. Leurs résultats ont montré une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H3 montrant ainsi la dominance des mésopores. Le pH optimal d'élimination est de l'ordre de 2.

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représentait bien la cinétique d'adsorption de ce colorant sur les phosphates mieux que le modèle du pseudo-second ordre et celui

d'Elovich. Le modèle de Freundlich a donné une meilleure corrélation de l'isotherme d'adsorption par rapport à ceux de Langmuir et de Tempkin.

L'utilisation de HCl a montré une capacité de désorption élevée, 98,2 mg/g (64 %), tandis que l'utilisation de H₂O et de NaOH a entraîné de faibles capacités de désorption, 33 mg/g (21,5 %) et 54,2 mg/g (35,3 %) respectivement.

Vijayakumar G et al. (Govindasamy Vijayakumar et al., 2009) ont étudié l'élimination du colorant (RC) sur la Perlite qui est une roche volcanique siliceuse, possédant une composition chimique très voisine des argiles naturelles. Son pH_{pcn} était 8.2. Leurs résultats ont montré que la capacité d'adsorption a diminué de 277,2 mg/g à 103,2 mg/g avec une augmentation du pH de 3 à 8.

L'étude cinétique a révélé que les résultats expérimentaux suivaient le modèle du pseudo second ordre. Les modèles de Langmuir et de Temkin corrélaient bien l'isotherme d'adsorption de ce colorant mieux que le modèle de Freundlich.

L'augmentation de la température de 30 à 50°C a fait augmenter la capacité d'adsorption de ce colorant. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de ce colorant sur la perlite est un processus spontané, exothermique et de nature chimique.

Lian, L. Guo et Guo C. (L. Lian, L. Guo, & C. Guo, 2009) ont étudié l'adsorption du colorant (RC) sur Ca-bentonite. La capacité du Ca-bentonite à éliminer le colorant rouge Congo des solutions aqueuses a été déterminée en fonction du temps de contact, de la température (20-50 °C), du pH (5-10) et de la concentration initiale (50-200mgL⁻¹).

Une quantité de 0,2 g de Ca-bentonite pourrait éliminer plus de 90,0% du colorant de concentration 100 mg/L. La quantité de colorant adsorbé par unité de poids de Ca-bentonite a augmenté de 23,25 à 85,29 mgg⁻¹ avec une concentration croissante de 50 à 200 mg/L, mais elle a légèrement changé avec la température et a légèrement diminué avec l'augmentation du pH.

La cinétique d'adsorption a été analysé par trois modèles cinétiques, à savoir le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit très bien l'adsorption du colorant (RC) sur Ca-bentonite. L'analyse des résultats de l'isotherme d'adsorption obtenus à 20 °C a montré que l'adsorption du RC sur Ca-bentonite suit le modèle de Freundlich, ce qui

confirmait l'hétérogénéité des sites d'adsorption des particules d'argile. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de ce colorant est spontanée et endothermique.

Toor M et Jin.B (Manjot Toor & Bo Jin, 2012) ont étudié l'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur une bentonite provenant d'Unimin (Australie), la taille moyenne des particules était de 75 μm . La capacité d'échange cationique (CEC) était 95 mequiv/100g). L'image de la bentonite brute montrait une hétérogénéité dans la surface. Sa surface spécifique était de 25,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. La taille des pores était 50.28 Å.

Leurs résultats ont montré que 95% d'élimination de ce colorant a été atteinte par cette bentonite naturelle utilisée et cela en un temps de contact de 9 h. Le taux d'adsorption était très élevé dans les 2 premières heures, conduisant à une élimination de 90% de RC. La dose optimale de la bentonite naturelle était de 18g/L.

Vimonses V et al. (Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jin, Chris W. K. Chow, et al., 2009) ont étudié l'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur des minéraux argileux tels que la bentonite, le kaolin et la zéolite. L'image MEB de la bentonite sodique a montré une figure semblable à une éponge avec une répartition uniforme des micropores. Le kaolin, quant à lui, illustre la dispersion de petits flocons hexagonaux solides empilés les uns sur les autres. La Zéolite montrait des cavités en forme de cages perceptibles à la présence d'autres impuretés à la surface.

Leurs résultats ont montré que les données d'équilibre du kaolin correspondaient le mieux au modèle de Langmuir, tandis que la bentonite et la zéolite sont mieux expliquées par le modèle de Freundlich. La bentonite sodique a montré la meilleure capacité d'adsorption suivie de l'argile kaolinique.

La cinétique d'adsorption suivait l'équation du pseudo-second ordre pour les trois adsorbants utilisés. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de ce colorant est un processus exothermique et spontané.

Bentahar Y, 2016 (Bentahar Y, 2016) a étudié l'élimination du colorant cationique Bleu de méthylène (BM) sur différentes argiles naturelles marocaines. L'équilibre a été atteint après 40mn de la mise en contact pour la plupart des adsorbants. L'adsorption était favorable à pH basique et l'augmentation de la température améliorait la capacité d'adsorption de ce colorant.

Ses résultats ont montré que la cinétique d'adsorption de ce colorant a été bien corrélée par le modèle du pseudo-second ordre. Le modèle de diffusion intraparticulaire a montré que le mécanisme d'adsorption de ce colorant est contrôlé par deux étapes : La première étape est liée au transfert de masse vers la surface extérieure de l'argile alors que la deuxième étape correspondait à la diffusion intraparticulaire.

La surface spécifique, la capacité d'échange ionique, la texture et les interactions électrostatiques étaient les principaux facteurs qui contrôlaient le processus d'adsorption du colorant étudié. Le Rhassoul, argile gonflante, présentait le meilleur pouvoir adsorbant vis-à-vis ce colorant cationique.

Karim et al. ([Asmaa Karim et al., 2010](#)) ont étudié l'adsorption du colorant cationique Bleu de Méthylène (BM) sur l'argile brute et purifiée de la région de Safi (Maroc). La granulométrie de cette argile était $<80\mu\text{m}$.

Les essais d'adsorption en batch ont montré que l'équilibre s'établit au bout de 20 minutes. L'analyse DRX a montré que l'argile brute est composée d'illite, de kaolinite, de quartz, de calcite et de dolomite. Après purification de l'argile brute, les pics du quartz, calcite et dolomite sont devenus peu significatifs, alors que ceux de l'illite et de la kaolinite sont devenus plus intenses.

Les pH_{pcn} de l'argile brute et purifiée étaient 9,5 et 8 respectivement. La variation du pH de 4 à 12 a montré une légère augmentation de la quantité adsorbée du colorant (BM) par l'argile brute ou purifiée. L'étude cinétique a montré que ce phénomène d'adsorption se déroule rapidement pendant les dix premières minutes, puis évolue lentement jusqu'à atteindre l'équilibre au bout de 40 min. Les données expérimentales corrélaient parfaitement avec le modèle du pseudo-second ordre. L'étude thermodynamique a montré que ce processus d'adsorption est spontané, endothermique et de nature physique.

Elaziouti A et Laouedj N ([Elaziouti Abdelkader & Nadja Laouedj, 2010](#)) ont étudié la capacité des particules d'argile échangées au sodium comme adsorbant pour l'élimination des colorants Bleu de Méthylène (BM) et Rouge Neutre (RN). L'argile naturelle est fournie par la société céramique de Maghnia (ouest de l'Algérie). La forme sodique de l'argile avec une granulométrie $<0,2\mu\text{m}$ est préparée afin d'obtenir une bonne dispersion colloïdale d'argile. Les résultats obtenus ont indiqué que cette argile est de la montmorillonite.

L'adsorption maximale du BM et RN, avec un rendement $> 90 \%$, est atteinte dans des solutions aqueuses utilisant $0,1 \text{ g/L}$ d'argile à un pH de 7 et 6 respectivement et à une température de 298 K. Le processus d'adsorption s'est déroulé rapidement et l'équilibre est obtenu dans les 20 premières minutes plus de 200mg/g de BM et 400mg/g de RN ont été adsorbés durant les trois premières minutes. La cinétique de réaction de pseudo-second ordre fournit la meilleure corrélation des données expérimentales.

Gautam Kumar Sarma et al ([Gautam Kumar Sarma et al., 2011](#)) ont étudié l'élimination du colorant BM sur différentes argiles montmorillonites et kaolinites ainsi que leurs formes activées par l'acide sulfurique. Les argiles étudiées proviennent de la Colombie, de l'USA et de l'Inde.

Leurs résultats ont montré que la capacité d'adsorption maximale est atteinte à $\text{pH} > 10$. L'adsorption est rapide durant les 45 premières minutes, puis lente jusqu'à atteindre l'équilibre à 180mn. La cinétique d'adsorption de ce colorant est bien décrite par le modèle du pseudo second ordre.

Le modèle de Langmuir décrit avec une grande satisfaction les équilibres d'adsorption. Ce modèle a fourni les capacités ultimes d'adsorption de la monocouche, ces capacités sont $> 45 \text{ mg/g}$ pour tous les types de kaolinites et dépassent les 164mg/g pour tous les types de montmorillonites.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du colorant (BM) sur les différentes argiles utilisées est un processus endothermique et spontané. L'activation par l'acide a amélioré la capacité d'adsorption des argiles utilisées.

Guiza S et al. ([Sami Guiza et al., 2004](#)) ont étudié l'adsorption des colorants basiques comme le Bleu de Méthylène (BM) sur une argile naturelle provenant d'une région d'El Hicha du sud tunisien (gouvernorat de Gabès), Tunisie. . Des capacités d'adsorption élevées ont été observées pour l'absorption des colorants basiques sur l'argile utilisée.

Le modèle de Langmuir représentait bien les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption des colorants étudiés. Une valeur de pH de solution entre 7 et 9 a facilité l'élimination des colorants étudiés sur l'argile utilisée.

Dipa Ghosh et Krishna G. Bhattacharyya ([Dipa Ghosh & Krishna G. Bhattacharyya, 2002](#)) ont étudié l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) sur une kaolinite. Le kaolin a été

recueilli de Silonijan (Inde) broyé et tamisé à 230 mesh pour éliminer les grosses particules non argileuses afin d'obtenir du kaolin brut.

Leurs résultats ont montré que Les modèles de Langmuir et Freundlich représentaient bien les équilibres d'adsorption. L'étude thermodynamique a montré que la réaction d'adsorption du colorant Bleu de Méthylène (BM) sur le Kaolin de l'Inde est spontanée, endothermique et de nature physique.

El Mouzdahir Yet al. , 2010 (Y. Mouzdahir et al., 2010) ont étudié l'adsorption du colorant basique, le Bleu de Méthylène (BM) sur un minéral argileux naturel marocain appelé ghassoulite composé essentiellement de SiO₂ et de MgO.

Leurs résultats ont montré que le modèle de Langmuir représentait les données d'équilibre mieux que celui de Freundlich. La cinétique d'adsorption de ce colorant est très rapide pendant les quatre premières minutes puis lente jusqu'à atteindre l'équilibre. Le modèle du pseudo second ordre corrélait très bien la cinétique d'adsorption mieux que le modèle du pseudo-premier ordre. Une capacité d'adsorption maximale de 135 mg/g à été atteinte à l'équilibre.

Mahammedi Fatihaa et Benguella Belkacem (Mahammedi Fatiha & Benguella Belkacem, 2016) ont étudié l'adsorption du colorant basique cationique (BM) sur une argile de l'ouest Algérien. Cette argile est rincée plusieurs fois à l'eau désionisée. La fraction fine d'argile a été recueillie par des techniques répétées de dispersion, de sédimentation et de siphonage. Les échantillons solides sont séchés à 105 °C pendant 24 h, broyé tamisé à 140 µm.

Les images SEM montrent différentes caractéristiques structurales avec une surface inégale. Après adsorption, les molécules adsorbées restent sous forme d'agrégats à la surface de l'argile. L'analyse EDX a montré que cette argile est principalement formée de silicium (61.0 % en poids).

Leurs résultats d'adsorption ont montré que le taux du colorant (BM) adsorbé sur l'argile naturelle était initialement rapide puis ralenti progressivement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à 20 min. L'effet du pH sur le processus d'adsorption est étudié dans la gamme de 2 à 11. Il a été observé que la quantité du bleu de méthylène adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (Q_e) augmente avec l'augmentation de pH. La variation de la température n'a pas d'effet sur le phénomène d'adsorption. Leur étude a montré qu'environ 100mg de BM sont adsorbés par g d'argile naturelle utilisée en 20min à 25°C.

Elaziouti A et al. (Elaziouti Abdelkader et al., 2011) ont étudié l'influence du pH sur l'adsorption du colorant (BM) sur l'argile de Maghnia (Algérie). L'analyse par FRX a montré que les éléments majeurs de l'argile-Na, exprimés en termes d'oxyde, sont principalement de la silice et de l'alumine avec une teneur en fer appréciable. Le CaO et Na₂O (K₂O) reflétaient le contenu de l'intercalaire cationique dans cette argile. Les autres oxydes présents sont à l'état de traces. Cette argile est de type Na-montmorillonite.

Leurs résultats d'adsorption ont montré que le pH n'a pas beaucoup d'influence sur l'élimination du colorant (BM), la quantité maximale éliminée a été observée à pH 9.

I.6. Sol d'étude

Le sol d'étude est recueilli de la région de Fesdis, wilaya de Batna (Algérie). La commune de Fesdis est située au nord-est de la wilaya de Batna, dont les coordonnées spatiales sont comme suit : 35° 37' 04'' Nord, 6° 14' 51'' Est (voir figure I.15) (Tamrabet Lahbib, 2011).

L'oued El Gourzi est le collecteur essentiel du réseau d'assainissement et des eaux pluviales de la ville de Batna. Il traverse la ville de Batna avec un débit variant avec les saisons.

Lors de son passage par la zone industrielle, il collecte les rejets urbains et industriels. Une partie seulement de ces rejets subit un traitement à la station d'épuration avant de gagner l'Oued. Sur une superficie agricole utile de 4592 ha des terres agricoles de la région de Fesdis, 67.6% sont irriguées par les eaux usées d'Oued El Gourzi (Tamrabet Lahbib, 2011).

La région de Batna est caractérisée par un climat allant du semi-aride au nord à l'aride au sud avec des précipitations en moyenne de l'ordre de 400 mm/an (A. Hannachi et al.). La quantité d'eau pour l'irrigation provenant des précipitations et des nappes souterraines s'avère insuffisante, d'où le recours à l'utilisation des eaux usées traitées.

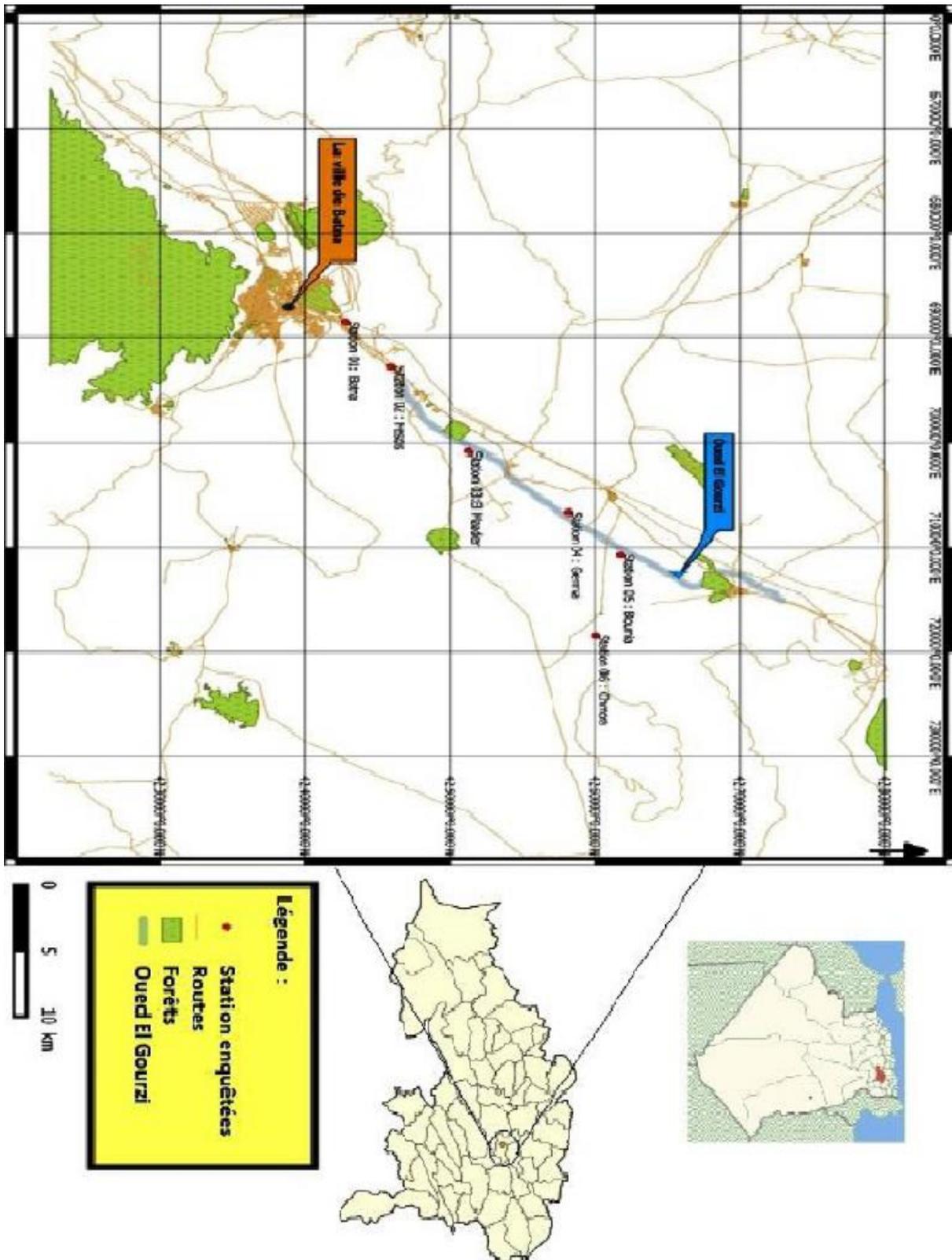


Figure I-16 : Carte géographique représentant la zone du sol d'étude (Tamrabet Lahbib, 2011).

Références bibliographiques

- Abid Hacini Ouarda. (1987). Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse.
- A. Hannachi, R. Gharzouli, Y. Djellouli Tabet, & Daoud, A. Wastewater reuse in agriculture in the outskirts of the city Batna (algeria). *Journal of Fundamental and Applied Sciences*.
- Abdelkader, Elaziouti, & Laouedj, Nadjia. (2010). Kinetics on the Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions over Maghnia Montmorillonite Adsorbent. *Journal of the Korean Chemical Society*, 54. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2010.54.5.603>
- Abdelkader, Elaziouti, Laouedj, Nadjia, & Bekka, Ahmed. (2011). Effect of pH Solution on the Optical Properties of Cationic Dyes in Dye/Maghnia Montmorillonite Suspensions. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 02. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000113>
- Aboelenin, Reham, Kheder, Sohair, Farag, Hala, & Nabarawy, Thoria. (2017). Removal of Cationic Neutral Red Dye from Aqueous Solutions using Natural and Modified Rice Straw. *Egyptian Journal of Chemistry*, 60. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2017.1124.1055>
- Abu-Hassanein, Zeyad S., Benson, Craig H., & Blotz, Lisa R. (1996). Electrical Resistivity of Compacted Clays. *Journal of Geotechnical Engineering*, 122(5), 397-406. [https://doi.org/doi:10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1996\)122:5\(397\)](https://doi.org/doi:10.1061/(ASCE)0733-9410(1996)122:5(397))
- Adamu, Admasu. (2008). *Adsorptive Removal of reactive Azo Dyes using Industrial Residue Ethiopia: Addis Ababa University*].
- Agarwal, K., & Chowdhury, P. (2013). A project report on removal of dyes using conventional and advanced adsorbents.
- Ali, Hazrat. (2010). Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1), 251-273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>
- Allen, S, Koumanova, B, & Keir, D. (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review).
- Alloway, Brian J. (1995). *Heavy metals in soils trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (B. J. Alloway, Ed.). Springer, Dordrecht. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Amarah, Jamal Omar Mohamed. (2015). *Removal of Methylene Blue from Industrial Wastewater in Palestine Using Polysiloxane Surface Modified with Bipyrzolic Tripodal Receptor University, Nablus, Palestine*].
- Bauer, Christophe, Jacques, Patrice, & Kalt, André. (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(1), 87-92. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00391-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00391-4)

- Bensalah, Hiba, Younssi, Saad Alami, Ouammou, Mohamed, Gurlo, Aleksander, & Bekheet, Maged F. (2020). Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies. *Journal of environmental chemical engineering*, 8(3), 103807. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807>
- Bentahar, Safae, Dbik, Abdellah, El Khomri, Mohammed, Nouredine, El Messaoudi, & Lacherai, Abdellah. (2018). Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. *Groundwater for Sustainable Development*, 6, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.02.002>
- Bernardet, Véronique. (2005). *Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI* [Université de Bourgogne]. Cnrs Univ-bourgogne. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00107051>
- Berner, Robert A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*, 51(2), 359-365. <https://doi.org/10.1306/212f7c7f-2b24-11d7-8648000102c1865d>
- Betianu, Camelia, Gavrilescu, Maria, & Bulgariu, Dumitru. (2011). Studies on Sorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Soil. *International Journal of Environmental Research*, 5, 177-188.
- Beyene, Hayelom Dargo. (2014). The potential of dyes removal from textile wastewater by using different treatment technology, a Review. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, 2, 347.
- Bolan, N. S., Barrow, N. J., & Posner, A. M. (1985). Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides. *Journal of Soil Science*, 36(2), 187-197. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1985.tb00323.x>
- Bolotin, P. A., Baranovsky, S. F., & Evstigneev, M. P. (2006). Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(3), 693-697. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.08.005>
- Brady, N., & Weil, Raymond. (1996). *The Nature and Properties of Soil*.
- Brewer, Roy. (1964). *Fabric and mineral analysis of soils* (First Edition. ed.). John Wiley & Sons,.
- Buss, D. (1992). Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. Von U. Schwertmann und R. M. Cornell. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1991. XIV, 137 S., geb. DM 118.00. @ ISBN 3 52W 2699Q 6/P 8957S 858 9. *Angewandte Chemie*, 104, 1569-1569.
- Caillère, Simonne; Hénin Stéphane, ; Rautureau Michel,. (1982). *Minéralogie des argiles . 1. Structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures* (Masson ed.).

- Chaibakhsh, Naz, Ahmadi, Neda, & Zanjanchi, Mohammad Ali. (2016). Optimization of photocatalytic degradation of neutral red dye using TiO₂ nanocatalyst via Box-Behnken design. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 57(20), 9296-9306. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1030705>
- Chakraborty, Sagnik, Chowdhury, Shamik, & Das Saha, Papita. (2011). Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1533-1541. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058>
- Chapman, David Leonard. (1913). LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 25(148), 475-481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>
- Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W., & Woo, S. H. (2009). Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. *Bioresour Technol*, 100(17), 3862-3868. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.023>
- Chen, K. C., Wu, J. Y., Yang, W. B., & Hwang, S. C. (2003). Evaluation of effective diffusion coefficient and intrinsic kinetic parameters on azo dye biodegradation using PVA-immobilized cell beads. *Biotechnol Bioeng*, 83(7), 821-832. <https://doi.org/10.1002/bit.10730>
- Chen, Wei, Duan, Lin, & Zhu, Dongqiang. (2007). Adsorption of Polar and Nonpolar Organic Chemicals to Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8295-8300. <https://doi.org/10.1021/es071230h>
- Chiou, C. T., Peters, L. J., & Freed, V. H. (1979). A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 206(4420), 831-832. <https://doi.org/10.1126/science.206.4420.831>
- Chou, Kan-Sen, Tsai, Jyh-Ching, & Lo, Chieh-Tsung. (2001). The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash. *Bioresource technology*, 78(2), 217-219. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00116-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00116-4)
- Christie, R.M. (2007). *Environmental Aspects of Textile Dyeing* (E. Science, Ed.).
- Claire Chenu, & Bruand, Ary. (1997). *Constituants et Organisation du sol: Interface fragile* (INRA éditions ed.).
- Crini, Grégorio. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Cui, Dan, Guo, Yu-Qi, Lee, Hyung-Sool, Cheng, Hao-Yi, Liang, Bin, Kong, Fan-Ying, Wang, You-Zhao, Huang, Li-Ping, Xu, Mei-Ying, & Wang, Ai-Jie. (2014). Efficient azo dye removal in bioelectrochemical system and post-aerobic bioreactor: Optimization and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 243, 355-363. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.082>

- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1), 135-224. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Daddow, Richard L.; , & Warrington, Gordon.; . (1983). *Growth-limiting soil bulk densities as influenced by soil texture [1983]Watershed Systems Development Group*. United States: Watershed Systems Development Group, USDA Forest Service
- Daniel, Grunberger. (1995). *Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction* [doctorat, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc,.].
- Daniels, W., & Haering, Kathryn. (2015). The Mid-Atlantic Nutrient Management Handbook Chapter 3. Concepts of Basic Soil Science. In.
- Dehghani, Mansooreh. (2014). Application of Electrocoagulation Process for Reactive Red 198 Dye Removal from the Aqueous Solution. *Iranian Journal of Health Sciences*, 2014; 2(2): 1-9, 1-9.
- DPEA. (2000). *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*.
- Dubinín, M. (1947). The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, 55, 327-329.
- Duchaufour, Philippe. (1995). *L'évolution des sols. Essais sur la dynamique des profils* (P. Masson, Ed. 4^{ème} édition ed.).
- Dzombak, David A, & Luthy, Richard G. (1984). Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. *Soil Science*, 137(5), 292-308. https://journals.lww.com/soilsci/Fulltext/1984/05000/ESTIMATING_ADSORPTION_OF_POLYCYCLIC_AROMATIC.2.aspx
- Eid, Joanna. (2016). *Élaboration d'un éco-géo-matériau à base de terre crue*. [doctorat, Université du Havre].
- El-Shafey, El-Said Ibrahim, Al-Lawati, Haider, & Al-Sumri, Asmaa Soliman. (2012). Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *Journal of Environmental Sciences*, 24(9), 1579-1586. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60949-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60949-2)
- El Haddad, Mohammadine, Slimani, Rachid, Mamouni, Rachid, ElAntri, Saïd, & Lazar, Saïd. (2013). Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 14(1), 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.03.002>
- Eslinger, E., & Pevear, D. (1988). *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. <https://books.google.dz/books?id=5nu1AAAACAAJ>
- Fatiha, Mahammedi, & Belkacem, Benguella. (2016). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using natural clay.

- Fonte, Steven Vanek et Steven. (2020). *Manuel d'évaluation de la santé des sols Projet transversal sur les sols Communauté de pratique d'Afrique de l'Ouest*. Fondation McKnight Version 6.4,
- Fukue, M., Minato, T., Horibe, H., & Taya, N. (1999). The micro-structures of clay given by resistivity measurements. *Engineering Geology*, 54(1), 43-53. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(99\)00060-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-7952(99)00060-5)
- Furusawa, Takehiko, & Smith, J. M. (1974). Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption studies. *AICHE Journal*, 20(1), 88-93. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690200111>
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., & Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *J Hazard Mater*, 140(1-2), 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.056>
- George, Tchobanoglous, & Frank, Kreith. (2002). *Handbook of Solid Waste Management, Second Edition* (2nd ed. ed.). McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071356237>
- Ghosh, Dipa, & Bhattacharyya, Krishna G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295-300. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3)
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theor. J. Colloid Interf. Sci. 47, 755–765.
- Gouy, M. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, 9, 457 - 468. <https://doi.org/10.1051/jphysap:019100090045700>
- Grahame, David C. (1947). The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 41(3), 441-501. <https://doi.org/10.1021/cr60130a002>
- Guiza, Sami, Bagane, Mohamed, Al-sudani, A. R., & Ben Amor, Hédi. (2004). Adsorption of Basic Dyes onto Natural Clay. *Adsorption Science & Technology*, 22, 245-255. <https://doi.org/10.1260/0263617041503462>
- H. M. F. Freundlich. (1906). "Over the Adsorption in Solution," *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, Andreas, & Vermeulen, Theodore. (1966). Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212-223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Horcajada, Patricia, Serre, Christian, Maurin, Guillaume, Ramsahye, Naseem A., Balas, Francisco, Vallet-Regí, María, Sebban, Muriel, Taulelle, Francis, & Férey, Gérard. (2008). Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery.

- Journal of the American Chemical Society*, 130(21), 6774-6780.
<https://doi.org/10.1021/ja710973k>
- Hunger, Klaus. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications* (J. W. Sons, Ed.).
- Ibrahim, Ahmed, El Fawal, Gomaa Farouk, & Akl, Magda A. (2019). Methylene Blue and Crystal Violet Dyes Removal (As A Binary System) from Aqueous Solution Using Local Soil Clay: Kinetics Study and Equilibrium Isotherms. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62(3), 541-554. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2018.4113.1360>
- İnci, İsmail, Bayazit, Şahika Sena, & Uslu, Hasan. (2011). Investigation of Adsorption Equilibrium and Kinetics of Propionic Acid and Glyoxylic Acid from Aqueous Solution by Alumina. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(8), 3301-3308. <https://doi.org/10.1021/je2000765>
- Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A., & Liu, H. (2010). Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *J Hazard Mater*, 181(1-3), 1039-1050. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.119>
- Jasmund, K., & Lagaly, Gerhard. (1993). *Tonminerale und Tone : Struktur, Eigenschaften, Anwendungen, und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Steinkopff.
- K, Ivanov. (1996). Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper. *Papier-Zeitschrift fur die Erzeugung von Holzstoff Zellstoff Papier und Papp*, 50(7), 456-459.
- Kalebaila, Kennedy, Maseka, Kenneth, & Mbulo, Misheck. (2018). Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals. *Open Journal of Applied Sciences*, 08, 355-369. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2018.88027>
- Karim, Asmaa, Mounir, Badia, Hachkar, Mohsine, Bakasse, Mina, & Yaacoubi, Abdelghani. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 23(4), 375-388. <https://doi.org/10.7202/045099ar>
- Kimmins, J.P. (1997). *Forest Ecology: A Foundation for Sustainable Management*. Prentice Hall. <https://books.google.dz/books?id=abEsAQAAMAAJ>
- Kitagawa, Susumu, Kitaura, Ryo, & Noro, Shin-ichiro. (2004). Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
- Lagergren, S.K (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Lahbib, Tamrabet. (2011). *Contribution à l'étude de la valorisation des eaux usées en maraichage* Université Hadj Lakhdar – Batna (Algérie)].
- Langmuir, Irving. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>

- Langmuir, Irving. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larbi, F. (2008). *Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles* Université d'Oran ES-SENIA].
- « *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*. (2009). france: Lucie Pasquier
- Lazaridis, N. K., & Asouhidou, D. D. (2003). Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO(3) hydrotalcite. *Water Res*, 37(12), 2875-2882. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(03\)00119-2](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(03)00119-2)
- Lellis, Bruno, Fávaro-Polonio, Cíntia Zani, Pamphile, João Alencar, & Polonio, Julio Cesar. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275-290. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Lian, L., Guo, L., & Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J Hazard Mater*, 161(1), 126-131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.063>
- Liu, Shaogang, Ding, Yuqiu, Li, Pengfei, Diao, Kaisheng, Tan, Xuecai, Lei, Fuhou, Zhan, Yanhui, Li, Qiangming, Huang, Bin, & Huang, Zaiyin. (2014). Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide. *Chemical Engineering Journal*, 248, 135-144. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.026>
- Liu, Wenjie, Yao, Chao, Wang, Maohua, Ji, Junling, Ying, Lin, & Fu, Chengyi. (2013). Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(3), 655-662. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ep.11680>
- Low, P. F., Mitchell, J., Sposito, G., Olphen, H., Gu ven, N., & Pollastro, R. M. (1992). Clay-Water Interface and Its Rheological Implications.
- Luckham, Paul F., & Rossi, Sylvia. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1), 43-92. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6)
- M, El Madani. (2004). *Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron* Mohamed V- Agdal Rabat].
- Mahmoodi, Niyaz Mohammad, Salehi, Raziyeh, Arami, Mokhtar, & Bahrami, Hajir. (2011). Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. *Desalination*, 267(1), 64-72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.007>
- Malinauskiene, Laura, Zimerson, Erik, Bruze, Magnus, Ryberg, Kristina, & Isaksson, Marlène. (2012). Are allergenic disperse dyes used for dyeing textiles? *Contact Dermatitis*, 67(3), 141-148. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.2012.02129.x>

- Mall, Indra D., Srivastava, Vimal C., & Agarwal, Nitin K. (2006). Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, 69(3), 210-223. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>
- Mane, Venkat, & Babu, P. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.013>
- McKendry, Peter. (2019). *SOIL CLASSIFICATION_CWEM Postgraduate Diploma 2012*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20480.58883>
- Mishra, G., & Tripathy, Manisha. (1993). A Critical Review of the Treatments for Decolourization of Textile Effluent. *Colourage*, 40, 35-38.
- Mohammed, Fadhil Muhi. (2011). *Modelling and Design of Water Treatment Processes Using Adsorption and Electrochemical Regeneration* [University of Manchester]. Manchester, UK.
- Mouzdahir, Y., Elmchaouri, Abdellah, Mahboub, R., Gil, Antonio, & Korili, S. (2010). Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination*, 250, 335-338. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.052>
- Mundada, Priya, Brighu, Urmila, & Gupta, Akhilendra. (2017). Removal of methylene blue on soil: An alternative to clay. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 58, 267-273. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0215>
- Murali, R., Murthy, C., & Sengupta, R. (2014). Adsorption studies of toxic metals and dyes on soil colloids and their transport in natural porous media. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0718-5>
- Naib, Naima. (2006). *Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, par les plans d'expérience* [Université M'hamed Bougara Boumerdes].
- Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3), 583-590. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>
- Nhatasha, Sharifah, & Jaafar, Syed. (2006). Adsorption study - dye removal using clay.
- Nortcliff, Stephen, Hulpke, Herwig, Bannick, Claus G, Terytze, Konstantin, Knoop, Gerhard, Bredemeier, Michael, & Schulte-Bisping, Hubert. (2011). Soil, 1. Definition, Function, and Utilization of Soil. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/14356007.b07_613.pub3
- Oladoja, N., Aboluwoye, C. O., & Oladimeji, Y. B. (2008). Kinetics and isotherm studies on Methylene Blue adsorption onto ground palm kernel coat. *Env. Sci*, 32, 303-312.

- Paşka, O., Ianoş, R., Păcurariu, C., & Brădeanu, A. (2014). Magnetic nanopowder as effective adsorbent for the removal of Congo Red from aqueous solution. *Water Sci Technol*, 69(6), 1234-1240. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.827>
- Pluart, Loïc, Duchet, Jannick, Sautereau, H., Halley, Peter, & Gerard, Jean-François. (2004). Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Applied Clay Science*, 25, 207-219. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.11.004>
- Purkait, M. K., DasGupta, S., & De, S. (2005). Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *J Environ Manage*, 76(2), 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.01.012>
- Purkait, M. K., Maiti, A., DasGupta, S., & De, S. (2007). Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *J Hazard Mater*, 145(1-2), 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.021>
- Rémy Fulcrand. (2009). *Etude et développement d'une plateforme microfluidique dédiée à des applications biologiques Intégration d'un actionneur magnétique sur substrat souple*. [Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier Toulouse III U.F.R PCA].
- Rhoades, J. D., Raats, P. A. C., & Prather, R. J. (1976). Effects of Liquid-phase Electrical Conductivity, Water Content, and Surface Conductivity on Bulk Soil Electrical Conductivity. *Soil Science Society of America Journal*, 40(5), 651-655. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000050017x>
- Sahu, R. (2015). Removal of Congo Red Dye from Water Using Orange Peel as an Adsorbent.
- Saidi, F.Z. (2013). *Elimination du bleu deméthylène par des procédés d'oxydation avancée*, Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen].
- Salim, Bekouche. (2003). *Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO2* Université Mentouri Constantine].
- Sanchez-Martin, M.J, & Sanchez-Camazano, M. (1988). *Influence of Organic Matter & Clay Fraction in Pesticide Adsorption by Soil. Importance of Pesticide Structure. In : Methodological Aspects of the Study of Pesticide Behaviour in Soil*.
- Sarma, Gautam Kumar, SenGupta, Susmita, & Bhattacharyya, Krishna G. (2011). Methylene Blue Adsorption on Natural and Modified Clays. *Separation Science and Technology*, 46(10), 1602-1614. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.565012>
- Schlesinger, William H., & Andrews, Jeffrey A. (2000). Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry*, 48(1), 7-20. <https://doi.org/10.1023/A:1006247623877>
- Schoonover, Jon E., & Crim, Jackie F. (2015). An Introduction to Soil Concepts and the Role of Soils in Watershed Management. *Journal of Contemporary Water Research & Education*, 154(1), 21-47. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1936-704X.2015.03186.x>
- Schulze, Darrell G. (2002). Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X.: Alain Bouchet, Alain Meunier and Paul Sardini. Bulletin Centre Recherches Elf Exploration Production Mémoire 23, 136 pp., 126 figures, 30

- tables, 2000. [ISBN 2-901 026-50-8]. Price \$29 including surface-rate shipping and handling (+\$10 by airmail, or +\$5 by priority mail (available from the Clay Minerals Society office)). *Clays and Clay Minerals*, 50(2), 294-295.
- Shayesteh, Hadi, Rahbar-Kelishami, Ahmad, & Norouzbeigi, Reza. (2016). Evaluation of natural and cationic surfactant modified pumice for congo red removal in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 1-11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.053>
- Smaranda Bețianu, Camelia, Cozma, Petronela, Roșca, Mihaela, Comăniță Ungureanu, Elena-Diana, Mămăligă, Ioan, & Gavrilescu, Maria. (2020). Sorption of Organic Pollutants onto Soils: Surface Diffusion Mechanism of Congo Red Azo Dye. *Processes*, 8(12), 1639. <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/12/1639>
- Smaranda, C., Bulgariu, D., & Gavrilescu, M. (2009). An investigation of the sorption of Acid Orange 7 from aqueous solution onto soil. *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 1391-1402.
- Soltner, Dominique. (2017). *Les bases de la production végétale – Tome 1: Le sol et son amélioration* (Soltner., Ed. 27ème édition ed.).
- Spólnik, Paweł, Stopa, Barbara, Piekarska, Barbara, Jagusiak, Anna, Konieczny, Leszek, Rybarska, Janina, Król, Marcin, Roterman, Irena, Urbanowicz, Barbara, & Zięba-Palus, Janina. (2007). Research Article: The Use of Rigid, Fibrillar Congo Red Nanostructures for Scaffolding Protein Assemblies and Inducing the Formation of Amyloid-like Arrangement of Molecules. *Chemical Biology & Drug Design*, 70(6), 491-501. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1747-0285.2007.00589.x>
- Sposito Garrison. (1989). surface reactions in natural aqueous colloidal systems, . *chimia*, vol 43, ,pp. 169-176.
- Stern, Otto. (1924). Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 30(21-22), 508-516. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>
- Tabular Information. (2008). In *Glossary of Soil Science Terms 2008* (pp. 76-80). <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/2008.glossarysoilscienceterms.app1>
- Tan, I. A. W., Hameed, B. H., & Ahmad, A. L. (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 127(1), 111-119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.010>
- Temkin, M.I., and Pyzhev, V. . (1940.). Kinetic of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst, . *Acta Phy. Chem, URSS* , , 12, 327-356.
- Tertre, Emmanuel. (2005). *Adsorption de Cs+, Ni2+ et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'a 150°C : Etude experimentale et modelisation* Université Paul Sabatier - Toulouse III]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00116839>
- Tombácz, Etelka, Libor, Zsuzsanna, Illés, Erzsébet, Majzik, Andrea, & Klumpp, Erwin. (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of

- clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 35, 257-267. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2003.11.002>
- Tonkin, J. W., Balistrieri, L. S., & Murray, J. W. (2004). Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry*, 19(1), 29-53. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00115-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00115-X)
- Toor, Manjot. (2011). Enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal: physiochemical modification and characterization.
- Toor, Manjot, & Jin, Bo. (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, 79-88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.089>
- Van Proosdij E.M. T, & J., Reddy K. (1997). Immobilization of contaminants with in situ calcite precipitation : a preliminary evaluation. In Contaminated Soils. 3rd International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements.,
- Vijayakumar, Govindasamy, Dharmendirakumar, Mahendradas, Renganathan, Sahadevan, Sivanesan, Subramania, Baskar, Gurunathan, & Elango, Kuppanagounder P. (2009). Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Perlite. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 37(4-5), 355-364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/clen.200800228>
- Vimonses, Vipasiri, Lei, Shaomin, Jin, Bo, Chow, Chris, & Saint, Christopher. (2009). Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *Applied Clay Science*, 43, 465-472. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.008>
- Vimonses, Vipasiri, Lei, Shaomin, Jin, Bo, Chow, Chris W. K., & Saint, Chris. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148(2), 354-364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.009>
- Wilson , Thomas M. (1907). On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *Journal of Experimental Medicine*, 9(6), 645-644. <https://doi.org/10.1084/jem.9.6.645>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 209, 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yang, X., & Al-Duri, B. (2005). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J Colloid Interface Sci*, 287(1), 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.093>
- Zaidman, M. D., Middleton, R. T., West, L. J., & Binley, A. M. (1999). Geophysical investigation of unsaturated zone transport in the Chalk in Yorkshire. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 32(2), 185-198. <https://doi.org/10.1144/gsl.Qjeg.1999.032.P2.08>
- Zaker, Yeakub, Hossain, Mohammad, & Islam, Tajmeri. (2013). Effect of Various Factors on the Adsorption of Methylene Blue on Silt Fractionated from Bijoypur Soil, Bangladesh. *Int. Res. J. Environment Sci.*, 2, 1-7.

- Zhou, Q., Xie, C., Gong, W., Xu, N., & Zhou, W. (2011). Comments on the method of using maximum absorption wavelength to calculate Congo Red solution concentration published in *J. Hazard. Mater.* *J Hazard Mater*, 198, 381-382. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.015>
- Zhou, Zhihong, & Gunter, William D. (1992). The Nature of the Surface Charge of Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 40(3), 365-368. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400320>

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Analyse physico-chimique du sol

II.1.1. Analyse physique

II.1.1.1. Granulométrie

L'objectif de l'analyse granulométrique est de quantifier les particules minérales élémentaires qui regroupent des classes bien définies et donnent la composition granulométrique d'un sol. Pour cela la méthode pipette Robinson internationale ([Patin Jacqueline, 1963](#)) est utilisée.

Elle permet de classer les particules minérales des agrégats en un nombre défini de fraction en se basant sur différents diamètres, supposant que ces particules minérales sont sphériques. Cette méthode consiste en une extraction à froid par une solution d'oxalate d'ammonium à pH= 7, à température 20°C et sous agitation. Elle est basée sur la loi de Stokes.

Plusieurs traitements chimiques préalables servent à obtenir une bonne dispersion des particules qui préexistent dans l'échantillon étudié. Ils servent donc à désagréger complètement les agrégats (détruire les « ponts » constitués par le complexe argilo-humique. Le premier traitement assure la destruction de la matière organique à l'aide de l'eau oxygénée. Puis, en l'absence de ciments détruit, une longue agitation dans l'eau suffit, en présence de l'hexamétaphosphate de sodium qui joue le rôle de dispersant et à chaud.

La méthode ROBINSON est utilisée pour déterminer la fraction des particules plus petites que 38 micromètres (argiles et limons fin). Cette méthode est basée sur la différence de vitesse de sédimentation entre les particules légères et les plus grosses. La granulométrie des autres fractions supérieures à 38 micromètres est réalisée par des tamis calibrés. Les résultats sont donnés en %.

On prend deux échantillons et on fait la destruction de la matière organique (MO) avec l'eau oxygénée.

. Réactifs :

- Eau oxygénée
- Hexamétaphosphate de sodium
- Acide chlorhydrique si on procède à l'élimination du calcaire

- Ammoniaque pure

Mode opératoire :

1 – destruction de la matière organique :

- Si le sol ne contient pas de calcaire ; mouiller l'échantillon avec l'eau distillée.
- Ajouter avec précaution 50 ml d'eau oxygénée. une mousse apparaît et d'autant plus abondante qu'elle contient une quantité importante de matière organique, surveiller la pour qu'elle ne provoque pas de débordements.
- Agiter fréquemment le bécher pour faire descendre la mousse en y ajoutant au besoin quelque goutte d'alcool éthylique pour faciliter la destruction.
- Porter au bain de sable (chauffage lent). Evaporer partiellement jusqu'à ce que l'effervescence s'arrête.
- Ajouter l'eau oxygénée plusieurs fois jusqu'à ce que la mousse disparaisse.
- La réaction est terminée quand la mousse a disparue et que les petites bulles d'oxygène ne viennent plus crever en surface
- Le traitement peut demander plusieurs heures et nécessite de nouvelles additions d'eau oxygénée si le sol est très humifère.
- L'échantillon doit rester toujours mouillé.

2 – Dispersion :

Faire passer L'échantillon de la terre mouillé dans un flacon d'un litre ; avec un jet de pissette d'eau distillée et sans dépasser le volume de 500ml.

- Ajouter 40 ml d'une solution dispersante d'Hexamétaphosphate de sodium.
- Agiter pendant une demi-heure.
- Transvaser la suspension dans une allonge à sédimentation et compléter au volume d'un litre par addition d'eau distillée.
- Disperser définitivement l'éprouvette dans un endroit à une température plus ou moins constante.

- Assurer la remise en suspension totale des particules par une agitation énergétique à l'aide d'une tige en verre.
- Déclencher immédiatement un chronomètre.
- Fermer le robinet de la pipette robinson.
- Descendre la pipette jusqu'à ce que l'embout touche le niveau supérieur de la suspension et noter la position de l'indicateur sur la règle graduée.
- Descendre la pipette de 10cm 20 à 30 secondes avant la fin du délai de sédimentation pour la fraction.
- Ouvrir lentement le robinet au temps (t) et aspirer très régulièrement pour remplir la pipette
- Fermer le robinet et quand le liquide arrive à son nouveau et trop pleine par l'ajutage latéral.
- Remonter la pipette ; vider lentement son contenu dans une capsule tarée de 50 à 100 ml
- Placer celle-ci à l'étuve à 105°C jusqu'à dessiccation totale.
- Peser le résidu sec

3- représentation des résultats : les résultats peuvent être représentés dans le diagramme triangulaire des textures.

II.1.1.2. Densité apparente

La densité est un poids par unité de volume d'un objet exprimée en gramme par centimètre cube (g/cm^3). Il existe deux types de densité pour les sols. La densité réelle (d_r) correspond à la densité d'un sol sèche et désagrégé, elle a pour moyenne $2,65 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Soltner, Dominique, 2017) ; par contre la densité apparente (d_a) correspond au poids sec d'un volume de sol dont non désagrégé. Elle est aussi la masse d'une unité de volume du sol séché à 105 °C. Ce volume se compose des solides et des pores.

La densité apparente du sol est mesurée par la méthode des cylindres, connaissant le poids sec des échantillons à 105 °C et le volume des cylindres des prélèvements utilisés (Blake J.R & Hartge K.H, 1986). Elle explique généralement l'état de compacité du sol et aussi sa porosité totale (& F. Kambele S. Alongo, 2013).

Elle a une relation avec la nature et l'architecture des composants du sol (A. Chauvel, 1977). Elle permet, en plus, de calculer la porosité et d'estimer ainsi indirectement la perméabilité, la résistance l'enfoncement des racines dans le sol (C Maertens, 1964), l'adhésion des horizons (G Yoro, 1983) et la réserve en eau du sol (Henin S et al., 1969).

La densité apparente est calculée par l'équation suivante :

$$\text{La densité apparente} = \frac{\text{masse sèche du sol à } 105^{\circ}\text{C}}{v} \quad (\text{II.1})$$

Où :

V : est le volume du cylindre. Il est déterminé par :

$$V = \pi \times r^2 \times h \quad (\text{II.2})$$

r et h : sont respectivement, le rayon et la hauteur du cylindre de prélèvement.

II.1.2. Analyse chimique

II.1.2.1. Acidité du sol

Le pH du sol est la mesure de l'acidité ou l'alcalinité d'un sol c'est-à-dire la concentration de la solution du sol en ions d'hydrogène [H⁺]. La mesure du pH dans une suspension de sol évalue l'acidité d'une solution en équilibre avec le sol.

La mesure de pH du sol s'effectue avec un pH-mètre (HANNA HI 3220 pH/ORP Meter) et rapport (sol/eau) 1/2,5.

A. L'acidité active

Elle est mesurée par le pH eau, appelée de la sorte parce que l'échantillon de terre est placé dans l'eau distillée. Cette acidité représente le pH de la solution du sol (lié aux ions H⁺ dissous). Le pH eau est considéré comme celui que subissent les racines et les micro-organismes dans le sol. Généralement, quand on parle de pH du sol, il s'agit du pH eau.

Analyse du pH – Rapports 1/2.5 (Clément Mathieu et Françoise Pieltain, 2003):

Peser 10g de sol après avoir passé ce dernier au tamis à mailles de 2 mm. Mettre dans un bécher ajouter 25ml de l'eau distillée puis agitée 30mn à l'aide d'un agitateur magnétique. Laisser en repos pendant 10mn. Mesurez le pH.

B. L'acidité échangeable

Elle s'évalue par le pH KCl. L'eau utilisée pour la mesure du pH eau est remplacée par une solution de KCl, 1M. Les ions K^+ vont prendre la place des ions aluminium et hydrogène se trouvant sur le complexe argilo-humique aisément extractibles. Le pH KCl convient à la concentration en ions H^+ du sol obtenu après ajout de KCl. Le pH KCl est donc toujours plus acide que le pH eau. Il est inférieur au PH eau, de 0,5 à 1,5 unités.

Les agronomes jugent que le pH eau est trop variable selon les années et les conditions de prélèvements, alors que le pH KCl est plus stable et reflète mieux les échanges de la vie du sol. Plus le sol dispose d'une acidité de réserve, plus il pourra s'acidifier facilement.

Mesure du pH KCl

Le même protocole pour le pHeau mais l'eau distillée est remplacée par une solution de chlorure de potassium à 1 mol/l (Clément Mathieu et Françoise Pielain, 2003).

II.1.2.2. Conductivité électrique du sol

La conductivité électrique donne des informations sur la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Dans notre cas elle évalue la salinité du sol. Est mesurée à l'aide d'un conductimètre et selon un rapport 1/5.

Mesure de la conductivité électrique (Clément Mathieu et Françoise Pielain, 2003)

Peser 10g de sol préalablement tamisé au tamis à mailles de 2 mm. Mettre cette masse dans un bécher et ajouter 50ml de l'eau distillée puis agitée 30 mn à l'aide d'un agitateur magnétique. Lire la conductivité électrique (CE) en ds/m sur un conductimètre, calculer la conductivité électrique selon la formule suivante :

$$CE = \frac{VL}{K} \times F(t) \quad (II.3)$$

Avec :

VL : Valeur lue sur conductimètre

K : Constant de la cellule = 0,84

F(t) : Facteur de correction de la température.

II.1.2.3. Analyse du calcium dans le sol

Le calcium existe dans tous les sols, mais sous plusieurs formes et en proportion variable. Les formes insolubles (calcaire inactif et calcaire actif) ont une relation avec l'altération de la roche mère. Elles se trouvent beaucoup plus dans les sols de nature calcaire.

Le calcaire inactif existe sous forme de (blocs, de graviers ou de sables). Le calcaire actif est de même nature que le calcaire inactif mais sous forme plus fine (existe dans les limons ou certaines argiles). Ces formes très fines sont transformées chimiquement par l'eau et le CO₂ en calcium soluble.

Le calcium soluble se trouve sous une variété de formes dans la solution du sol et toutes ces formes peuvent libérer des ions Ca²⁺. Ces ions Ca²⁺ sont ceux capables d'être adsorbés sur le complexe argilo-humique où se réalisent les échanges cationiques. Les quantités de calcium présentes sous chaque forme, déterminent l'état calcique du sol.

Analyse du calcaire actif : (G Drouineau, 1942)

La solubilisation du calcaire actif est réalisée par une solution d'oxalate d'ammonium (2N), l'oxalate est éliminé par filtration après avoir précipité, le reliquat de solution d'oxalate non utilisé est dosé par du permanganate de potassium en milieu acide.

Peser 1g de sol sec mettre dans un bécher de 500mL, ajouter 100 mL de solution d'oxalate d'ammonium puis agitée pendant 2 heures, filtrer en rejetant les 1ère mL du filtrat. Prélever 10 ml du filtrat à la pipette et mettre dans une fiole conique de 400 ml, ajouter 100 mL d'eau déminéralisée et 5mL d'acide sulfurique concentré (dans une fiole de 1000 mL contenant environ 500 mL d'eau déminéralisée, ajouter lentement 200 mL d'acide sulfurique pur, ajuster au volume et homogénéiser). Chauffer jusqu'à 1ère ébullition. Titrer par le permanganate de potassium 0.02mol/L jusqu' à persistance de la couleur rose soit n mL le volume de permanganate de potassium. Faire un témoin à blanc dans les mêmes conditions et avec les mêmes produits (doser 10 mL de solution d'oxalate d'ammonium soit N mL le volume de permanganate de potassium).

1mLde solution de permanganate de potassium correspond à 0.005 de carbonate de calcium. La quantité de calcaire actif dans 10 mL du filtrat est égale à :

$$(N-n) \times 0.005 \text{ g}$$

Dans la prise d'essai, elle est égale à :

$$(N-n) \times 0.005 \times \frac{V}{A}$$

V : volume initial

A : aliquote

Dans 100g de sol, la quantité de calcaire actif est alors égale

$$\text{CaCO}_3 = (N-n) \times 0.005 \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{1} = 5(N-n) \text{ en \%} \quad (\text{II.4})$$

Dosage du calcaire total :

La méthode utilisée est la méthode gazométrique ; par un calcimètre de BERNARD (Clément Mathieu et Françoise Pieltain, 2003):

L'action de l'acide chlorhydrique (HCl) sur les carbonates existant dans le sol dégage du CO₂. L'objectif de cette méthode est de mesurer le volume de CO₂ dégagé et le convertir en CaCO₃ selon la réaction suivante :



Puis on compare ce volume à un volume étalon dégagé par une quantité connue de CaCO₃ pure.

1 mole de CaCO₃ pèse 100 g donne 22.4 L de CO₂ à la pression de 1 atm et à 0 °C, 1 L de CO₂ obtenu dans les mêmes conditions donne 4.5 de CaCO₃

Peser 0,5g de sol mettre dans un Erlenmeyer du calcimètre de BERNARD (humidifier l'échantillon de sol avec le moins d'eau possible pour chasser l'air inclus dans le sol), ajouter 10 ml de HCl dilué à 1/2. Egaliser les pressions d'air de part et d'autre de la colonne liquide du calcimètre. Puis fermer l'erlenmeyer, et l'incliner pour faire couler l'acide sur le sol jusqu' à le dégagement totale de CO₂ lire le niveau dégagé V₁. Equilibrer les niveaux en abaissant l'ampoule afin que le liquide soit dans le même niveau dans l'ampoule et le tube. Faire un témoin à blanc avec CaCO₃ (0,3g) pur dans les mêmes conditions et avec les mêmes produits. Noter le volume dégagé V₂ et appliquer la formule :

$$\text{CaCO}_3 \text{ \%} = \frac{V_1 \times 30}{V_2 \times P} \quad (\text{II.5})$$

Où :

V1 : Volume de CO₂ dégagé pour mg de sol

V2 : Volume de CO₂ produit par 0,3g de CaCO₃ pur

P : P : prise d'essai du sol en g.

II.1.2.4. Dosage du carbone et matière organique

Pour doser la matière organique dans le sol, on dose simplement le carbone. La méthode de Walkley et Black modifiée est utilisée (A. and Black Walkley, I.A. , 1934).

L'objectif de la méthode de Walkley et Black consiste à oxyder du carbone organique contenu dans un échantillon de sol par du bichromate de potassium K₂Cr₂O₇ à 0.1666 mol/L en milieu sulfurique (0.25 mol/L) à chaud (T=250°C pendant 10 mn).

La quantité de K₂Cr₂O₇ réduite est proportionnelle à la teneur en carbone organique. L'excès du bichromate est titré par le sel de MOHR (sulfate de fer et de NH₄ 0.5mol/L).

Le carbone organique est estimé à 58% de la MO, d'où le pourcentage de la matière organique (%MO) existante dans le sol est obtenu selon la formule suivante :

$$\text{MO\%} = \text{C\%} \times 1,72 \quad (\text{II.6})$$

Où :

C% : est la teneur en carbone organique.

II.1.2.5. Dosage de l'azote total

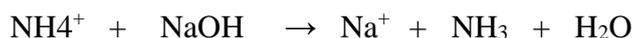
Pour le dosage de l'azote total, la méthode KJELDAHL est utilisée (Clément Mathieu et Françoise Pieltain, 2003).

La méthode consiste à la destruction de la matière organique à chaud par l'acide sulfurique concentré en présence d'un catalyseur afin de doser la totalité de l'azote organique et minéral.

On introduit dans un Matra KJELDAHL 5g de sol séché, auquel on ajoute 20 ml d'acide sulfurique (H₂SO₄) et d'acide salicylique en présence 2.5g d'un catalyseur (0.2g de sulfate de cuivre, 2g de sulfate de potassium et 0.1g de sélénium), laisser réagir 30mn, ajouter 0.5 g de

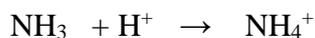
thiosulfate de sodium, l'attaque dure au moins 3 heures, et ce jusqu'à l'obtention d'une solution bleu-verdâtre. Cette opération est réalisée afin de détruire la matière organique azotée sous la forme de sel d'ammonium. La réaction se fait en milieu acide pour permet au sel d'ammonium d'apparaître sous sa forme acide d'ammonium NH_4^+ .

Pour quantifier l'azote total, il faudra que cet azote soit tout abord déplacé par la soude en excès, on cherche à transformer l'ammonium sous sa forme volatile selon la réaction suivante :



La soude est ajoutée en excès dans le but de changer le pH acide en un pH basique, ce qui a pour effet d'obtenir de l'ammoniac. Le NH_3 est entraîné par distillation dans l'appareil du BUCHI (ou les vapeurs d'ammoniac sont condensées au contact d'un réfrigérant).

L'ammoniac est recueilli dans une solution d'acide borique (H_3BO_3 2%). Ce dernier est un acide faible qui ne réagit pas avec l'ammoniac, le but de son utilisation est de piéger l'ammoniac. (Il doit être en excès par rapport à l'ammoniac). L'ammoniac ainsi piégé est neutralisé au fur et à mesure de son arrivée par une solution d'acide fort (H_2SO_4 0.005 mol/L) en présence d'un indicateur coloré. On a donc :



Faire un échantillon à blanc sans le sol. 1 mL de solution d'acide sulfurique correspond à 0.140 mg d'azote.

Le pourcentage d'azote total (NT%) est calculé on appliquant la formule :

$$\text{NT mg/100g} = (\text{E}-\text{T}) \times 0,140 \times \text{C} \times \frac{\text{V}}{\text{A}} \times \frac{100}{\text{P}} \quad (\text{II.7})$$

$$= (\text{E}-\text{T}) \times 35$$

$$\text{NT g/100g ou \%} = (\text{E}-\text{T}) \times 0.035$$

Où :

E : Volume de H_2SO_4 en mL consommé pendant la titration de l'échantillon du sol.

T : Volume de H_2SO_4 en mL consommé pendant la titration du blanc

A : aliquote à distiller (20 mL)

V : volume initial (250 mL)

P : Poids de de la prise du sol en g (5 g)

C : concentration de la solution de H_2SO_4 (0.005 ml/L)

II.1.2.6. La capacité d'échange cationique et les bases échangeables

La capacité d'échange cationique (CEC) d'un sol correspond à la quantité de cations (NH_4^+ , Na^+ , Ca^{++} , K^+ , Mg^{++}) que le sol peut adsorber sur son complexe adsorbant (complexe argilo-humique) (Clément Mathieu et Françoise Pieltain, 2003).

La capacité d'échange cationique coïncide donc au nombre de sites négatifs proposés à l'adsorption par l'argile et la matière organique du sol. Les bases échangeables (K^+ , Na^+ , Ca^{++}) ont été obtenues par suite de déplacement des cations avec une solution d'acétate d'ammonium. Plus le sol est riche en argile et matière organique, plus sa CEC est importante.

Méthode de Mesure de CEC :

Verser 20 g de sol séché dans un tube à centrifuger de 100 ml. Ajouter 35 ml de solution d'acétate d'ammonium (1 mol/L et à pH 7), agiter 15 min, centrifuger à 2500 tr/min et filtrer le liquide par un papier filtre sur une fiole de 250 ml. Verser de l'acétate d'ammonium sur le sol dans le tube et mélanger avec une baguette en verre. Répéter ces opérations 6 à 7 fois. Conserver cette solution pour le dosage des cations échangeables. Faire un témoin. Procéder au lavage du sol de la même manière (agitation, centrifugation), à l'aide de 3 ou 4 volumes d'éthanol à 95%. Ajouter 30 ml de solution de KCl à 10% dans le tube, agiter pendant 15 min, centrifuger 15 min à 2500 tr/min filtrer le liquide par papier filtre dans sur une fiole de 250 mL. Répéter 6 à 7 fois ces opérations. Ajuster au volume avec la solution de KCl. Distiller jusqu'à environ 120 mL de distillat dans l'erlenmeyer. Distiller le témoin en suivant les mêmes étapes. Doser avec la solution d'acide sulfurique (0.005 mol/L) (Clément Mathieu et Françoise Pieltain, 2003).

Calculs la capacité d'échange cationique est égale à :

$$(V_2 - V_1) 2 N \times \frac{V}{A} \times \frac{100}{G} \text{ mé /100g (ou cmol}^+ \text{/ kg)} \quad (\text{II.8})$$

Où :

V1 : volume d'acide sulfurique utilisé pour le témoin en mL,

V2 : volume d'acide sulfurique utilisé pour doser l'échantillon en mL,

A : volume d l'aliquote à distiller (20 mL),

V : volume initial (250mL),

G : poids de la prise d'essai de sol (20 g),

N : concentration de la solution d'acide sulfurique, exprimée en mol/L

$$\begin{aligned} \text{CEC mé/ 100g (ou cmol}^+/\text{kg)} &= (V_2 - V_1) 0.01 \times \frac{250}{20} \times \frac{100}{20} \\ &= 0.625 (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

II.1.2.7. Dosage du phosphore assimilable dans le sol

L'origine du phosphore dans le sol est l'apatite, dans cette roche il est associé au calcium. Les composés capables de fixer les anions phosphoriques sous des formes biodisponibles sont principalement : l'argile, les carbonates de calcium, les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium et enfin la matière organique (P Duchaufour, 1995).

Au cours du phénomène de dégradation et de formation des sols, les ions phosphate des apatites sont relâchés par dissolution et par la suite soit, ils sont absorbés par les plantes ou les microorganismes et incorporés aux matrices organiques. A la mort de ces organismes, le phosphore est reminéralisé et se trouve de nouveau sous des formes assimilables dont les proportions relatives dépendent du pH du sol, (Frossard E et al., 1991), soit, intégrés au complexe argilo-humique, sous une forme plus ou moins assimilable, c'est la fraction absorbée par les colloïdes du sol ou sous forme échangeable (Frossard E, Fardeau J. C, & Ognalaga M, 1991; Robert Morel, 1996) ou bien se transforment en une nouvelle forme cristallisée et insoluble.

Ils sont sous forme de phosphate d'aluminium ou de fer dans les sols très acides (Abbas Samadi & R. Gilkes, 1998), par contre dans les sols basiques ils sont sous forme de phosphates tricalciques associés au calcaire actif (J.A. Carreira & K. Lajtha, 1997).

Méthode de dosage du phosphore (méthode JORET HEBERT) (Luciano Tombesi & Maria Teresa Calé, 1962):

Peser 4g de sol séchée et passée au tamis de 2 mm dans un flacon de 150 ml et ajouter 100 ml d'oxalate d'ammonium à 0,2N , agiter pendant 1 à 2 heures, filtrer puis recueillir la solution de filtration dans une fiole de 100 ml. Prélever 1ml de filtrat dans un tube à essai et ajouter 9 ml de réactif de coloration (acide ascorbique, thiosulfate de sodium pentahydraté, formol, acide sulfurique et solution de molybdate d'ammonium) pour former le complexe

phosphomolybdique, ensuite passer les tubes à essai au bain marin bouillant pendant 10 minutes jusqu'à l'apparition de la couleur bleu du complexe.

Pour avoir la concentration en phosphore, analyser le complexe coloré par spectrophotométrie à une longueur d'onde maximale 825nm, après avoir établi une courbe d'étalonnage et appliquer la formule suivante :

$$P (\mu\text{g/g}) = \frac{CxV}{S} \quad (\text{II.9})$$

C : Concentration de phosphore donnée par le spectrophotomètre en ($\mu\text{g} / \text{mL}$)

V : Volume d'extraction en mL (100mL)

S : Poids de prise de terre en g (4g).

$$\text{P}_2\text{O}_5(\mu\text{g/g ou mg/Kg}) = P (\mu\text{g/g ou mg/Kg}) \times 2.29$$

II.1.2.8. Détermination de l'humidité dans le sol par gravimétrie (*« Largile et Lamotte » Guide du sol, 2009*)

Cette méthode consiste à sécher (passer dans un four à 105 °C) un échantillon de sol et connaître ensuite par pesée finale (ramenée à la pesée initiale) le poids d'eau contenu par l'échantillon et par conséquent son pourcentage.

II.2. Analyse Minéralogique du sol

II.2.1. Mesure texturale par la méthode BET

La spécification texturale des solides par physisorption est l'adsorption d'un gaz à 77 K. l'accroissement graduelle de la pression de ce gaz, jusqu'à la pression de vapeur saturante, suivie d'une désorption permet l'acquisition d'une isotherme. Cette technique est utilisée pour l'obtention de la surface spécifique et la mésoporosité des solides.

L'appareil utilisé dans notre étude est de marque Micrometrics ASAP2020 (voir figure II.1) utilisant de l'azote à -196 ° C. Avant l'analyse, 0,2 g de l'échantillon ont été dégazés dans de l'azote gazeux en utilisant un dégazeur d'échantillon Micromeritics Flow Prep-060 à 150 ° C pendant 24h pour assurer une évacuation complète des pores. « Micrometrics ASAP 2020 » est équipé de 03 postes (dont deux pour le dégazage), de deux capteurs de pression (1000, 10 mm Hg). L'azote et l'argon sont les gaz utilisés pour la physisorption.

Le modèle BJH (Leslie G. Joyner et al., 1951) est utilisé pour calculer la distribution de la taille des pores et les volumes spécifiques poreux à partir de la courbe de désorption des isothermes d'adsorption d'azote.

La méthode BET (Stephen Brunauer et al., 1938) est utilisée pour évaluer la surface spécifique. La surface spécifique est déterminée à partir de la capacité de recouvrement V_m selon l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{a \cdot V_m \cdot N}{W} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

a : Surface occupée par une molécule d'adsorbât.

N : Nombre d'Avogadro.

W : Volume occupé par une mole de gaz.

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide. Cette grandeur est déterminée par l'équation de BET suivante :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{c-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

P : Pression d'équilibre de la substance adsorbée.

P_0 : Pression de la saturation à la température d'adsorption.

V : Volume du gaz adsorbé.

C : Constante liée au système gaz-solide étudié.

V_m et C sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe représentant $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$

Cette équation est valable seulement dans le domaine pour lequel la pression relative $\frac{P}{P_0}$ est inférieure à 0,30.



Figure II-1 : Micrometrics ASAP2020 pour la mesure texturale

II.2.2. Analyse par Fluorescence X (FRX)

Cette technique appartient aux méthodes d'analyse spectroscopique de la matière, son principe repose sur le bombardement de la matière avec des rayons X, cette dernière réémet de l'énergie sous la forme de rayons X aussi ; c'est la fluorescence X. En analysant le spectre (les pics) des rayons X émis par l'échantillon à analyser, on déduit sa composition élémentaire sous forme généralement de pourcentage massique en éléments ou en oxydes (Yassine Bentahar, 2016)

L'emplacement des pics informe sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité renseigne sur la teneur (analyse quantitative) de chaque élément.

L'appareil Rigaku ZSX (voir figure II.2) a été utilisé afin de déterminer la composition du sol étudié. Cet appareil a une grande performance d'éclairage grâce à son tube de 30 μ m. Il a la capacité d'analyser des échantillons aussi petits que 500 μ m.



Figure II-2 : Appareil Rigaku ZSX pour l'analyse FRX

II.2.3. Analyse Infrarouge

Une liaison chimique entre deux atomes peut être assimilée à un ressort, où les atomes jouent le rôle des masses accrochées à ses extrémités. Ce système atome et ressort possède une fréquence d'oscillation propre, appelée fréquence de résonance. Les liaisons peuvent vibrer lorsqu'elles sont frappées par une radiation électromagnétique dont la fréquence coïncide à leur fréquence de résonance (Yassine Bentahar, 2016).

Chaque type de liaison (C-C, C-H, C-O, Si-O, Al-O, ...) a une fréquence de résonance spécifique. Pour les liaisons chimiques, ces fréquences se situent dans le domaine infrarouge, seule la zone centrale de l'infrarouge (4000 à 625 cm^{-1}) est habituellement explorée. On distingue deux modes de vibrations (Nejib Abidi, 2015):

- Vibrations d'élongation (stretching). Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent régulièrement le long de leur axe. Ces vibrations sont observées généralement dans le domaine des énergies élevées donc dans le domaine des fréquences élevées.
- vibrations de déformation (bending) conviennent à un changement de l'angle de liaison. Il existe quatre vibrations possibles (rocking, scissoring, wagging et twisting).

L'analyse par FTIR (infra rouge à transformée de Fourier) ou ATR (infra rouge à réflexion atténuée totale) permet d'identifier les molécules organiques et inorganiques présentes dans l'échantillon.

L'analyse est réalisée sur des pastilles au KBr, comprenant l'échantillon à étudier dans le cas de FTIR. Ces pastilles sont préparées au moyen d'une presse. Dans le cas de l'ATR (voir figures II.3 et II.4) l'analyse est réalisée directement, l'échantillon est pressé sur un cristal dans l'appareil utilisé, ce cristal est ZnSe.

La lumière infrarouge traverse ce cristal et interfère avec l'échantillon. Le bon contact entre cristal et échantillon est déterminant. On obtient ainsi un spectre qui dévoile toutes les caractéristiques typiques de la substance à analyser, cependant le rapport d'intensité des bandes d'absorption observées peut différer du spectre FTIR en raison d'effets physiques.

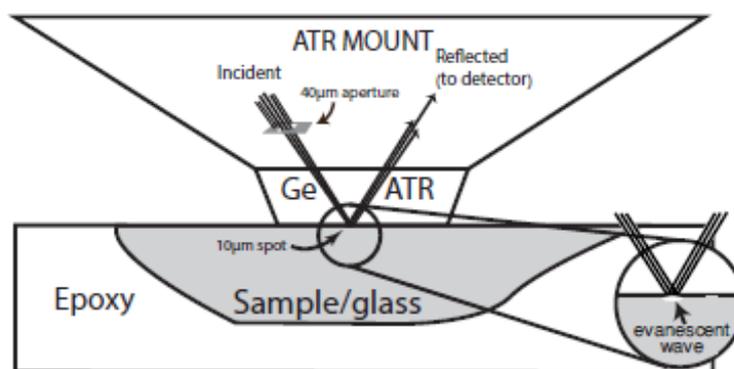


Figure II-3 : Disposition de l'échantillon sur le cristal par rapport aux Rayons IR de l'ATR (Jacob B. Lowenstern & Bradley W. Pitcher, 2013).

Les spectres IR sont réalisés sur un spectrophotomètre de modèle Alpha II (Bruker) dans la plage de fréquence $[4000-400 \text{ cm}^{-1}]$. Avec une résolution de $0.1-0.5 \text{ cm}^{-1}$ et une précision en longueur d'onde de $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

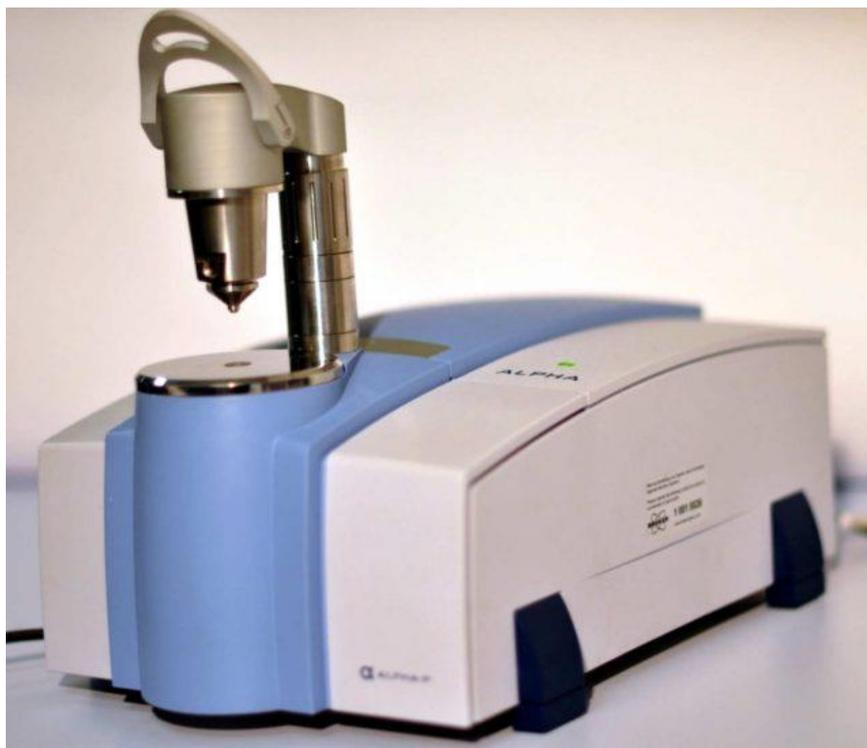


Figure II-4 : L'appareil Alpha II (Bruker) de l'analyse ATR

II.2.4. Analyse par Diffraction des Rayon X sur poudre (DRX)

C'est une technique qui permet de déterminer la composition de mélanges des phases cristallines d'un solide et donner des informations sur la microstructure de celui-ci. Elle est basée sur la mesure de l'angle de diffraction en utilisant l'équation de Bragg. L'analyse DRX repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme, avec lequel on peut identifier et quantifier les phases existantes, calculer les paramètres cristallographiques et déterminer la taille moyenne des cristallites par différentes méthodes (G. Williamson & W. Hall, 1953).

Le diffractomètre utilisé dans notre recherche est le D8 Advance Eco (de marque Bruker) (voir figure II.5), fonctionnant avec un tube en cuivre ($\lambda=1,54\text{\AA}$), Goniomètre de « Bragg-Brentano », le diamètre de focalisation est de 500 mm, le tube à rayons X est en céramique avec une alimentation de 33 kV, 45 mA et un détecteur PSD (Position Sensitive Detector).

Le phénomène de diffraction des rayons X par la matière est traduit par une loi dite « la loi de Bragg » qui détermine les directions (voir figure II.6) selon lesquelles les interactions des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). L'équation de cette loi est :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.12})$$

Où :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

θ : Angle de diffraction (°).



Figure II-5 : Appareil D8 Advance Eco de l'analyse DRX

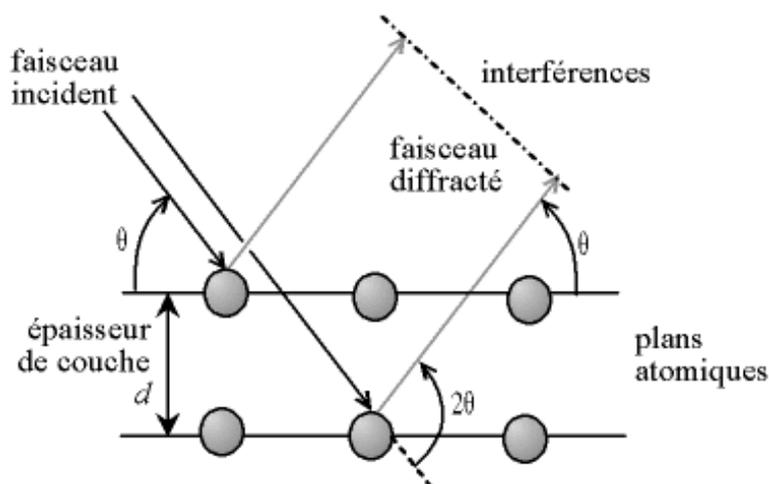


Figure II-6 : Représentation du phénomène de diffraction des rayons X (Michel Dubus, 2018)

II.2.5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux (morphologie et texture), capable de façonner des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en se basant sur le principe des interactions électrons- matière (1987 : . Passerel M, 1987).

Elle consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface de particules de l'échantillon avec un fort grossissement et une profondeur de cette surface. Il s'agit de l'envoi d'un paquet d'électrons issus d'une cathode, pour irradier la surface de l'échantillon puis y percer profondément et simuler un volume appelé "poire d'interaction". Un signal est par la suite repéré par un détecteur. Le résultat du balayage est expliqué par l'acquisition d'une image via la découverte de la surface de l'échantillon point par point, en déplaçant le faisceau d'électrons primaires (Emna Errais, 2011).

Les morphologies de surface, du sol brut et coloré par les trois colorants choisis (RC, BM et RN) ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage **FEI QUANTA 250** (voir figure II.7) à filament de tungstène avec une résolution de 1,0 nm à 30 kV et 3 nm à 1 kV (Mode HV) et 1,4 nm à 30 kV et 3 nm à 3 kV (Mode LV), une tension d'accélération de 200 V à 30 kV et une pression de 10^{-4} Pa pour le mode haut vide (HV).

Une très petite quantité de l'échantillon en poudre est éparpillée sur un support en aluminium antérieurement recouvert d'une pastille autocollante à base de carbone (graphite). L'échantillon est ensuite mis dans la chambre du microscope pour analyse.



Figure II-7 : MEB FEI QUANTA 250

II.2.6. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse ATG est la mesure de la perte de masse d'un matériau en fonction de la température, dans le but d'évaluer les réactions chimiques susceptibles de se produire au sein de la substance. L'étude des variations des masses accompagnant les modifications de structure apportent des informations intéressantes sur la composition du matériau et la quantité de chaque composant (Omar Bouras, 2003).

Les échantillons du sol (non contaminé et contaminé par les colorants) ont été analysés par la SDT Q600 (Simultanés DSC-TGA) (figure II.8). Cet appareil peut réaliser des balayages

de températures de 50 à 1500 °C sous atmosphère d'azote gaz inerte. Une sensibilité de la Balance de 0,1 µg, une vitesse de chauffe – Ambient jusqu'à 1000 °C : de 0,1 à 100 °C/min et une vitesse de chauffe – Ambient jusqu'à 1500 °C : 0,1 to 25 °C/min et son Thermocouple en Platinum/Platinum-Rhodium (Type R)



Figure II-8 : Appareil SDT Q600 de l'analyse ATG

II.2.7. Analyse Spectrophotométrie UV/VIS

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique qui fait partie de la spectroscopie. Les longueurs d'ondes responsables de ces rayonnements appartiennent à l'intervalle 200 nm – 750 nm, l'ultraviolet (200 nm – 400 nm) et le visible (400 nm – 750 nm).

Les molécules peuvent subir une ou plusieurs transitions électroniques si elles sont soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde. Ce sont Les molécules qui contiennent des électrons π ou des électrons non liés (n-électrons).

La spectroscopie UV – vis fait appel à la loi de Beer – Lambert afin de calculer la concentration de molécule choisie dans une solution après avoir déterminé sa longueur d'onde maximale qui correspond à l'absorbance maximale, cette loi stipule que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante dans la solution et à la longueur du trajet (voir figure II.9) selon l'équation suivante (Emna Errais, 2011):

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon L C \quad (\text{II.13})$$

Où :

A : est l'absorbance ou densité optique mesurée,

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente à une longueur d'onde donnée,

I : est l'intensité transmise,

L : est la longueur du trajet optique,

C : est la concentration de la molécule absorbante

ε : est une constante connue sous le nom de coefficient d'extinction molaire . Ce coefficient est déterminé à l'aide d'une courbe d'étalonnage de la molécule étudiée à sa longueur d'onde max (λ_{max}).

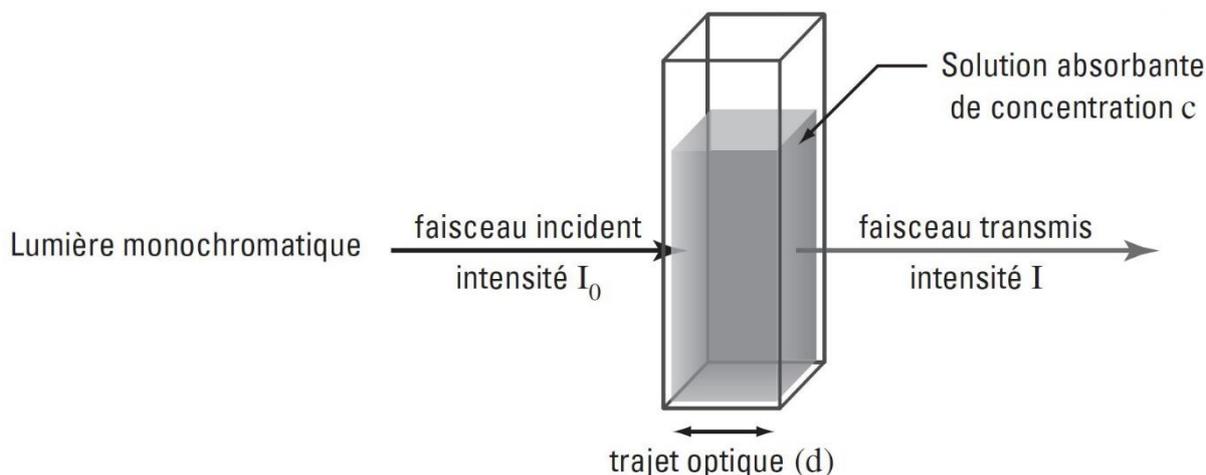


Figure II-9 : Trajet du faisceau lumineux

Cette technique est appliquée à l'évaluation d'échantillons qui peuvent contenir des composés aromatiques tels que des dérivés du benzène comme les colorants.

L'appareil utilisé pour calculer les concentrations des colorants étudiés est le spectrophotomètre Shimadzu UV-1205 (voir figure II.10), possédant deux lampes deutérium et tungstène, sa gamme spectrale de 190 à 1100 nm, sa bande passante est de 5 nm avec une précision de longueur d'onde +/- 1 nm, une répétabilité de longueur d'onde de +/-0.3 nm, la lumière parasite <0.05% et sa gamme d'absorbance va jusqu'à 3.0 et 200% de transmission (Précision = +/- 0.003 Abs - Répétabilité = +/- 0.002 Abs).

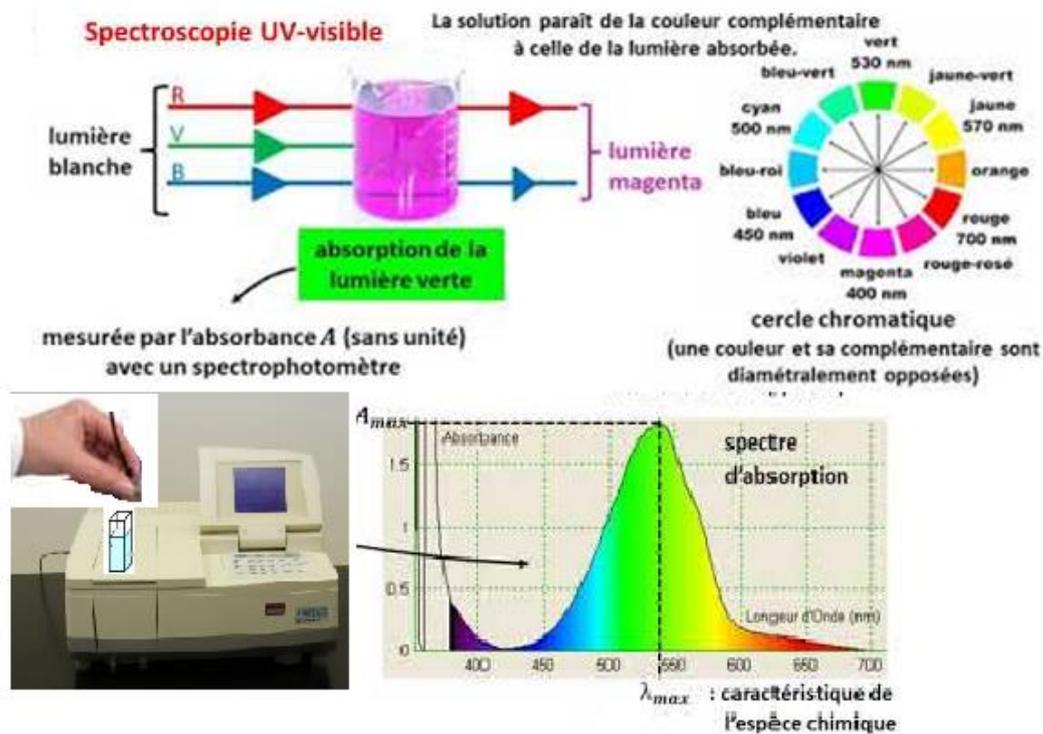


Figure II-10 : Spectrophotomètre UV/VIS Shimadzu UV-1205 et son fonctionnement.

II.3. Tests d'adsorption

II.3.1. Effets des paramètres opératoires

Les tests d'adsorption ont été réalisés dans des flacons en verre sombre (en batch), à température ambiante en prenant 100ml de la solution colorante à une concentration connue et une masse définie du sol. Le mélange est agité à l'aide d'une table d'agitation de 6 postes (VARIOMAG Electronicruhrer Multipoint HP) (voir figure II.11) à une vitesse d'agitation de 150tr/mn dans un bain marie (pour éviter les fluctuations de la température).

Afin d'étudier : l'effet du pH de la solution, le temps de contact, la concentration en colorants (RC, BM, RN), la dose du sol de Fesdis, la température (20, 30, 40 °C), la force ionique (50 - 125 mg/L en ions Ca^{2+} et en ions Na^+) et l'effet de la matière organique non naturelle (surfactant cationique CTAB de concentration 0.0364g/100mL ; surfactant anionique SDS de concentration de 0.0294g/100mL).

La granulométrie du sol (SF) avec laquelle les études d'adsorptions ont été réalisées est inférieure à 200 μm car c'est la gamme qui possède le plus grand pourcentage (77%) dans ce

sol. Le pH a été ajusté en utilisant des solutions de HCl ou de NaOH (0,1 M) par un pH-mètre / ORP HANNA HI 3220. Tous les tests d'adsorption ont été réalisés à pH naturel sauf celui de l'influence du pH.

Tous les produits utilisés sont d'une grande pureté. Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans de l'eau osmosée (résistance $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$).

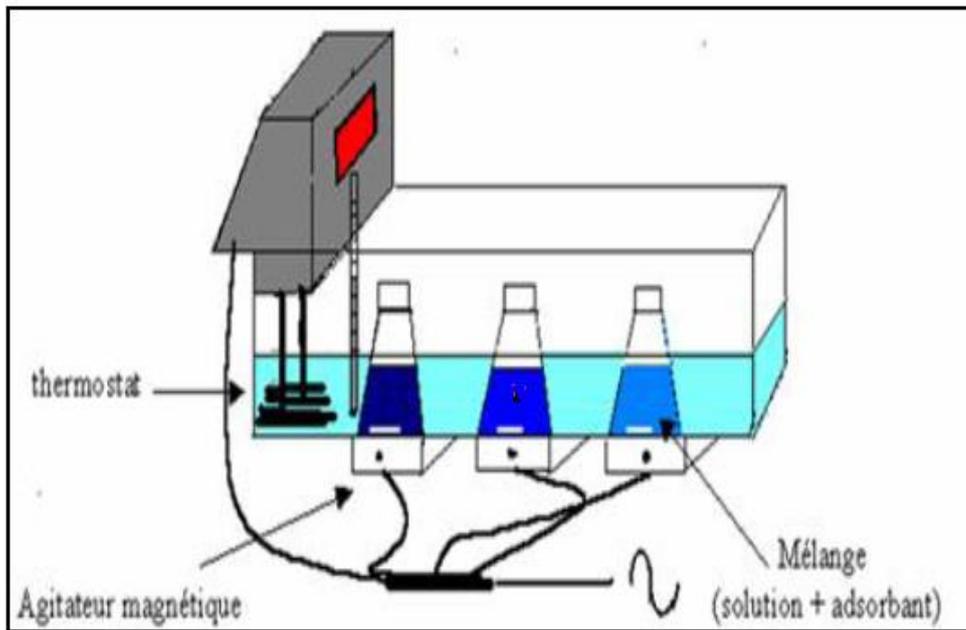


Figure II-11 : Montage utilisé dans l'adsorption en batch

Afin de calculer la concentration résiduelle en colorant par colorimétrie, on prélève 5ml de la suspension sol/solution colorante puis la centrifugée à 12000 tr / min pendant 20 minutes (pour séparer les particules du sol de la solution colorante) avant de mesurer l'absorbance) en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-1205, Japon).

L'absorbance de la solution a été mesurée à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$ (RC), 663nm (BM) et 553nm (RN).

Les quantités du colorant adsorbée au temps t , q_t (mg/g), à l'équilibre, q_e (mg/g), et le rendement d'élimination (R%), ont été calculés en utilisant les équations suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m \times V} \quad (\text{II.14})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m \times V} \quad (\text{II.15})$$

$$\text{R}\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0 \times 100} \quad (\text{II.16})$$

II.3.2. Effet de la force ionique

Les eaux usées de l'industrie textiles comprennent généralement diverses impuretés telles que des ions organiques ou inorganiques, principalement des sels : chlorures, nitrates, sulfates et carbonates.

Afin de comprendre l'influence des sels sur le processus d'adsorption du colorant sur le sol étudié, des expériences ont été réalisées en ajoutant au temps, $t = 0$ les sels CaCl_2 ou NaCl dans 100 mL de solutions aqueuses de colorant à concentration initiale connue, contenant une masse de sol, pendant un temps de contact de 60 min, à température $30\text{ }^\circ\text{C}$ et à pH naturel.

Les solutions de contrôle ont également été agitées à 150 tr / min en l'absence du support adsorbant.

II.3.3. Effet de la matière organique non naturel (Surfactants)

Afin d'évaluer l'effet de la matière organique (MO) sur l'adsorption des trois colorants étudiés par le sol (SF), des expériences ont été réalisées en ajoutant au temps $t = 0$, des doses de surfactants : un anionique (dodécylsulfate de sodium SDS) (figure II.12) caractérisé par une tête polaire chargée négativement et un contre ion chargé positivement et un autre cationique (bromure de cétyltriméthylammonium CTAB) (Figure II.13) caractérisé par une tête polaire chargée positivement et un contre ion chargé négativement. L'action du CTAB sur l'argile est illustrée à la figure II.14.

Les surfactants sont les principaux composants des tensioactifs, de concentrations 1mM dans 100 ml de solutions aqueuses de colorant à concentration initiale connue, contenant une masse de sol, pendant un temps de contact 60 min, à température $30\text{ }^\circ\text{C}$ et à pH naturel.

Les solutions de contrôle ont également été agitées à 150 tr / min en l'absence du support adsorbant.

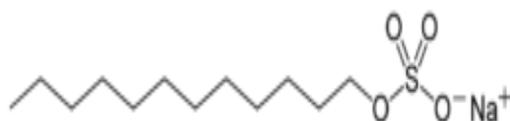


Figure II-12: Structure du SDS



Figure II-13: Structure CTAB

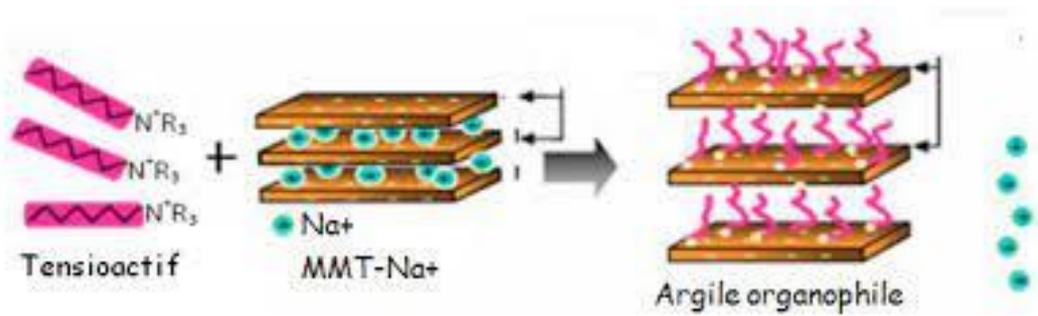


Figure II-14 : Action du tensio-actif CTAB sur l'argile (Chahinez Benbayer, 2014)

II.3.4. Test de désorption

La réaction de désorption a été réalisée en ajoutant 1g d'adsorbant (SF) à une solution de colorant (RC) (50 mg/ L) pendant 4 heures afin de contaminer le sol, puis centrifugée. Le surnageant a été analysé pour calculer la quantité du colorant (RC) adsorbée. Le test de désorption a été réalisé seulement pour le colorant Rouge Congo (RC).

Le sol (SF) a été séché dans une étuve pendant une nuit, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Finalement, SF contaminé est mis dans 100ml de l'eau distillée à différents pH, agité à 150tr/mn et à température de 30 °C pendant 12 heures. La concentration en colorant désorbée a été calculée à la longueur d'onde 497 nm.

L'efficacité de désorption (R%) a été calculée à l'aide de l'équation :

$$(R\%) \text{ désorption} = \frac{q_{des}}{q_{ad}} \times 100 \quad (II.17)$$

Où :

q_{des} et q_{ad} (mg.g⁻¹) sont les quantités de colorant désorbée et adsorbée, respectivement.

III.4. Analyse statistique

Afin d'examiner la validité des mesures expérimentales, les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) ont été étudiées. La LOD et la LOQ sont définies comme la concentration la plus faible de l'analyte pouvant être détectée et quantifiée de manière fiable. Les résultats sont corrects si $LOQ > LOD$.

$$LOD = \text{mean}_{\text{blanc}} + 3 SD_{\text{blanc}} \quad (\text{II.18})$$

$$LOQ = \text{mean}_{\text{blanc}} + 10 SD_{\text{blanc}}, \quad (\text{II.19})$$

où $\text{mean}_{\text{blanc}}$ et SD_{blanc} sont la moyenne et l'écart type sur les n mesures du blanc.

Dans les études des isothermes à facteur unique et dans les études cinétiques, la méthode d'optimisation nécessite de trouver une fonction d'erreur afin d'estimer l'adéquation de l'équation cinétique et isotherme aux données d'équilibre expérimentales. Des coefficients de corrélations linéaires R^2 ont été réalisés pour les isothermes (tableau 6), et les modèles cinétique pseudo premier ordre et pseudo seconde (tableau 4).

Le coefficient de Pearson r (le coefficient de corrélation linéaire R^2 est le carré du coefficient de Pearson) est un indice reflétant une relation linéaire entre deux variables continues. Le coefficient de corrélation varie entre -1 et +1, Plus il est proche de 1 (en valeur absolue), plus la relation est forte. $r = 0$ indique l'absence de corrélation. Selon l'équation :

$$r = \frac{\sum(x_i - x_{\text{moyenne}})(y_i - y_{\text{moyenne}})}{\sqrt{\sum(x_i - x_{\text{moyenne}})^2 * \sum(y_i - y_{\text{moyenne}})^2}} \quad (\text{II.20})$$

Ainsi, $r = 0.9$, on voit que la liaison est forte, puisqu'elle se rapproche de 1. C'est tout. En revanche, avec $R^2 = 0.81$, on peut dire que 81% de la variance de y est expliquée par x ou (inversement) (Yadolah Dodge & Valentin Rousson, 2004)

Références bibliographiques

- Abidi, Nejib. (2015). *Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants* (Publication Number 2015STRAH005) Université de Strasbourg Université de Carthage Tunisie]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01222041>
- Benbayer, Chahinez. (2014). *Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés* (Publication Number 2014NICE4151) Université Nice Sophia Antipolis]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01142111>
- Bentahar, Yassine. (2016). *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse* (Publication Number 2016AZUR4081) Université Côte d'Azur et Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc)]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01452518>
- Blake J.R., & Hartge K.H. (1986). *Bulk density*. In: *Methods of soil analysis, Part 1, Physical and mineralogical methods* ((Klute A., ed.). Madison, WI, Second Edition, ed., Vol. pp. 363–76.).
- Bouras, Omar. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation.
- Brunauer, Stephen, Emmett, P. H., & Teller, Edward. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Carreira, J.A., & Lajtha, K. (1997). Factors affecting phosphate sorption along a Mediterranean, dolomitic soil and vegetation chronosequence. *European Journal of Soil Science*, 48(1), 139-149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1997.tb00193.x>
- Chauvel, A. (1977). *Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées*
- Drouineau, G (1942). *Dosage rapide du calcaire actif des sols* (Vol. 441-450.).
- Dubus, Michel. (2018). *X-ray diffraction applied to cultural heritage*. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:52007060
- Duchaufour, P (1995). *Pédologie, sol, végétation, environnement*. (quatrième édition ed., Vol. 308 pages).
- Errais, Emna. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques* <http://www.theses.fr/2011STRA6013/document>
- Frossard E, Fardeau J. C, & M, Ognalaga. (1991). Available soil phosphate: influence, at a regional level, of soil properties, land use and agricultural practices. *J. of Soil Sci.*
- Henin S, Monnier G, & R, Gras. (1969). *Le profil cultural*. (2e édition. ed.).
- Jacqueline, Patin. (1963). *Techniques de laboratoire : F. Verger, Les techniques d'analyse granulométrique*. (Vol. tome 34, fascicule 4, pp. 395-396.).

- Joyner, Leslie G., Barrett, Elliott P., & Skold, Ronald. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods. *Journal of the American Chemical Society*, 73(7), 3155-3158. <https://doi.org/10.1021/ja01151a046>
- « *Largile et Lamotte* » *Guide du sol*. (2009). france: Lucie Pasquier
- Lowenstern, Jacob B., & Pitcher, Bradley W. (2013). Analysis of H₂O in silicate glass using attenuated total reflectance (ATR) micro-FTIR spectroscopy. *American Mineralogist*, 98(10), 1660-1668. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4466>
- Maertens, C. (1964). *La résistance mécanique des sols à la pénétration : ses facteurs et son influence sur l'enracinement* (Vol. 1~5 : 539-554).
- Morel, Robert. (1996). *Les sols cultivés* (L. T. E. Doc, Ed. 2ème édition ed.).
- Passerel M, 1987 : . . (1987). *Analyse X en dispersion d'énergie. Microscopie à balayage*.
- Pieltain, Clément Mathieu et Françoise. (2003). *Analyse chimique des sols. Méthodes choisies*.
- S. Alongo, & F. Kambele. (2013). *Évolution de la densité apparente et du rapport c/n du sol sous les variétés exotiques et locale de manioc dans les conditions naturelles de Kisangani (R.D.Congo)*. (Vol. Volume 1, pp. 197-214,).
- Samadi, Abbas, & Gilkes, R. (1998). Forms of phosphorus in virgin and fertilised calcareous soils of Western Australia. *Australian Journal of Soil Research - AUST J SOIL RES*, 36. <https://doi.org/10.1071/S97060>
- Soltner, Dominique. (2017). *Les bases de la production végétale – Tome 1: Le sol et son amélioration* (Soltner., Ed. 27ème édition ed.).
- Tombesi, Luciano, & Calé, Maria Teresa. (1962). Studies on the determination of available phosphorus in soils. *Plant and Soil*, 17(2), 137-154. <https://doi.org/10.1007/BF01376221>
- Walkley, A. and 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, 29-38. <https://doi.org/doi.org/10.1097/00010694-193401000-00003>
- Williamson, G., & Hall, W. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.*, 1, 23.
- Yadolah Dodge , & Rousson, Valentin. (2004). *Analyse de régression appliquée* (Dunod, Ed. 2ème édition ed.).
- Yoro, G (1983). *Contribution à l'étude des caractérisations de la structure. Identification et évolution des paramètres structuraux de deux types de sols du Nord-Ouest de la Côte d'Ivoire. Incidences agronomiques*. Université d'Abidjan].

Chapitre III

Résultats et Discussions

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons tous les résultats obtenus concernant la caractérisation du sol de Fesdis (SF) et les résultats des tests d'adsorption de trois colorants : le Rouge Congo (RC), le Bleu de Méthylène (BM) et le Rouge Neutre (RN). Une conclusion à la fin de ce chapitre récapitule les points importants synthétisés des résultats obtenus.

III.2. Caractérisation du sol de Fesdis

La caractérisation faite sur le sol de Fesdis (SF) concerne l'analyse granulométrique, les propriétés physicochimiques (densité apparente, surface spécifique, ...), l'analyse par spectroscopie infrarouge, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), Analyse par fluorescence X (FRX), pH de charge nulle (pH_{pcn}), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse par le microscope électronique à balayage (MEB).

III.2.1. Analyse granulométrique et propriétés physicochimiques

La répartition granulométrique en fonction des classes texturales est présentée au tableau III.1. Ces résultats indiquent que le sol de Fesdis possède une texture « limoneux argileuse » d'après le triangle (USDA) (Peter McKendry, 2019) proposé par le Ministère de l'agriculture des Etats-Unis.

Tableau III.1. Répartition granulométrique (%) du sol d'étude

Argile <2µm	Limon 50-2 µm	Sable fin 200-50 µm	Sable grossier 500-200 µm
25	30	22	23

Dans la suite de l'étude, toutes les analyses sont effectuées sur la fraction granulométrique inférieure < 200 µm dans le but d'obtenir des échantillons homogènes. Cette fraction est majoritaire, elle représente 77 % de l'échantillon du sol. Cette coupure granulométrique permet de conserver les sables fins, les limons et les argiles. Les résultats de la caractérisation physico-chimique du sol de Fesdis sont donnés au tableau III.2.

La valeur de 1.279 g/cm^3 trouvée pour la densité apparente montre que le sol de Fesdis est un sol léger. La densité apparente est liée à la texture et à la porosité du sol. Les sols contenant un pourcentage élevé de porosité auront une faible densité apparente. Généralement les sols à texture fine ont des densités apparentes plus faibles que les sols à textures grossières en raison de l'augmentation de l'espace poreux à la fois entre pores interstructuraux et à l'intérieur de pores de la matrice (agrégats) du sol. En générale la densité apparente varie de $<1,10 \text{ g/cm}^3$ pour les argiles jusqu'à $<1,6 \text{ g/cm}^3$ pour les sables (Largile et Lamotte 2009).

. Si les sols sableux sont peu tassés et de taille uniforme, la porosité est plus élevée et donc la densité apparente est inférieure à celle du sable. Habituellement, la densité apparente est environ de $1,40 \text{ g/cm}^3$ pour les sols avec $> 80\%$ d'argile et $\sim 1,70 \text{ g/cm}^3$ pour les sols avec $<20\%$ d'argile (Richard L Daddow & Gordon Warrington, 1983). D'après (Arshad MC et al., 1996) les sols limoneux argileux ont une densité apparente $< 1.40 \text{ g/cm}^3$ ce qui concorde avec nos résultats.

Tableau III.2. Caractéristiques physico-chimiques du sol de Fesdis

Grandeur	Unité	Valeur
PH-eau		7,69
PH-KCl		7.52
CE	ms/cm	0.28
K ⁺	meq/100g	0.109
CEC	meq/100g de sol	26.87
P ₂ O ₅	mg/Kg	121.36
Calcaire actif	%	10.17
Calcaire total	%	41.49
C (organique)	%	2.53
MO	%	3.69
N (total)	%	0,22
C/N	%	11.60
Humidité	%	20.83
Densité apparente	g/cm^3	1.279
Surface spécifique	m^2/g	27

Le pH du sol varie selon les régions. Les sols acides se trouvent généralement dans les climats humides, tandis que les sols alcalins se trouvent généralement dans les zones à pluviométrie limitée. Les sols alcalins sont le résultat de l'altération des roches riches en calcaire contenu dans les sels telles que les carbonates de calcium. Les sols acides résultent de l'altération des roches riches en silice, ou bien par libération d'acides provenant de la décomposition de la matière organique (Jon E. Schoonover & Jackie F. Crim, 2015; Q. Zhou et al., 2011).

Le PH-eau du sol de Fesdis (SF) est de 7.69, il est légèrement basique. Cela explique la forte teneur en carbonates dans le SF et sa richesse en MO. Selon Baize 1988 (Baize Denise, 1988).

La conductivité électrique (CE) est un indicateur de la concentration des sels solubles dans le sol. C'est-à-dire son degré de salinisation (Mathieu Clément & Pielain Françoise, 2003). Ce sol est non salé avec une CE égale à 0.28 ms/cm.

La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique importante d'une matrice solide. Elle correspond à la quantité de cations échangeables fixés par le sol dans un milieu tamponné. D'après (Nyle C. Brady et al., 2008) la capacité d'échange cationique (CEC) du sol est liée à la présence de la MO et l'argile, ces deux entités chargées négativement qui ont l'habilité d'adsorber les cations. Vue la présence d'un pourcentage non négligeable d'argiles et de la MO, la CEC du sol de Fedis est très élevée.

La quantité de phosphore existante dans le sol est très faible Selon (Luciano Tombesi & Maria Teresa Calé, 1962) et (Baize Denise, 1988).

Le sol de Fesdis (SF) est fortement calcaire et riche en matière organique d'après (Dominique Soltner., 2017).

Le rapport C/N est de l'ordre de 11.60 cela indique que la MO est bien décomposée et le sol a une bonne structure (Dominique Soltner., 2017).

Le sol retient l'eau avec un taux d'humidité de 20.83% cela explique que le sol de Fesdis (SF) contient une quantité non négligeable d'argile.

La surface spécifique du sol de Fesdis est déterminée par analyse B.E.T. à l'aide de l'équipement Micrometrics ASAP2020 utilisant de l'azote à -196 °C. Sur la Figure III.1, est présenté les isothermes d'adsorption-désorption du sol de Fesdis non contaminé. La surface spécifique dont la fraction < 200 µm n'est pas assez élevée, elle est proche de 27m²/g.

Cela peut s'expliquer par la présence non négligeable de sable et de limon dans l'échantillon. Or, les sables développent une surface spécifique faible qui peut être inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce résultat de la surface spécifique peut se justifier par la présence modérée d'argiles, ces dernières étant à l'origine de très grande surface spécifique (Daniel Hillel, 1998). La surface spécifique dépend aussi de la forme des particules. Les particules plates et allongées ont une surface spécifique plus importante que les particules sphériques ou cubiques (Daniel Hillel, 1998).

La surface spécifique dans les minéraux argileux est essentiellement liée à la densité de charge. Les minéraux ayant un faible déficit de charge le cas des montmorillonites caractérisé par un arrangement aléatoire des déficits de charge au niveau de la maille. Il en résulte que l'attraction entre les feuillets sera faible donc les molécules d'eau et les composés polaires peuvent s'infiltrer entre les feuillets en provoquant le gonflement d'argile (Pedro Georges, 1965). Pour les minéraux n'ayant pas un déficit de charge le cas de la kaolinite, la liaison entre les feuillets est assurée par les forces de van der Waals. Liée principalement à l'emplacement des feuillets. Dans ce type de minéraux, il n'existe pas de sites d'attraction des molécules d'eau ce qui induit une absence des propriétés de gonflement (Simonne Caillère et al., 1982). Pour les minéraux ayant des déficits de charge importants le cas de l'illite et la muscovite, les déficits de charge et les ions compensateurs sont répartis régulièrement. Il en résulte que l'attraction électrostatique entre les feuillets est très élevée donc l'accès des molécules polaires et de l'eau sont partiellement limités (Lucien Gatineau, 1964).

Le volume des pores est de $0.037911 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour les particules dont le diamètre est inférieur à $1769,995 \text{ \AA}$. Il est de $0,033364 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour des pores de diamètre entre 17.000 \AA et 3000.000 \AA , (N. Sangiumsak & P. Punrattanasin, 2014).

D'après la Figure III.1, une isotherme typique de type IV est observée, suggérant une structure mésoporeuse. Avec une courbe d'hystérésis de type H3, conduisant à une forme de fente de structure poreuse ayant une large distribution de la taille des pores (K. S. W. Sing, 1982).

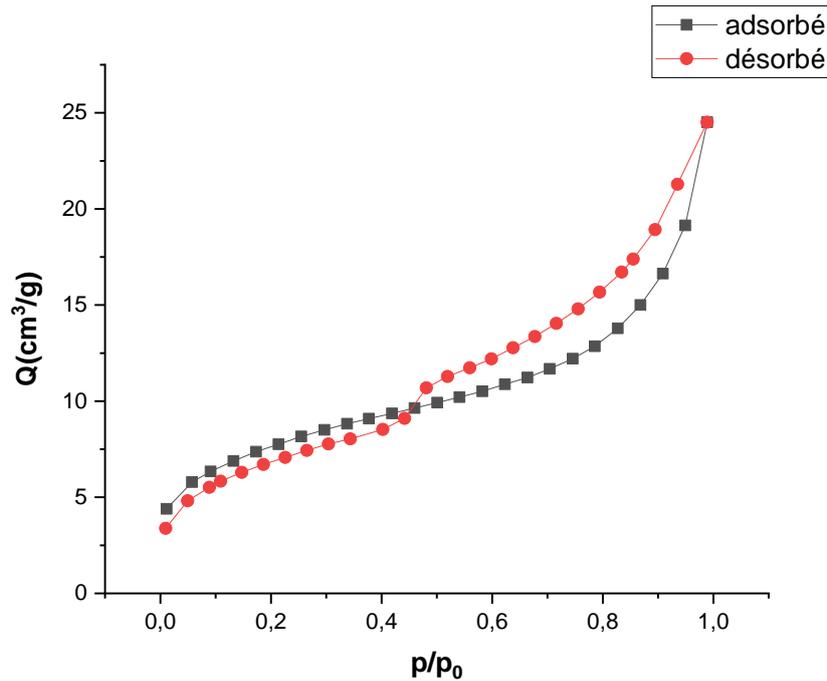


Figure III.1. Isothermes d'adsorption-désorption du sol de Fesdis

D'après cette étude le sol de Fesdis se caractérise par une surface spécifique faible dont les particules sont beaucoup plus méso poreuses.

III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

L'étude du sol de Fédís par spectroscopie infrarouge a pour objectif de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ce solide. Il s'agit d'une technique complémentaire qui se focalise en générale sur l'étude des échantillons à l'échelle moléculaire. Elle est souvent exploitée pour caractériser la nature des interactions adsorbant/adsorbat. L'analyse du sol étudié par spectroscopie infrarouge a été réalisée au centre de recherche d'analyse physico-chimique (CRAPC) de Bou Ismail, à l'aide des appareils FTIR de marque SCHIMADZU 8300, et ATR de marque Alpha II model (Bruker) balayant le domaine de fréquence $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Les figures III.2 et III.3 présentent les spectres infrarouges du sol étudié. Généralement Les bandes d'absorption qui apparaissent dans la région 3696 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement des groupements hydroxyles structuraux caractéristiques de la montmorillonite et des groupements hydroxyle de la molécule d'eau (Niyaz Mohammad Mahmoodi et al., 2011).

La bande qui apparaît sur le spectre ATR à 2986 cm^{-1} correspond aux Vibrations d'étirement asymétriques du groupe méthylène (A. Ozcan et al., 2006). Tandis que les bandes caractéristiques des carbonates ont été détectées vers 1412 cm^{-1} (Junfeng Ji et al., 2009; Kai Yin Chong et al., 2014).

Le spectre infrarouge montre aussi des pics correspondant à la vibration d'élongation du groupe Si-O-Si de la kaolinite à 1003 cm^{-1} (J.E. Boulingui et al., 2015) et à 871 cm^{-1} liaison C-O du Carbonate de calcium (CaCO_3) et à 1412 cm^{-1} bande caractéristique des carbonates (Ahmed Lahsini et al., 1998). Les bandes caractéristiques des vibrations de déformation de la liaison Si-O du quartz se manifestent vers 778 cm^{-1} (V. C. Farmer & J. D. Russell, 1967) et à 711.17 cm^{-1} (Junfeng Ji et al., 2009; Kai Yin Chong et al., 2014). La bande à 523 cm^{-1} qui caractérise le groupe Si-O- asymétrique (Achinta Bera et al., 2013). Enfin les bandes de flexion Si-O-Si du quartz sont vers 464 cm^{-1} (Adnan Ozcan & A Safa Ozcan, 2005); (Chayada Pansuk & Soydoa Vinitnantharat, 2011). La MO se caractérise dans le SF par : les noyaux aromatiques monosubstitués, on observe une élongation $=\text{C}-\text{H}$ ($3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), une élongation $>\text{C}=\text{C}<$ ($1620\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$) à fréquence basse (conjugaison) de faible intensité, plusieurs bandes de déformation (fréquence inférieure à 910 cm^{-1}) qui constituent une empreinte du nombre de substituants porté par le noyau aromatique.

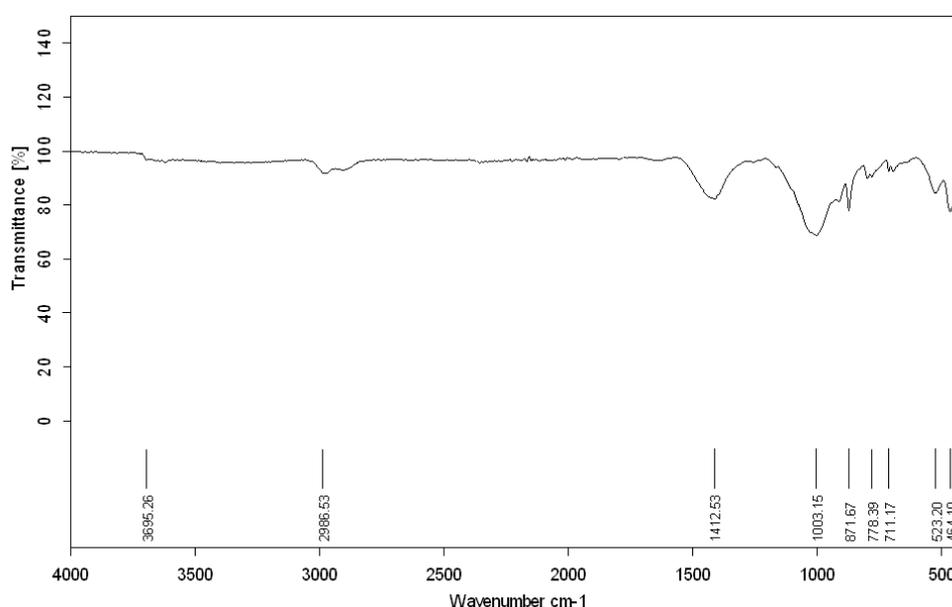


Figure III.2. Spectre ATR du sol de Fesdis

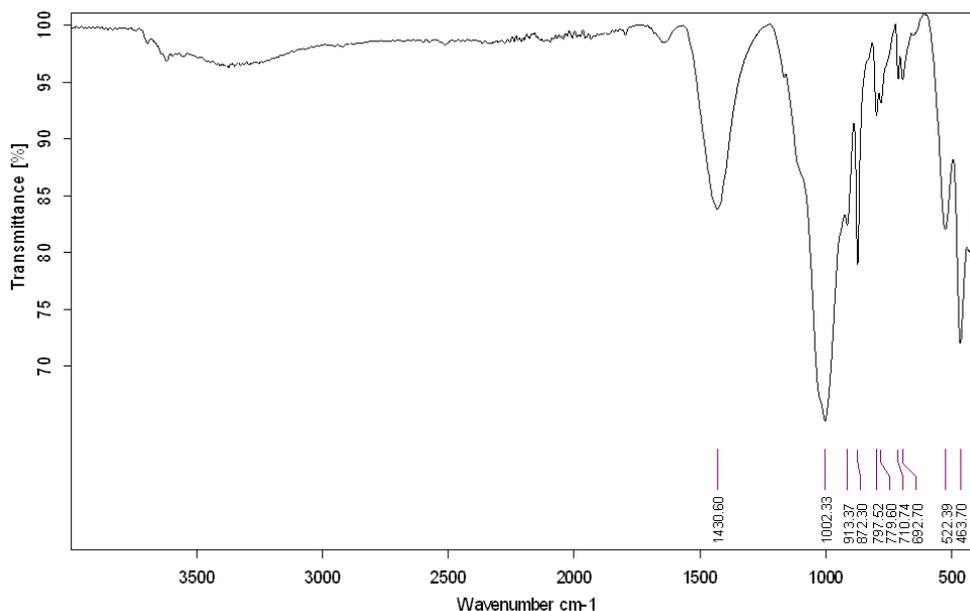


Figure III.3. Spectre FTIR du sol de Fesdis

D'après les résultats précédant, le sol de Fesdis est composé essentiellement de quartz, d'argiles (montmorillonite et kaolinite), de carbonates de calcium et de matière organique (MO).

III.2.3. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude radiocristallographique entamée dans ce travail avait pour objectif de déterminer la composition minéralogique du sol étudié. Les mesures ont été réalisées selon la méthode de poudre. Elle permet une analyse qualitative et quantitative des minéraux présents dans une poudre sèche et désorientée.

La figure III.4 présente le diffractogramme du sol d'étude. Un pic intense caractéristique de la montmorillonite a été observé à 3.03 Å. Des réflexions caractéristiques de la kaolinite ont été détectées à 7.15 Å et 3.59 Å, et 5 Å, aussi les pics apparaissant à 7,29Å et 3,59Å. Tandis que Les pics vers 3.19 Å et à 2.126 Å correspondent à la muscovite. Le quartz est aussi présent comme minéral associé dans le sol de Fesdis. Il se manifeste avec des pics de forte intensité vers les réflexions 3.34 Å, 2.45 Å, 1.81, 1.54 Å et 1.37 Å et un pic de faible intensité à 4,25 Å. La réflexion large vers 3.59 Å est attribuée à la présence de la calcite. Enfin la dolomite se

Tableau III.3. Composition chimique du sol de Fedis selon l'analyse FRX

Composition chimique	Pourcentage par poids (%)
CO ₂	22.2265
Na ₂ O	0.1832
MgO	2.0196
Al ₂ O ₃	11.2418
SiO ₂	33.1489
P ₂ O ₅	0.3474
SO ₃	0.2379
K ₂ O	1.3836
CaO	24.5635
TiO ₂	0.5994
Fe ₂ O ₃	3.9075
Cl	0.0164
Cr	0.009
Ni	0.0032
Cu	0.0024
Zn	0.0096
Ga	0.0015
Br	0.0016
Rb	0.0054
Sr	0.0482
Y	0.0014
Zr	0.0126
Nb	0.0015
Pb	0.0045

III.2.4. pH de charge nulle (PCN)

La méthode d'addition de solide (I. D. Mall et al., 2005) est utilisée pour calculer le pH au point de charge zéro (pH_{PZC}) ou point de charge nulle (pH_{PCN}) du sol d'étude. Les résultats sont indiqués à la figure III.5.

Le pH_{PZC} est de l'ordre de 7.9 (voir figure III.5). La surface du sol est chargée négativement quand le pH du milieu est $>\text{pH}_{\text{PZC}}$ et elle est chargée positivement quand le pH du milieu est $<\text{pH}_{\text{PZC}}$. Donc quand le $\text{pH} > 7.9$ ce sont les cations qui s'adsorbent au sol, et quand le $\text{pH} < 7.9$ ce sont les anions qui s'adsorbent.

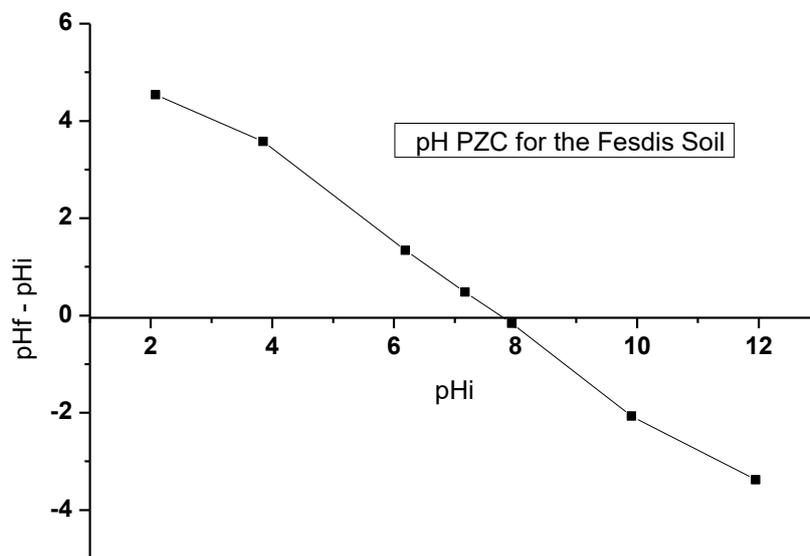


Figure III.5. pH de charge nulle (pH_{PCN}) du sol de Fesdis .

III.2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique du sol non contaminé a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température.

La figure III.6, représente la courbe d'analyse ATG du sol de Fesdis. Une perte de poids de 27.39 % a été observée pour un intervalle de température de 30°C à 1000°C. Ce pourcentage est réparti comme suit :

De 30°C à 100°C Une perte de poids de 1.69 % correspond à l'eau d'humidité. De 100°C à 550°C une perte de masse de 5.15 % a été détectée. Elle est attribuée à l'eau adsorbée et à l'eau

interfoliaire des argiles. La troisième perte de poids de 15.29 % se manifeste dans le domaine de 550°C à 780°C, liée à la perte de l'eau cristalline (quartz). Finalement une perte de masse de 4.39 % se manifeste pour des températures supérieures à 780°C jusqu'à 900°C correspondant à la décomposition de la calcite et de la dolomite. La dégradation de la MO se trouve au-delà de 900°C avec une perte de masse de 0.57%. L'analyse ATG est en bonne concordance avec l'analyse DRX car la teneur majoritaire dans le sol de Fesdis est le quartz suivie des argiles et enfin la calcite et la dolomite (Chaib Assia, 2006; Yassine Bentahar, 2016)

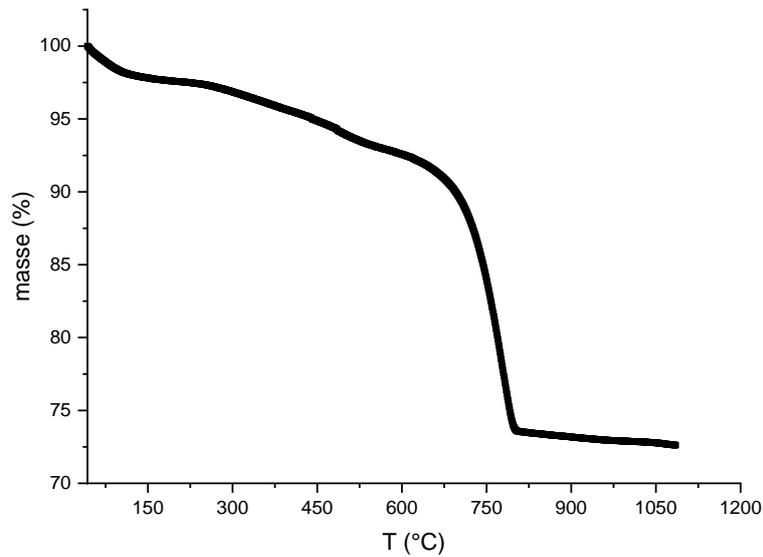


Figure III.6. Analyse thermogravimétrique (ATG) du sol de Fesdis

III.2.6. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par obtention des images à différents agrandissements. L'analyse au MEB du sol de Fesdis est donnée à la figure III.7.

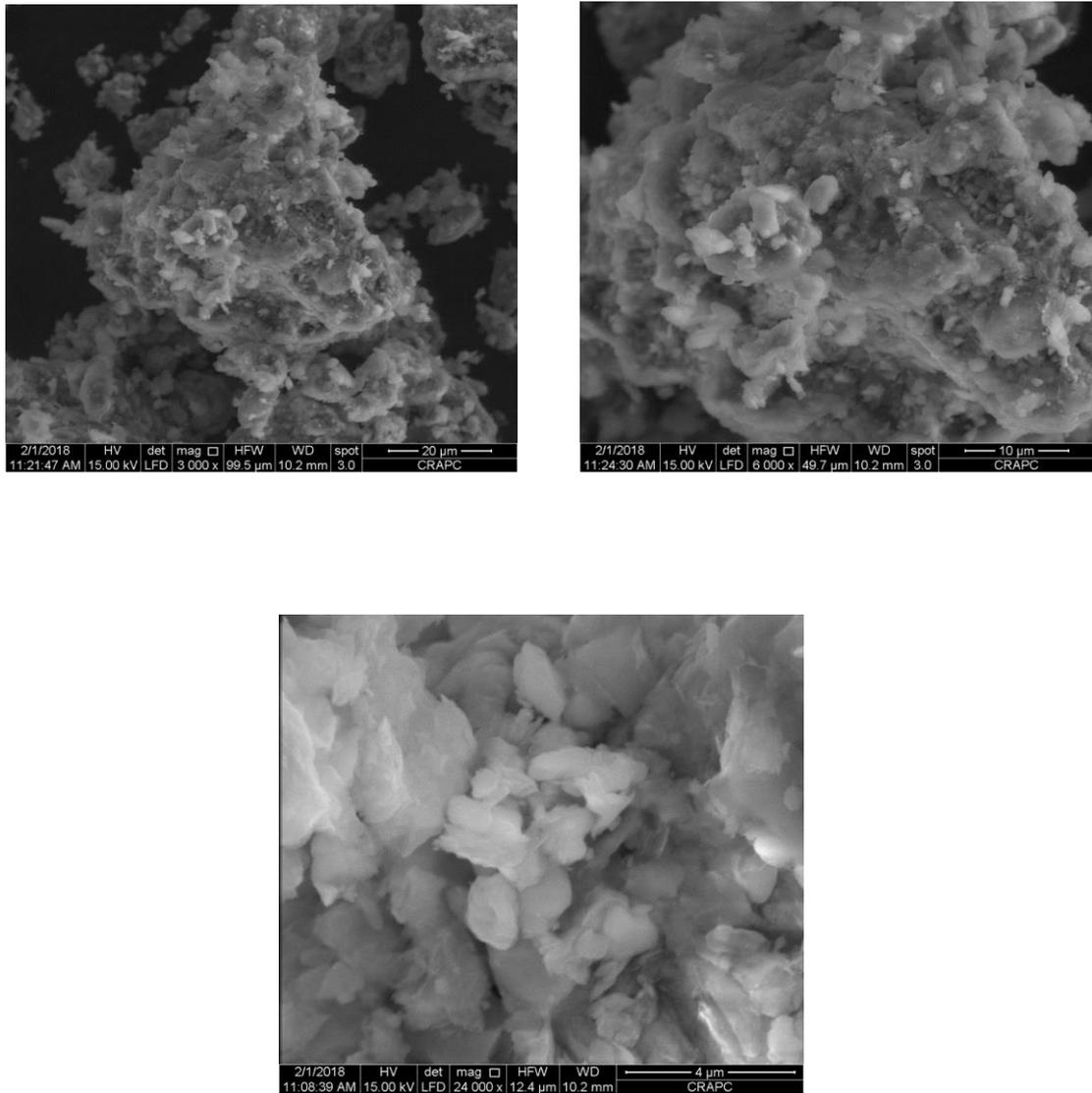


Figure III.7. Structures et textures du sol de Fesdis à différents grossissements
(Analyse au MEB du SF avant adsorption)

A partir des images MEB présentés à la figure III.7, on peut conclure l'existence de plusieurs formes de grains dû à l'hétérogénéité de la surface du sol. Ces résultats coïncident avec ceux trouvés par (N. Sangiumsak & P. Punrattanasin, 2014).

Ces images montrent la présence de flocons solides des particules de sol. La morphologie du sol de Fesdis indique une structure interne plus ou moins dense. Une forme hexagonale et pseudo-hexagonale des grains est caractéristique de l'argile minérale. Les bords des cristallites sont en revanche obliques ; les plus petits ont des bords irréguliers. Présence de petits agrégats pseudo sphériques avec une morphologie de la rose de sable. La calcite est présente à la surface du sol sous forme de minuscules cristaux. (Camelia Smaranda Bețianu et al., 2020).

III.3. ADSORPTION DES COLORANTS SUR LE SOL DE FESDIS

III.3.1. Adsorption du colorant Rouge Congo

Le premier colorant testé sur le sol de Fesdis est le Rouge Congo. Le choix du Rouge Congo comme colorant anionique était basé sur sa toxicité élevée et sa forme diazoïque correspondant à plusieurs colorants utilisés dans l'industrie de textile.

Différents paramètres ont été étudiés pour voir leur influence sur la rétention de ce colorant sur le sol d'étude : la dose du sol, pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la température, la force ionique et l'effet de la présence de la matière organique. Une analyse des résultats expérimentaux de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption est faite avec des modèles de la littérature en exprimant l'erreur statistique de chaque modèle appliqué. Après l'étude de l'adsorption du colorant, une autre caractérisation du sol est faite après adsorption.

La courbe d'étalonnage a été réalisée à λ_{\max} 497nm (voir figure III.8)

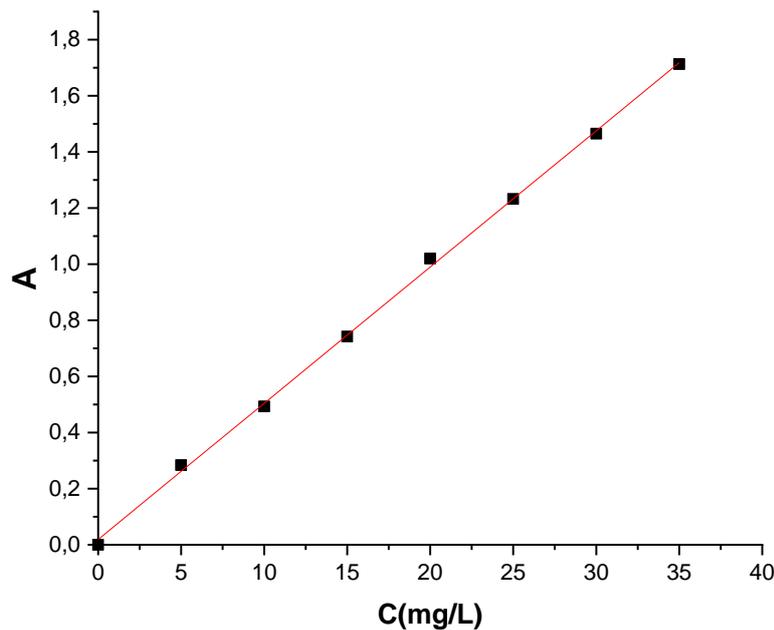


Figure III.8. Courbe d'étalonnage du Rouge Congo ($Y=0.04855X + 5.71 \times 10^{-4}$, $R^2 = 0.99917$)

III.3.1.1. Effet des paramètres opératoires

1°. Effet de la dose du sol

Pour examiner l'effet de la dose du sol de Fesdis (SF) sur la rétention du colorant Rouge Congo (RC), des tests d'adsorption ont été menés à différentes doses (2 à 18 g/L) avec une concentration initiale en colorant 50 mg/L à 30 °C et à pH naturel (6.5).

Les résultats montrent que le rendement d'élimination du colorant passait de 26,29 à 96,57% ; lorsque la dose du sol SF a augmenté de 2 à 12 g/L. Après cette valeur, le rendement d'élimination du colorant était presque inchangé (figure III.9). Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation du nombre de sites de sorption avec l'augmentation de la masse du sol jusqu'à une dose de 12 g / L ; à partir de cette dose, le nombre de sites devient stable. Une explication similaire est donnée par (Vinod Gupta et al., 2005; W. T. Tsai et al., 2007).

Par contre une grande quantité du sol provoque une congestion pour le déplacement du colorant. (Asmaa Karim et al., 2010) Par conséquent, une dose du sol de 12 g/L a été choisie comme dose optimale pour l'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol d'étude.

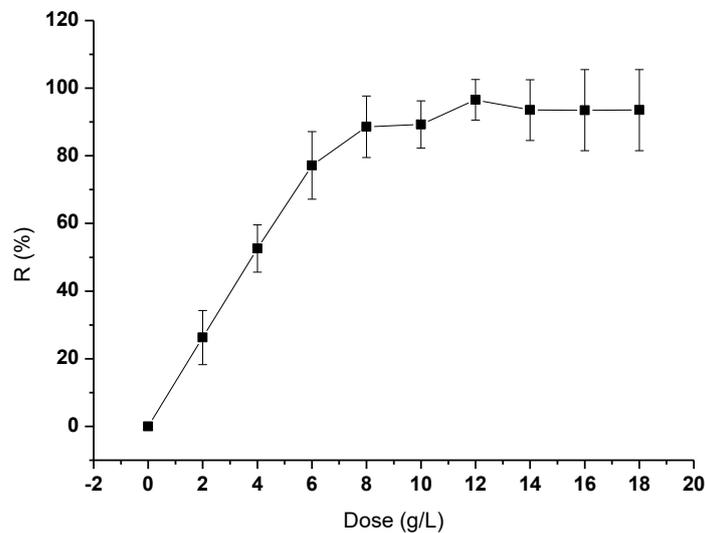


Figure III.9. Effet de la dose du sol sur la rétention du colorant Rouge Congo. Concentration initiale du colorant : 50 mg/L, pH 6.5 ± 0.2 , T 30 °C, temps de contact 180 min, vitesse d'agitation 150 tr/mn.

2°. Effet du pH de la solution

L'adsorption du colorant Rouge Congo sur le sol de Fesdis a été étudiée à diverses gammes de pH de 3 à 12 avec une dose d'adsorbant de 12 g / L.

Les résultats obtenus (figure III.10) montrent que l'adsorption de ce colorant dépend fortement du pH. Une forte rétention a été observée à un pH acide avec une capacité de rétention maximale de 4,2 mg.g⁻¹ ce qui correspond à un rendement d'élimination de 99,7%. Ainsi, l'adsorption maximale est observée à pH 3, cette valeur est inférieure au pH du point de charge zéro (pHpzc = 7,9) (Figure III.5).

La surface du sol de Fesdis est chargée positivement pour un pH <pHpzc, et chargée négativement pour pH > pHpzc. Si le pH est supérieur à pHpzc, l'adsorption des cations est favorisée mais si le pH est inférieur à pHpzc, l'adsorption des anions est favorisée. La présence d'ions H⁺ dans cette gamme de pH se traduit par une charge positive à la surface du sol. favorisant ainsi l'adsorption de colorants anioniques (le Rouge congo est un exemple) comme indiqué dans la littérature (Safae Bentahar et al., 2018; C. Namasivayam & D. Kavitha, 2002; Farzin Nekouei et al., 2015). Le pH acide diminue le potentiel zêta indiquant ainsi une compression de la double couche superficielle. La capacité d'adsorption du colorant Rouge Congo sur le sol de Fesdis est inférieure à 4 mg/g à pH supérieur à 7. L'adsorption de ce colorant par le sol d'étude est maximale pour des valeurs de pH inférieures à pHpzc ; et l'adsorption est désavantagée à un pH supérieur à pHpzc, ce résultat est en bon accord avec la littérature (Hiba Bensalah et al., 2020; Tayyebbeh Madrakian et al., 2012).

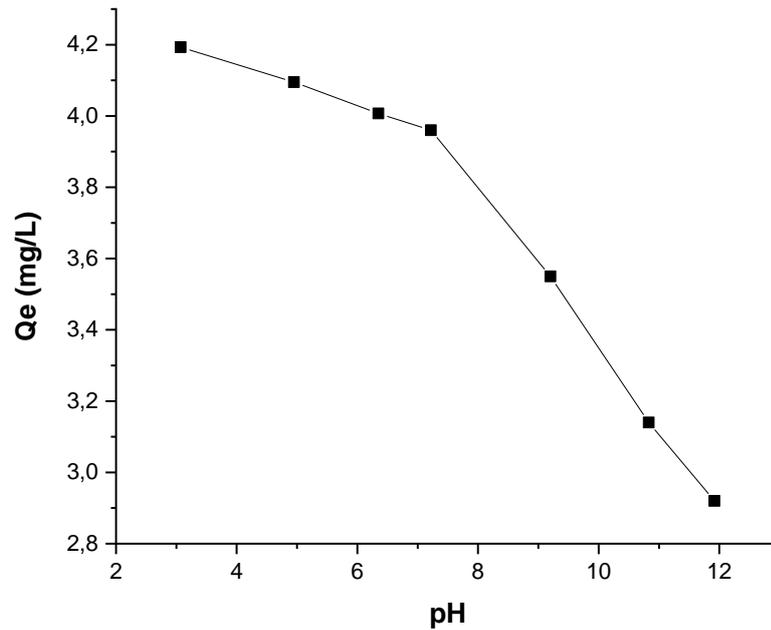


Figure III.10. Effet du pH sur l'adsorption du colorant Rouge Congo sur le sol de Fesdis. Concentration initiale du colorant : 50 mg / L, dose du sol 12 g / L, T 20 ° C, temps de contact 180 min, vitesse d'agitation 150 tr / min.

Selon la littérature, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative selon le pH et la nature du site. Dans une solution aqueuse, des groupements silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) apparaissent à la surface du minéral qui, en fonction du pH, peuvent capturer ou libérer des protons. Les réactions impliquées sont les suivantes :



Stadler et Schindler ([Markus Stadler & Paul W. Schindler, 1993](#)) ont étudié la spéciation des groupements silanol et aluminol sur une montmorillonite en fonction du pH de la solution. Pour un pH <7, les groupements aluminol ont une forme cationique ou neutre ; la forme anionique apparaît à pH basique ([Q. Zhou et al., 2011](#)).

Les groupes silanol, par contre, sont sous forme anionique pour $\text{pH} > 5$. Sur ces bases et en ne tenant compte que de l'existence de groupes silanol et aluminol à la surface du sol et au pH naturel de la solution CR ($\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$). Le colorant Rouge Congo a une forme anionique RC^- (figure III.11) peut entraîner la réaction suivante :

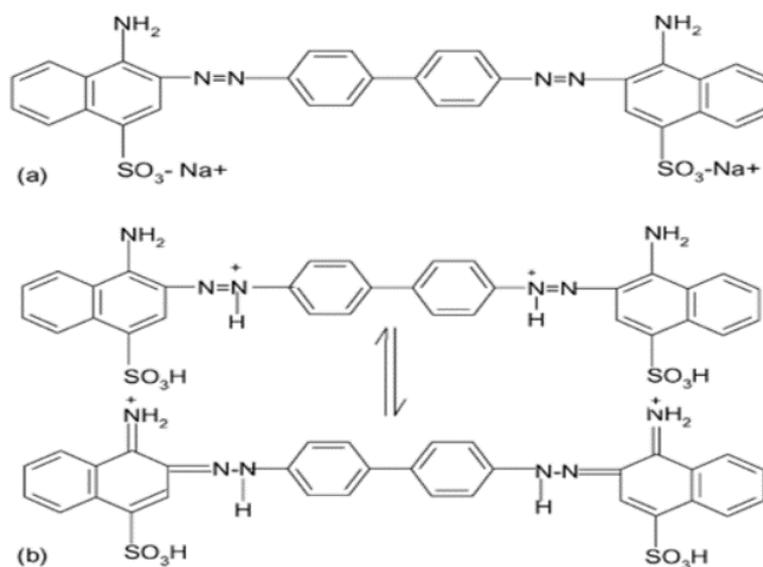


Figure III.11. Les formes du colorant Rouge Congo (RC)

3°. Effet de la concentration initiale du colorant

La figure III.12 montre l'effet de la concentration initiale du colorant Rouge Congo (RC) sur l'adsorption sur le sol de Fesdis (SF). La rétention du colorant Rouge Congo sur le sol de Fesdis peut être décrite en deux étapes, une étape rapide pendant les 15 premières minutes, et une étape lente jusqu'à l'équilibre. Ce phénomène peut être dû à la haute disponibilité des sites vacants et au gradient de concentration de soluté élevé.

L'étape lente peut s'expliquer par la saturation des sites du sol (Mohammad Foroughi-Dahr et al., 2015). Ainsi, à de faibles concentrations, La rétention du colorant est de 97,7% et l'équilibre est atteint rapidement. La figure montre aussi que la capacité d'adsorption du colorant R C sur le sol de Fesdis augmente lorsque la concentration du colorant passe de 10 à 100 mg /L.

Le pourcentage d'élimination diminue de 97,7 à 82,14% lorsque la concentration de RC augmente de 10 à 100 mg /L.

La concentration initiale du colorant fournit la force motrice essentielle pour dépasser la résistance au transfert de masse entre la solution du colorant et le sol. L'augmentation de la force motrice du gradient de concentration, sous la forme d'une augmentation de la concentration initiale de colorant améliore l'élimination du colorant par le processus d'adsorption (P. Senthil Kumar et al., 2010).

La capacité d'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol de Fesdis augmente de 0,828 à 6,693 mg.g⁻¹ lorsque la concentration passe de 10 à 100 mg / L.

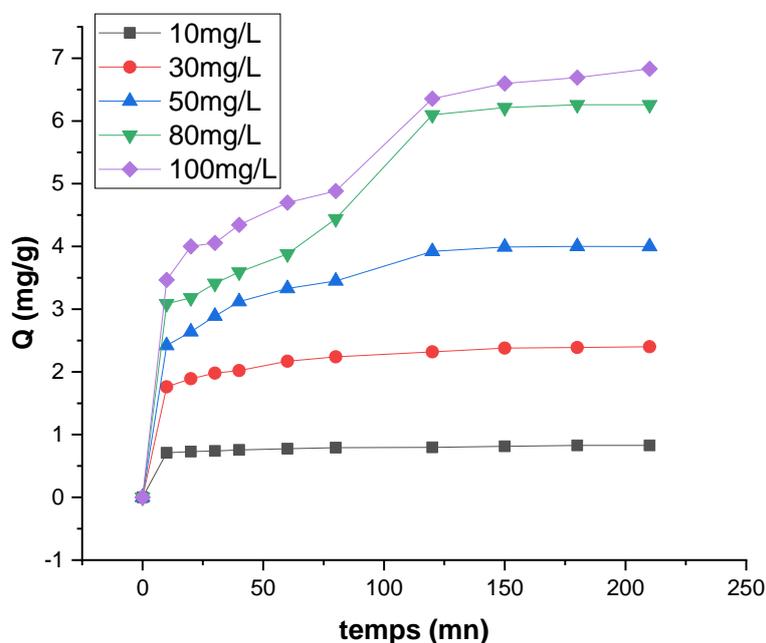


Figure III.12. Effet de la concentration initiale du colorant Rouge Congo (RC) sur l'adsorption (dose du sol 12 g / L, T 30 ° C, pH 6,5 ± 0.2, vitesse d'agitation 150 tr / min,

4°. Effet de la Température

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant Rouge Congo sur le sol de Fesdis a été étudié pour trois valeurs de températures : 20, 30 et 40 ° C (figure III. 13). Comme indiquée sur cette figure, la température a une légère influence pendant les 80 premières minutes. Les

capacités d'adsorption sont de 3,763 ; 3.998 ; 3,94 mg/g avec des pourcentages de rétention de 90 ; 94,5 et 94,6% pour les températures 20 ; 30 et 40 °C respectivement.

A des températures élevées, la quantité adsorbée est plus élevée car la mobilité des molécules du colorant augmente (Camelia Betianu et al., 2011). L'augmentation de la température peut faire gonfler le sol, de sorte que les grosses molécules de colorant peuvent facilement pénétrer dans les pores de l'adsorbant (Govindasamy Vijayakumar et al., 2009).

La capacité d'adsorption est étroitement liée à l'interaction entre les groupes fonctionnels à la surface du sol et le colorant, cette interaction devrait augmenter avec la température. Ce résultat conduit à une diffusion accrue du colorant dans les pores du sol (G. Annadurai et al., 2008).

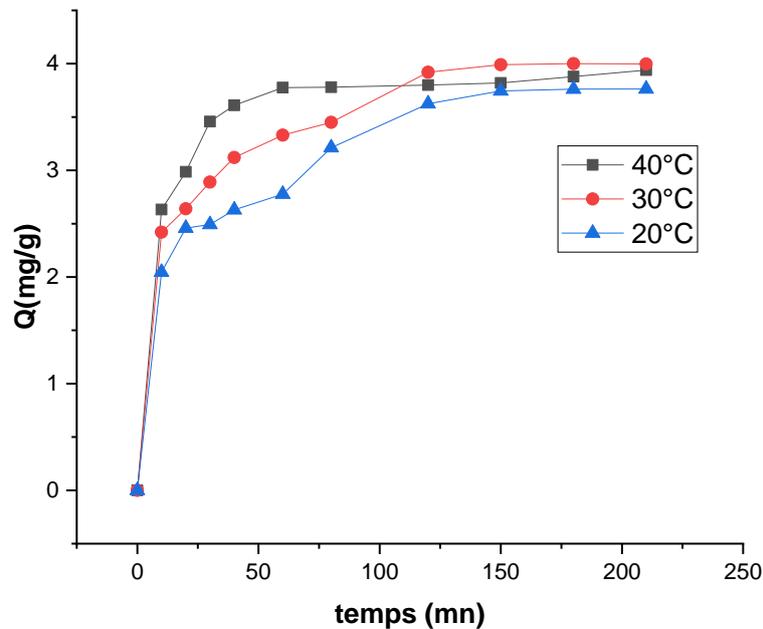


Figure III.13. Effet de la température sur l'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol de Fesdis (SF). Concentration initiale du colorant 50 mg / L, dose du sol 12 g / L, pH $6,5 \pm 0,2$, vitesse d'agitation 150 tr / min.

5°. Effet de la force ionique

Les eaux usées de textiles comprennent généralement diverses impuretés telles que des ions organiques ou inorganiques, principalement des sels : chlorures, nitrates, sulfates et carbonates,... (Raoul. Calvet, 2003). Pour voir l'effet des composés inorganiques sur l'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF), des expériences ont été menées en ajoutant les sels CaCl_2 ou NaCl dans la solution de (RC) (50 mg / L) avec une dose du sol (SF) de 12 g / L.

D'après la littérature, la présence de composés inorganiques améliorait la force ionique de la solution conduisant à l'augmentation de la capacité de l'adsorption (N. S. Maurya et al., 2006).

L'effet des sels CaCl_2 et NaCl sur l'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF) est représenté sur les figures III.14 et III.15 respectivement.

Il a été observé qu'avec l'augmentation de la force ionique de 0 à 75 g / L de Ca, le rendement d'adsorption du colorant (RC) augmentait de 68,7 à 99% (figure III.14), le taux d'élimination augmente de 68,7 à 90.7% pour la concentration du sel NaCl de 0 à 125mg/L en Na (figure III.15). la présence des sels a engendré la compression de la DCE

L'efficacité d'élimination du colorant (RC) à des concentrations élevées de CaCl_2 est due à l'augmentation de la dimérisation des molécules du colorant. (Gaetano Alberghina et al., 2000) Néanmoins, les cations polyvalents hydratés comme Ca^{2+} en emplacement interfoliaire peuvent participer dans l'adsorption d'anions. En conséquence, les ions Ca^{2+} ont une capacité de polarisation des molécules d'eau qui peuvent alors servir de sites d'adsorption pour les composés organiques, ces cations sont considérés comme inhibiteur de gonflement pour les argiles. Cependant ce résultat est moins vrai pour les ions de faible charges comme Na^+ (P. Boulet et al., 2006). Lorsque la dose de Ca^{2+} est supérieure ou égale à 100 mg / L, l'efficacité d'élimination diminue, passe de 99 à 77% pour la concentration en Ca de 75 à 125 mg / L. Ce résultat peut être dû à l'effet des ions communs entre les sels de Ca ajoutés et les ions Ca^{2+} se trouvant dans le sol (Deepak Pathania et al., 2016).

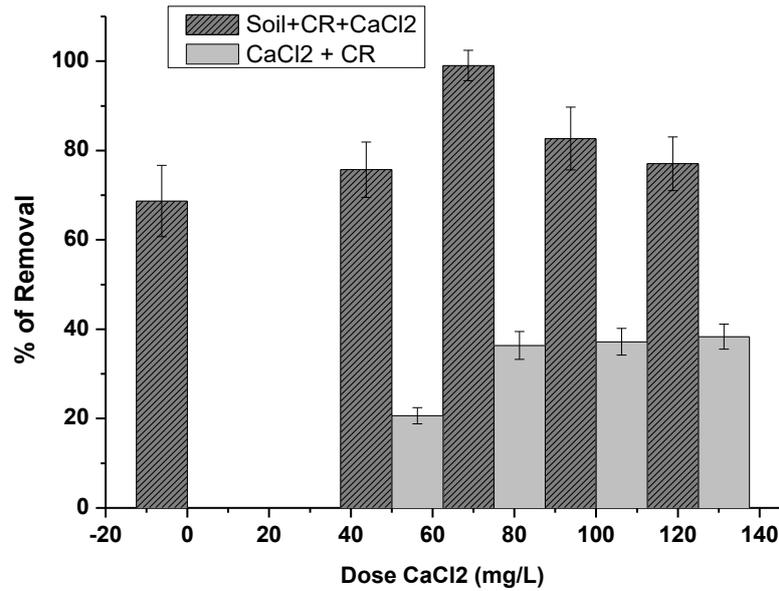


Figure III.14. Effet du sel de CaCl₂ sur l'adsorption RC sur le sol SF : concentration initiale de RC 50 mg / L, dose d'adsorbant 12 g / L, pH 6,5 ± 0.2, T 30 ° C, temps de contact 60 min, vitesse d'agitation 150 tr / min

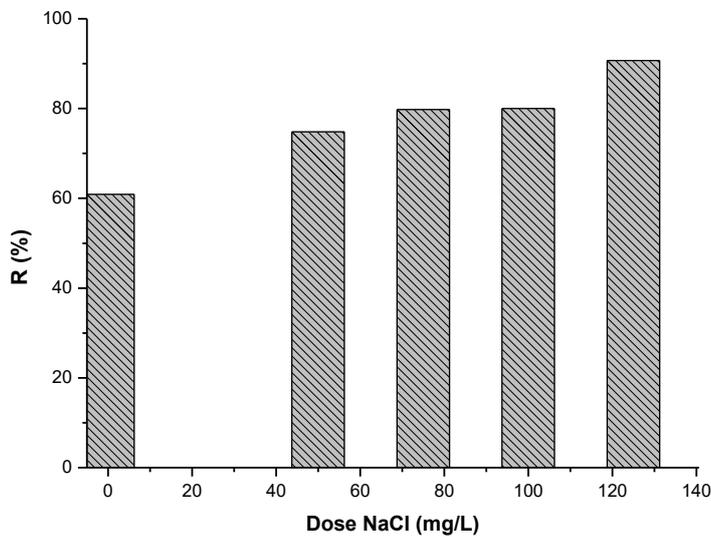


Figure III.15. Effet du sel de NaCl sur l'adsorption RC sur SF : concentration initiale de RC 50 mg / L, dose d'adsorbant 12 g / L, pH 6,5 ± 0.2, T 30 ° C, temps de contact 60 min, vitesse d'agitation 150 tr / min

6°. Effet de la matière organique (Surfactants)

Afin de voir l'effet de la matière organique (MO) sur l'adsorption du Rouge Congo sur le sol de Fesdis, on a choisi comme molécules de MO des surfactants cationique (CTAB) et anionique (SDS) utilisés dans les tensioactifs (molécules actives dans les détergents et shampoing), trouvés dans les eaux usées du textile.

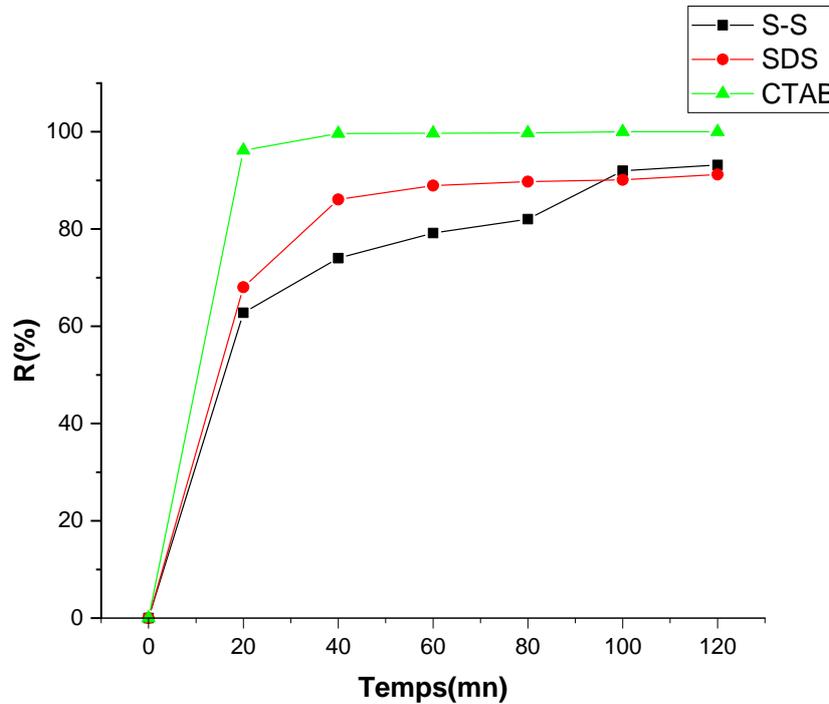


Figure III.16. Effet de la Matière organique (MO) sur l'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol de Fesdis (SF).

Les résultats sont illustrés à la figure III.16. D'après cette figure, on remarque que le pourcentage d'élimination du RC en présence du surfactant SDS est légèrement la même à l'équilibre si la solution colorante est sans surfactant.

(Alemdar A et al., 2003) constatent la faible adsorption d'additif dans les suspensions bentonite-(SDS ou SDBS). Le tensioactif anionique réagit comme un électrolyte pour l'argile en diminuant l'épaisseur de la double couche électrique autour des particules argileuses, D'après (Bruno Feret, 1992) aux faibles forces ioniques, la quantité de polymère adsorbé a une cinétique rapide, elle atteint rapidement une valeur limite peu élevée, quel que soit le taux de charge du polyelectrolyte. Il peut s'agir d'une adsorption de type électrostatique sur les faces latérales de l'argile chargée positivement.

Dans le cas du surfactant (CTAB), la figure montre que le pourcentage d'élimination est de 100% dès les premières 20min, ce résultat est due à un échange cationique entre les cations interfoliaires aisément échangeables de l'argile (généralement des ions Na^+) et les ions CTA^+ qui provoquent un très grand espacement interfoliaire, (M. M. Mortland et al., 1986). Ainsi, la partie primordiale des ions CTA, au pH du milieu, s'adsorbe sous forme d'espèces neutres et d'une manière physique mettant en jeu des forces de Van der Waals. Ceci entraine un grand espacement interlamellaire de l'argile (surtout montmorillonite) comme indiqué par (Omar Bouras, 2003).

7°. Effet du pH sur la désorption

L'étude de désorption a été réalisée pour évaluer l'effet du pH sur le relargage du RC dans la phase aqueuse, ainsi évaluer le transfert de ce colorant vers les eaux souterraines. La Figure III.17 indique que la désorption est maximale à pH 12 est de l'ordre de 27,1%. (El Messaoudi Noureddine et al., 2016).

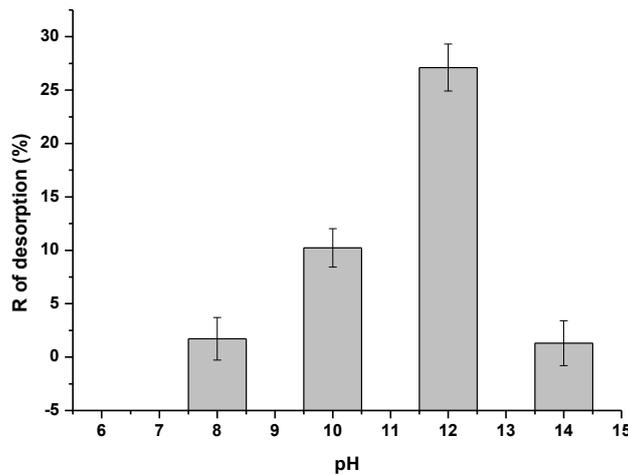


Figure III.17. Effet du pH sur la désorption du RC.

III.3.1.2. Etude Thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques tels que la variation d'énergie libre standard (ΔG°), la variation d'enthalpie standard (ΔH°) et la variation d'entropie standard (ΔS°) sont les principales caractéristiques thermodynamiques de chaque système d'adsorption à l'équilibre.

Ces paramètres sont calculés à l'aide des équations (I.13-I.16) du chapitre I :

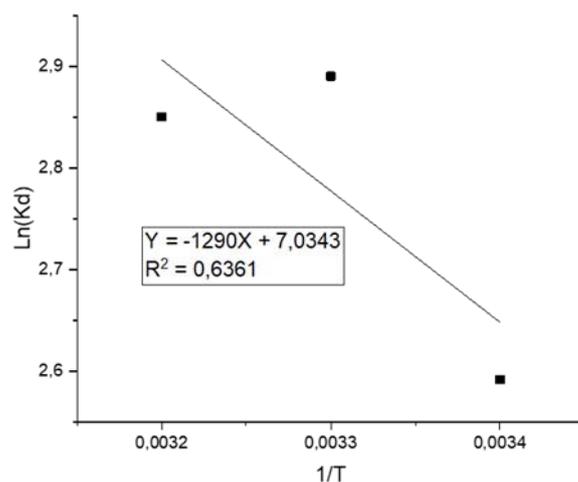


Figure III.18. Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF).

Les valeurs de l'enthalpie ΔH° , d'entropie (ΔS°) et de l'énergie libre de Gibbs ΔG° sont regroupées dans le tableau III.4. On peut donc en conclure que l'adsorption de RC sur SF est de nature physique. La valeur positive de ΔH° obtenue indique que l'adsorption est endothermique, et la valeur négative de l'énergie libre ΔG° indique que le phénomène d'adsorption est spontané. De plus, une valeur positive de ΔS° indique une augmentation du désordre à l'interface sol-solution pendant l'adsorption.

Tableau III.4. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF)

T(K)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)
293.15	10.725	58.483	-6.419
303.15	10.725	58.483	-7.004
313.15	10.725	58.483	-7.589

III.3.1.3. Analyse de la cinétique d'adsorption

Trois modèles de cinétique (modèle du pseudo premier ordre, modèle du pseudo second ordre et le modèle de diffusion intraparticule) ont été appliqués afin d'analyser la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol de Fesdis (SF) et cela pour différentes concentrations initiales du colorant. Les résultats sont illustrés aux figures III.19-III.21. Les paramètres des trois modèles appliqués ainsi que les erreurs statistiques sont indiqués au tableau III.5.

L'application du modèle cinétique pseudo-premier ordre a indiqué que les valeurs calculées (q_e, cal) ne sont pas égales aux valeurs expérimentales (q_e, exp), ce qui montre qu'il n'est pas possible que le processus d'adsorption soit une réaction du premier ordre (Tableau III.5). Si la concentration initiale en colorant et le pourcentage de sorption ne sont pas proportionnels, le processus de diffusion du soluté dans les pores solides peut également limiter le phénomène de sorption. Par conséquent, le modèle pseudo premier ordre ne peut être appliqué qu'au stade initial lorsque la sorption est rapide (figure III.19) (Y. S. Ho & G. McKay, 1998).

Les valeurs calculées (q_{emodel}) sont également petites lorsqu'elles sont comparées aux valeurs expérimentales bien que le coefficient de corrélation R^2 soit comparativement faible pour la majorité des données de sorption (tableau III.5), donc ce modèle n'explique pas les résultats expérimentaux de la cinétique du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol d'étude.

Le modèle du pseudo-second ordre prédit plus précisément la cinétique d'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF) ce qui est confirmé par la valeur du facteur de corrélation (R^2) indiqué au tableau III.5 et les valeurs de q_{emodel} qui sont très proches de q_{exp} .

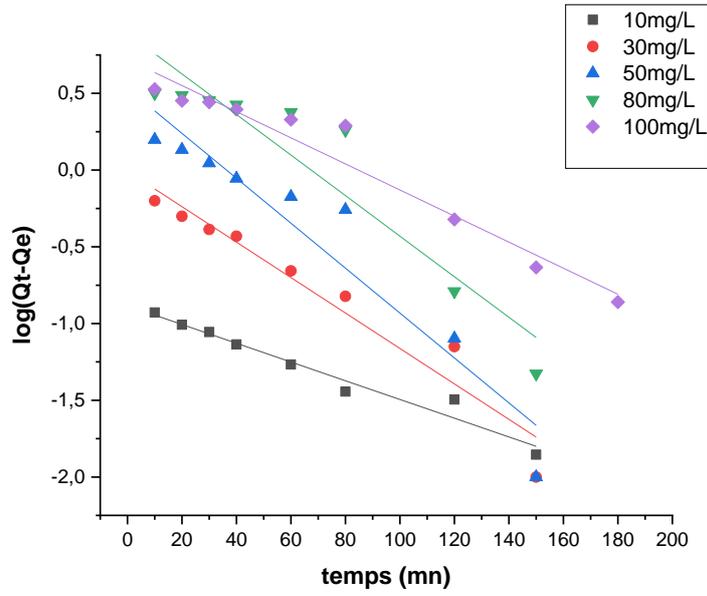


Figure III.19. Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la cinétique d'adsorption du colorant RC sur le sol SF

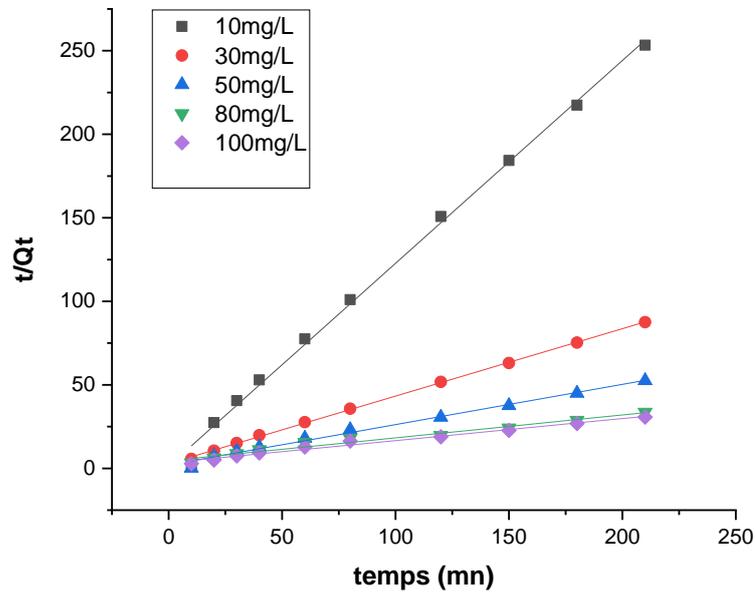


Figure III.20. Application du modèle cinétique du pseudo second ordre à la cinétique d'adsorption du colorant RC sur le sol SF

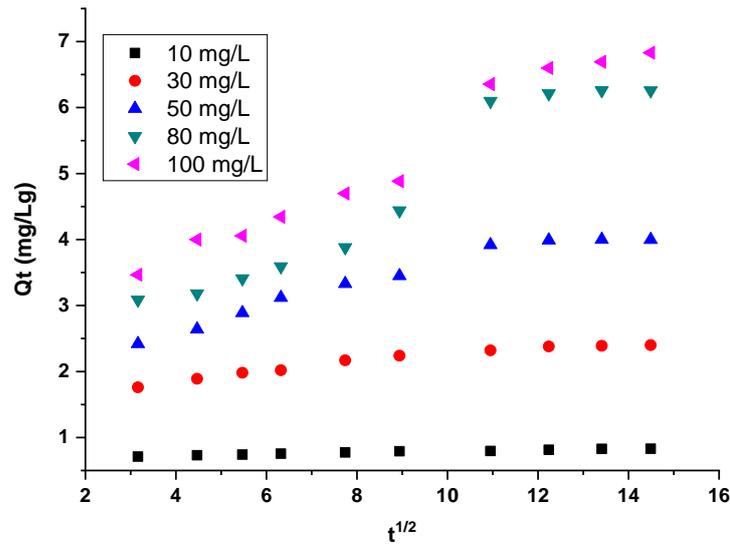


Figure III.21. Application du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire à la cinétique d'adsorption du colorant du RC sur le sol SF

Les valeurs de la constante cinétique du pseudo second ordre k_2 , diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant (RC). Une plus grande concentration du colorant correspond à un empilement de surface plus élevé qui fait diminuer l'efficacité de diffusion (Nirav P. Raval et al., 2016). Ce résultat confirme aussi que le processus d'adsorption obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre pendant toutes les phases de l'adsorption.

L'application du modèle de diffusion intraparticulaire montre que les tracés ne sont pas linéaires sur tout le temps de l'adsorption, mais représentent deux étapes : La première étape correspond au transfert du colorant de la solution vers la surface du sol et la deuxième étape correspond à la diffusion intra-particulaire des molécules du colorant dans les pores du sol en atteignant l'équilibre (Z. Noorimotlagh et al., 2014). Les tracés ne passent pas par l'origine, cela indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante de l'adsorption du colorant (RC) (A. S. Ozcan et al., 2004; F. C. Wu et al., 2005). Les constantes de diffusion intraparticulaire des deux étapes sont données au tableau III.5.

Tableau III.5. Paramètres des modèles appliqués à la cinétique de l'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF)

Concentration initiale (mg/L)	10	30	50	80	100
Pseudo Premier Ordre					
$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	0.828	2.390	4.000	6.280	6.831
k_1 (min^{-1})	0.0140	0.0267	0.0336	0.0304	0.0196
$q_{e_{model}}$ (mg/g)	0.130	0.984	3.402	7.775	5.278
R^2	0.965	0.938	0.914	0.879	0.952
Pseudo second Ordre					
$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	0.828	2.39	4.00	6.28	6.831
k_2 (g/mg min)	1.088	0.0056	0.028	0.004	0.005
$q_{e_{model}}$ (mg/g)	0.824	2.47	4.16	7.294	7.558
R^2	0.997	0.999	0.989	0.971	0.984
Diffusion Intra-Particule (première étape d'adsorption)					
Kd_1 (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	0.014	0.083	0.187	0.229	0.239
C1	0.665	1.509	1.851	2.216	2.798
R^2	0.998	0.993	0.979	0.939	0.974
Diffusion Intra-Particule (seconde étape d'adsorption)					
Kd_2 (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	0.009	0.022	0.021	0.045	0.129
C2	0.693	2.097	3.706	5.626	4.962
R^2	0.915	0.835	0.714	0.832	0.972

On note que Kd_1 augmente avec la concentration initiale de colorant conduisant à la diffusion du colorant Rouge Congo (RC) dans les pores du sol de Fesdis. Ce comportement indique que la résistance au transfert de masse de la couche limite s'intensifie avec l'augmentation de la concentration initiale. La constante de diffusion, Kd_2 confirme que lorsque ce colorant se diffuse dans les pores du sol, il en résulte une réduction de la vitesse de diffusion.

Le phénomène d'adsorption du colorant (RC) par le sol est plus complexe, plusieurs mécanismes entrent en jeu : Adsorption sur la surface externe suivie d'une diffusion dans les pores du sol et par la suite il peut y avoir une formation d'une réaction chimique entre le colorant (RC) et le sol (Camelia Smaranda Bețianu et al., 2020).

III.3.1.4. Analyse de l'isotherme d'adsorption

Quatre modèles ont été appliqués pour analyser les mesures expérimentales concernant l'isotherme d'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol (SF) : Le modèle de Langmuir, Le modèle de Freundlich, le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) et le modèle de Temkin. Les résultats sont donnés aux figures III.22-III.26. Les paramètres de ces modèles ainsi que l'erreur statistique sont indiqués au tableau III.6.

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir représente les mesures expérimentales mieux que les modèles de Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) et Freundlich avec un facteur de corrélation (R^2) très proche de 1. La constante de Langmuir, K_L augmente lorsque la température est augmentée de 20°C à 30°C (voir tableau III.6) indiquant que l'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol de Fesdis (SF) est favorisée encore avec l'augmentation de température, une légère diminution est marquée à 40°C. Le facteur de séparation de Langmuir, R_L est représenté à la température 30°C en fonction de la concentration initiale du colorant (RC) à la figure III.23. Les valeurs de ce facteur sont comprises entre 0 et 1 ce qui confirme aussi que l'adsorption est favorable.

L'énergie libre estimée à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) E est inférieure à 8 KJ/mol indiquant que l'adsorption est de nature physique ; ce résultat est également confirmé par le facteur de Freundlich n , qui s'avère supérieur à 1.

Le modèle de Temkin tient compte des interactions entre adsorbat/adsorbant et des effets des interactions indirectes adsorbat / adsorbant sur le processus d'adsorption. Ce modèle suppose

également que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement en raison de l'augmentation de la couverture de surface (Dan Cui et al., 2014).

Comparé au modèle de Langmuir, la capacité d'une monocouche, q_m donnée par le modèle D-R est supérieur on peut en déduire que le sol d'étude a une surface hétérogène ce qui a été démontré par la caractérisation de ce sol et affirmé par la valeur de n coefficient de Freundlich, mais il a peut-être des préférences pour certains sites ce qui rend le modèle de Langmuir le plus favorable.

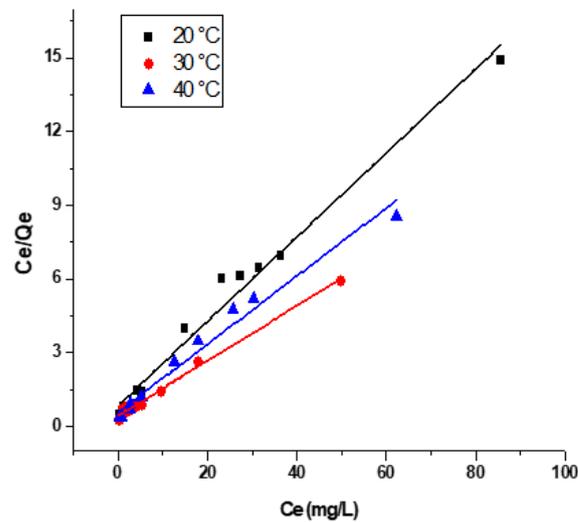


Figure III.22. Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF).

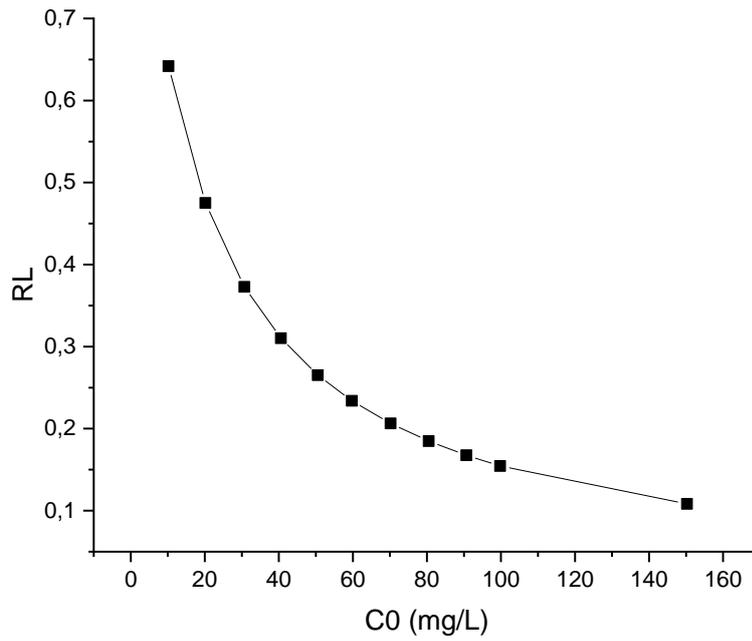


Figure III.23. Facteur de Séparation R_L de Langmuir en fonction de la concentration initiale du colorant (RC) à $T= 30^\circ\text{C}$

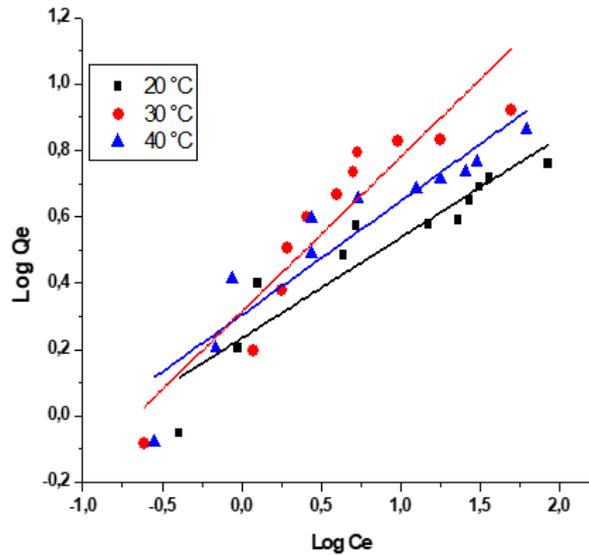


Figure III.24. Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF).

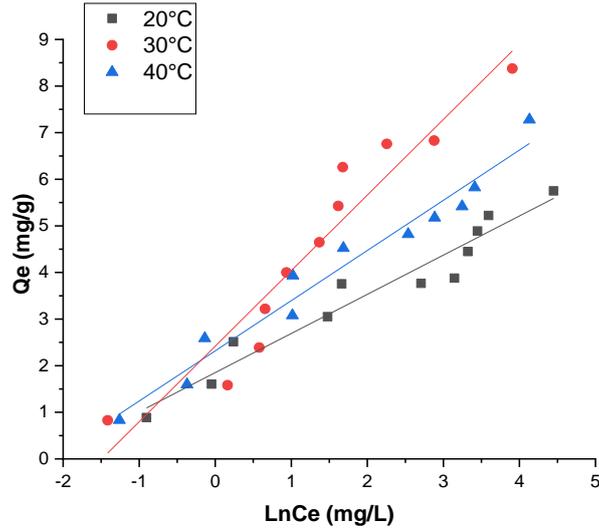


Figure III.25. Application du modèle de Temkin à l'isotherme d'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF).

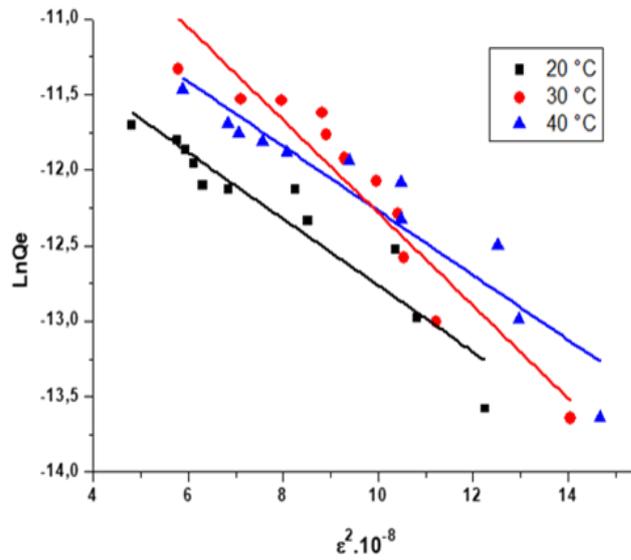


Figure III.26. Application du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) à l'isotherme d'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF).

Tableau III.6. Paramètres des modèles appliqués à l'isotherme d'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF).

Paramètres	K_L	Q_m (mg/g)	R^2	
Langmuir				
20°C	0,15	5.84	0.983	
30°C	0.27	8.89	0.994	
40°C	0,25	7.204	0.976	
Paramètres	n	KF	R^2	
Freundlich				
20°C	3.3	1.708	0.877	
30°C	2.14	2.05	0.868	
40°C	2.921	2.008	0.876	
Paramètres	K_T	B	b_T	R^2
Temkin				
20°C	9.053	0.540	2899.05	0.944
30°C	4.446	1.621	1554.64	0.917
40°C	8.604	1.077	2417.39	0.962
Paramètres	Q_{D-R} mg/g	E KJ/mol	R^2	
D-R				
20°C	18.03	5	0.902	
30°C	69.35	4.08	0.903	
40°C	27.63	5	0.904	

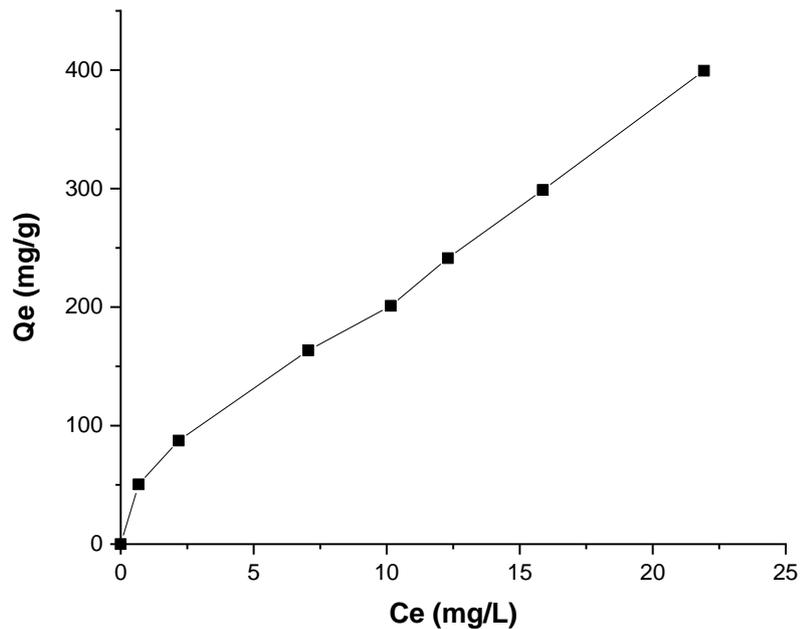


Figure III.27. Isotherme RC à 30°C

D'après la figure III.27, on constate que cette isotherme est de type **L** ce qui montre que les molécules de RC sont adsorbées sur le SF à plat et les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Les molécules RC peuvent s'adsorbées verticalement lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible (Abid Hacini Ouarda., 1987)

III.3.1.5. Analyse du sol (SF) après adsorption par le colorant (RC)

1°. Analyse ATR de (SF) après adsorption du colorant (RC)

L'analyse ATR du sol de Fesdis (SF) après adsorption est donnée à la figure III.28. Les spectres avant et après adsorption montrent un léger changement observé après adsorption sur les pics liés à la montmorillonite, au groupe méthyle, à la silice, à la kaolinite et aux carbonates. Les fluctuations détectées dans le spectre peuvent être dues à la participation de ces groupes fonctionnels au phénomène d'adsorption (Priya Mundada et al., 2017).

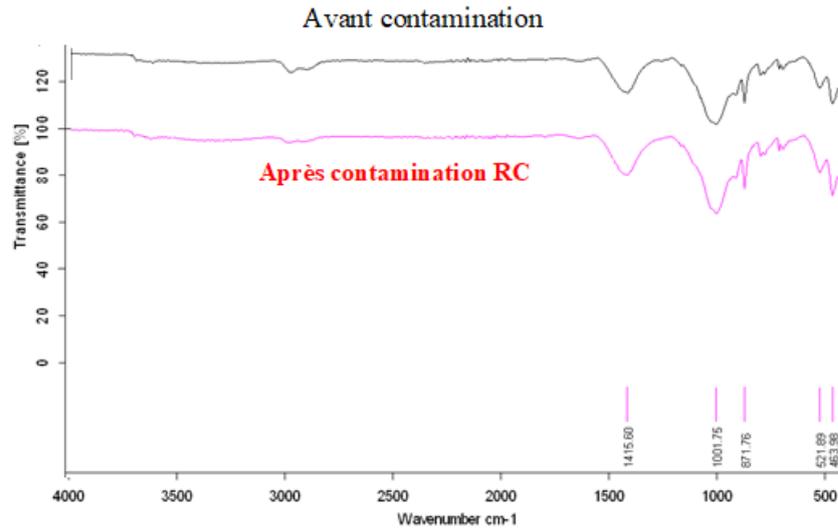


Figure III.28 : Spectres ATR du sol de Fesdis (SF) avant et après adsorption.

2°. Analyse au MEB du sol (SF) après adsorption du colorant (RC)

L'Analyse au MEB du sol (SF) après adsorption du colorant (RC) est donnée à la figure III.29. Il apparaît nettement une différence d'aspect et de rugosité entre les images du sol après adsorption du colorant (RC) et avant adsorption (figure III.7). En effet les grains du sol sans colorant sont nettement visibles ainsi que les espaces inter agrégats. Par contre après adsorption, la rugosité est masquée par un film, et on remarque l'absence apparente de porosité. On constate qu'il y a disparition d'agrégats qui sont assurée par les sesquioxydes de fer et de manganèse, d'Al et la MO, les grains semble avoir perdu leur cohésion.

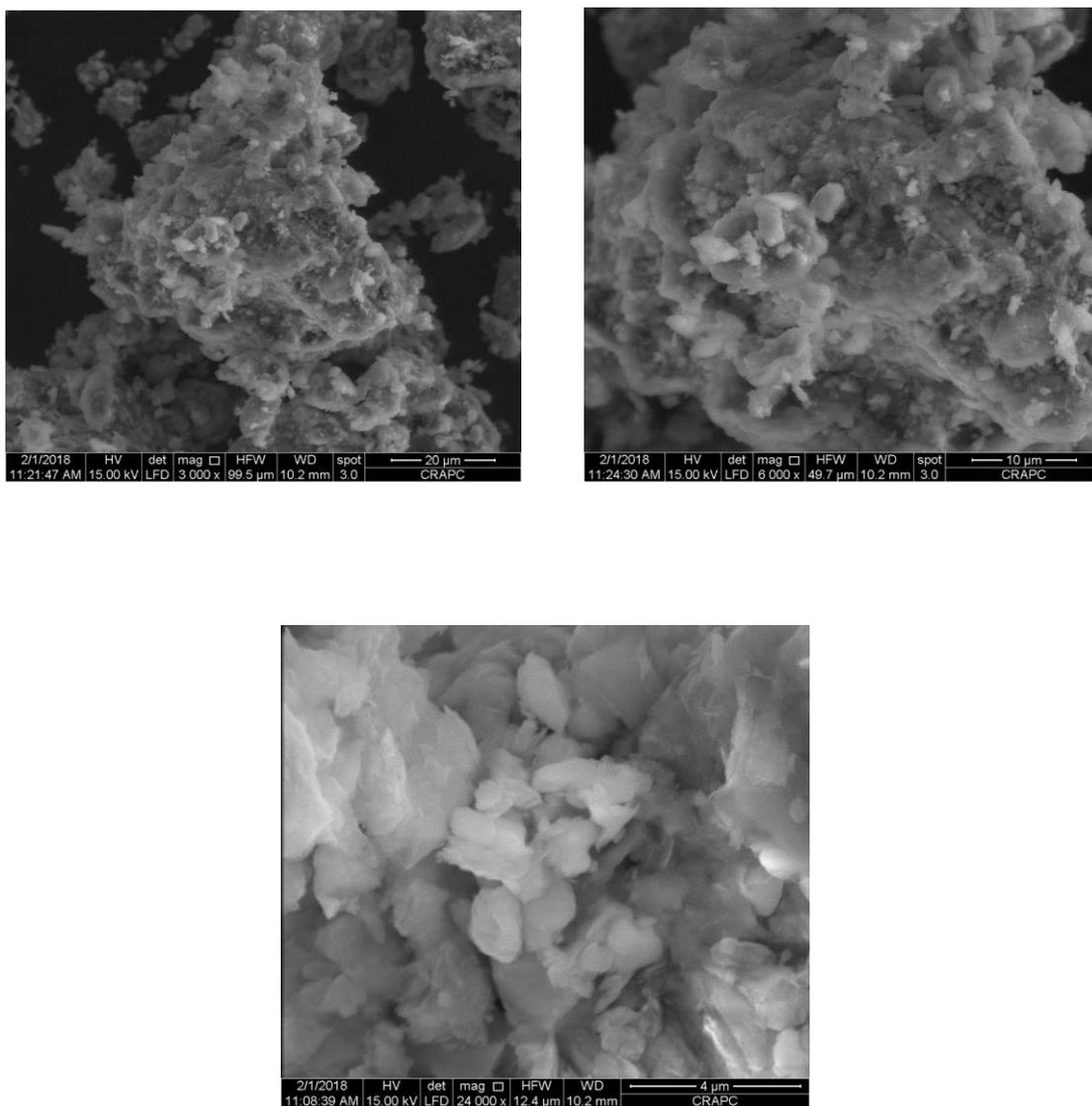


Figure III.7. Structures et textures du sol de Fesdis à différents grossissements
(Analyse au MEB du SF avant adsorption)

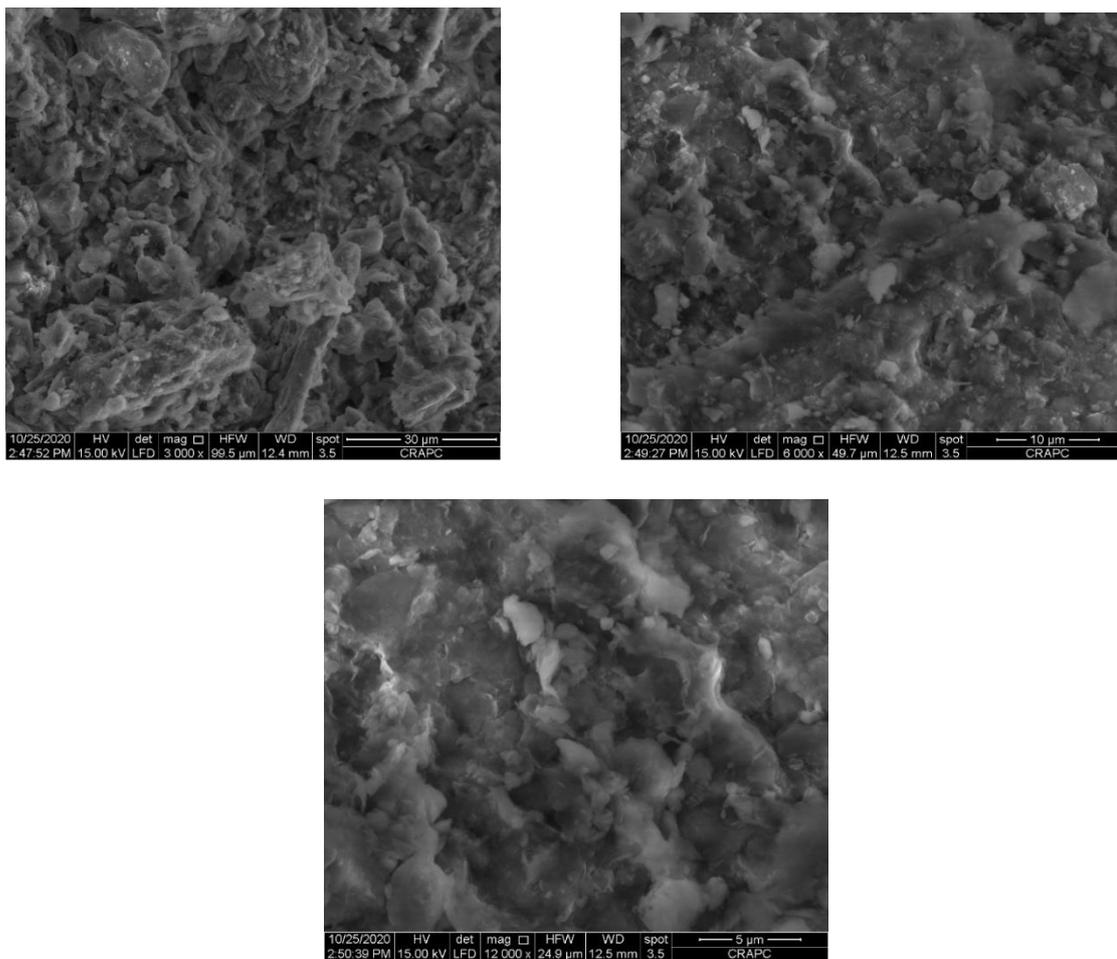


Figure III.29. Analyse au MEB du sol (SF) après adsorption du colorant (RC).

3°. Analyse DRX du sol (SF) après adsorption du colorant (RC)

L'Analyse DRX du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (RC) est donnée à la figure III.30. On constate qu'il y a un allongement des pics surtout destinés au quartz, montmorillonite et kaolinite.

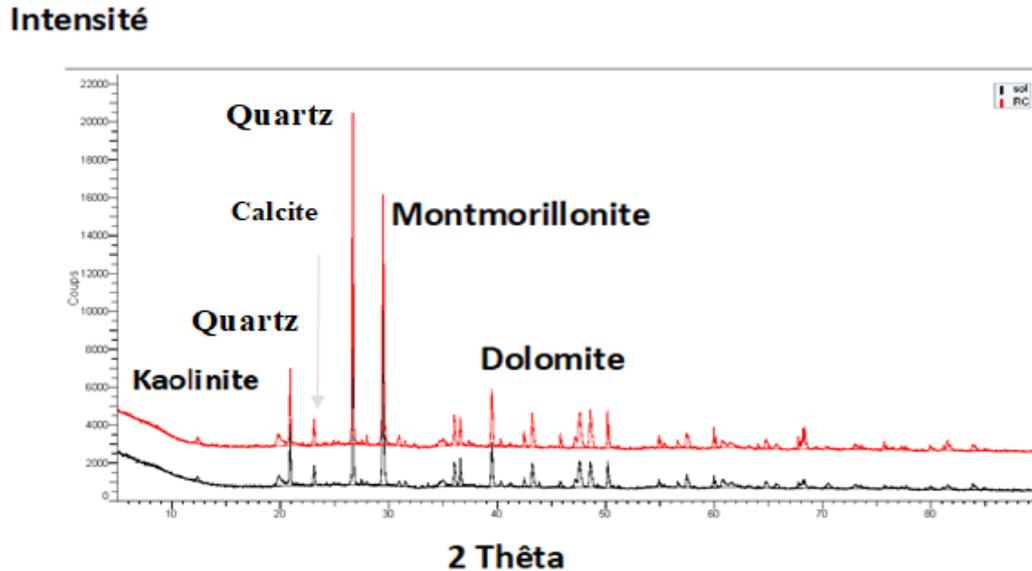


Figure III.30. Analyse DRX du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (RC)

4°. Analyse ATG du Sol (SF) après adsorption du colorant (RC)

L'Analyse ATG du sol (SF) après adsorption du colorant (RC) est donnée à la figure III.31.

A partir de la figure III.31, une perte de masse de 28% est observée, répartie comme suit de 30°C à 100°C est 1.5 % la même pour le sol seul, de 100°C à 550°C une perte de masse de 5.15 % a été détectée pour le sol non contaminé, alors qu'elle est de 4.6 % pour le sol contaminé par RC. Attribuée à l'eau adsorbée et à l'eau interfoliaire des argiles. La troisième perte de poids dans l'intervalle de 550°C à 780°C est de 15.59 % pour le sol seul alors qu'elle est de 16.69 % pour le sol+ RC, liée à la perte de l'eau cristalline (quartz). Une perte de masse de 2.04 % se manifeste pour des températures entre 780 et 900°C correspond à la décomposition de la

calcite et de la dolomite et aussi à la MO. Finalement la décomposition de la MO produit une perte de masse de 0.48%.

En conclusion, les composants du sol qui ont été affecté par l'adsorption du Rouge Congo sont surtout les argiles en grande proportion suivit par le quartz et enfin la dolomite sans oublier la MO. Ces résultats sont en bonne corrélations avec ceux trouvés par DRX et ATR.

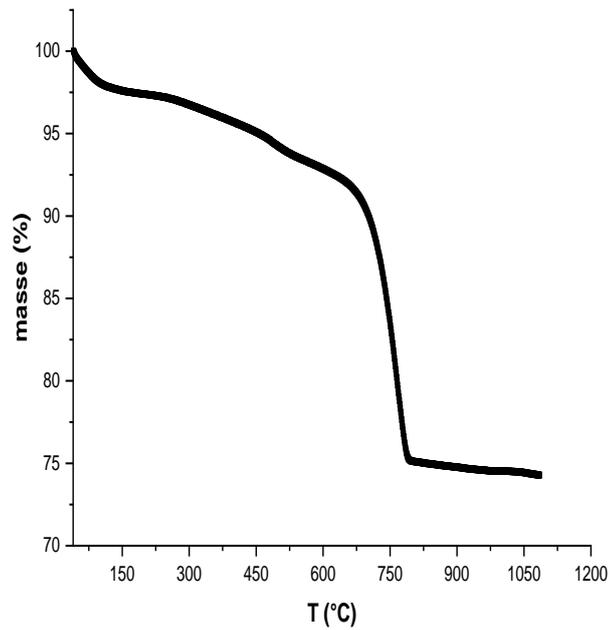


Figure III.31. Analyse ATG du sol (SF) après adsorption du colorant (RC)

III.3.2. Adsorption du colorant bleu de Méthylène

III.3.2.1. Effet des paramètres opératoires

Après l'étude du colorant Rouge Congo (colorant anionique), un colorant cationique (le bleu de méthylène) a été testé.

Différents paramètres ont été étudiés pour voir leur influence sur la rétention de ce colorant sur le sol de Fesdis : la dose du sol, pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la température, effet des sels et l'effet de la matière organique. Une analyse des résultats expérimentaux de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption est faite avec des modèles de la littérature en exprimant l'erreur statistique de chaque modèle appliqué. Après l'étude de l'adsorption du colorant, une caractérisation du sol est faite après adsorption.

La courbe d'étalonnage a été réalisée à λ_{\max} 663 nm (voir figure III.32)

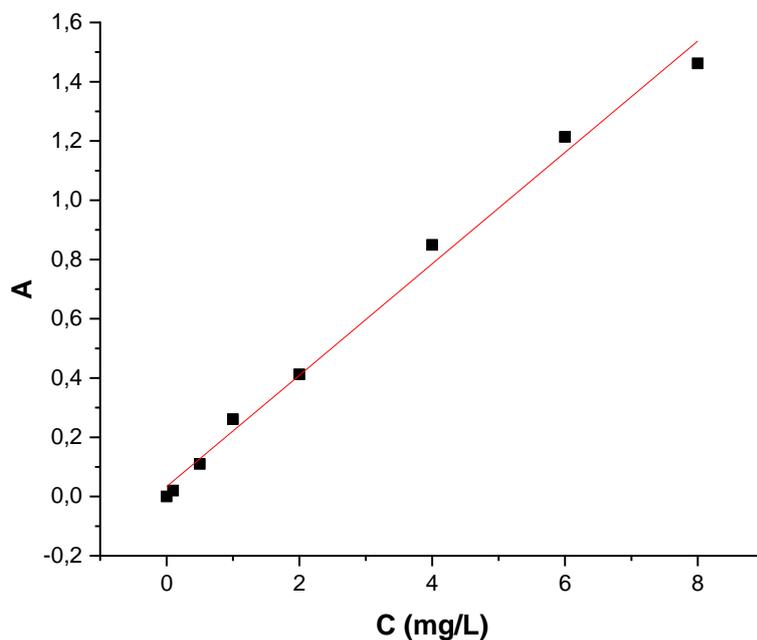


Figure III.32. Courbe d'étalonnage du BM ($A = 0.19xC + 0.03341$; $R^2 = 0.9914$).

1°. Effet de la dose du sol

Afin d'examiner l'effet de la dose du sol de Fesdis (SF) sur la rétention du colorant Bleu de Méthylène (BM), la dose du sol est variée de 0.1 à 1 g/L, en fixant la concentration initiale en BM à 20 mg/L, la température à 20 °C et à pH naturel ($\text{pH}=6\pm 0.2$), pendant 2h d'agitation. Les résultats sont présentés à la figure III.33.

La figure montre que le rendement d'élimination du colorant passe de 65,22% à 99,59%. Après cette valeur, le rendement reste invariable (figure III. 33). L'augmentation de la dose fait augmenter le nombre de sites d'adsorption jusqu'à une dose de 1 g / L ; à cette dose, le nombre de sites devient stable.

Une dose de 0.5 g/L a été choisie comme dose optimale du sol pour l'adsorption du colorant bleu de méthylène.

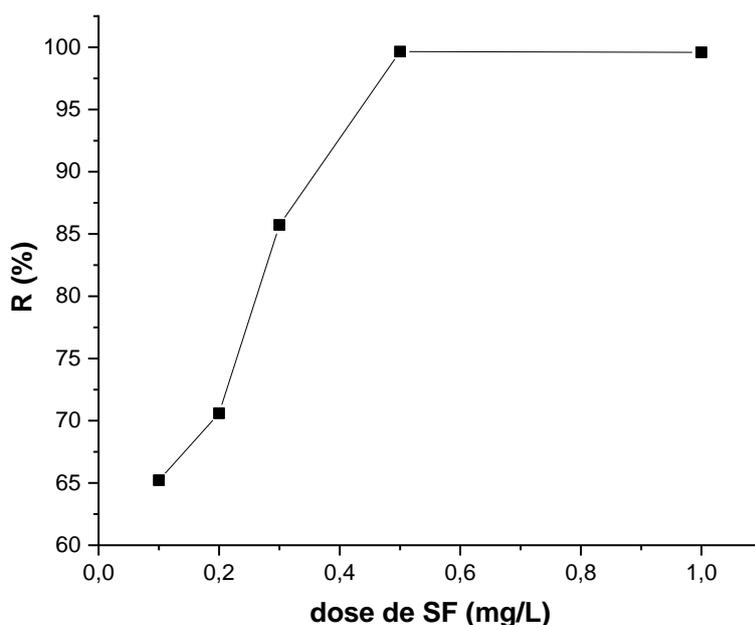


Figure.III.33. Effet de la dose du sol de Fesdis (SF) sur la sorption de BM : concentration initiale de BM 20 mg/L, pH 6 ± 0.2 , T 20 °C, temps de contact 180 min, vitesse d'agitation 150 tr/mn.

2°. Effet du pH de la solution

L'effet du pH sur la quantité adsorbée du colorant bleu de méthylène (BM) sur le sol de Fesdis (SF) a été étudié dans l'intervalle de pH de 3 à 12. Les résultats sont illustrés à la Figure III.34.

La quantité du BM adsorbée à l'équilibre (Q_e) augmente discrètement jusqu'à pH 6 ± 0.2 puis elle diminue légèrement jusqu'à pH 10 ± 0.4 . Il est connu que Le bleu de méthylène se dimérise et change de couleur à pH 11,0 et plus (Ana P. P. Cione et al., 1998) c'est pour cette raison qu'il y a changement de la courbure à ce pH. Le colorant étant cationique, il cherche des sites chargés négativement pour s'adsorber. Lorsque le milieu est fortement acide, la surface du sol sera chargée positivement, recouverte d'ions H_3O^+ et évidemment la sorption des cations de BM ne sera pas favorisée. Quand le pH augmente, les ions H_3O^+ à la surface seront remplacés progressivement par des ions OH^- rendant la surface du sol chargée négativement qui aura la préférence pour attirer les cations du colorant tel que le Bleu de Méthylène (F. L. Arbeloa et al., 2005). Des résultats similaires ont été trouvés par pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la montmorillonite de Maghnia (Elaziouti Abdelkader & Nadjia Laouedj, 2010).

La figure III.34 indique que l'adsorption du bleu de méthylène sur le sol de Fesdis est favorisée dans les conditions de pH naturel (6 ± 0.2).

D'après la caractérisation du SF qui a montré que ce dernier est composé surtout de quartz et d'argile contenant des groupements aluminol et silanol et selon (Markus Stadler & Paul W. Schindler, 1993) pour un pH < 7 , les groupements aluminol ont une forme cationique ou neutre ; la forme anionique apparaît à pH basique. Les groupes silanol, par contre, sont sous forme anionique pour pH > 5 . Sur ces bases et en ne tenant compte que de l'existence de groupes silanol et aluminol à la surface du sol. Comme les groupements silanols sont les plus dominants, à pH=6, le bleu de méthylène s'adsorbe facilement sur ces groupements vu leur charge négative et leur capacité d'échange cationique élevée (Elaziouti Abdelkader & Nadjia Laouedj, 2010).

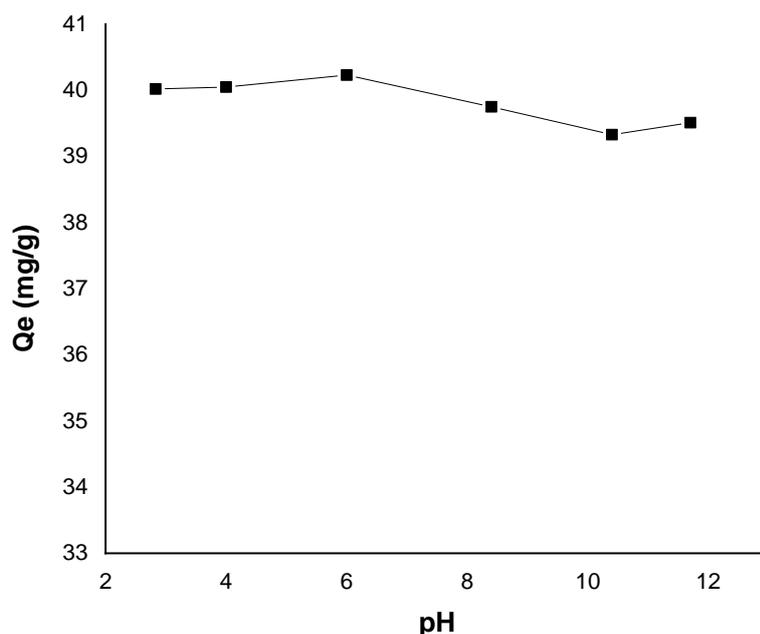


Figure.III.34. Effet du pH de la solution sur l'adsorption de BM sur le sol SF : concentration initiale de BM 20 mg/L, T 20 °C, dose du SF 0.5g/L, temps de contact 180 min, vitesse d'agitation 150 tr/mn.

3°. Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale du colorant (BM) sur l'adsorption sur le sol de Fesdis (SF) est illustré à la figure III.35.

L'adsorption du BM sur FS peut être décrite en deux étapes, une étape rapide pendant les 15 premières minutes avec un rendement d'élimination très élevé, et une étape lente jusqu'à l'équilibre. Ce phénomène peut être dû à la haute disponibilité des sites vacants et au gradient de concentration de soluté élevé.

L'étape lente peut s'expliquer par la saturation des sites d'adsorption. Ainsi, à de faibles concentrations, l'efficacité d'élimination du BM a augmenté jusqu'à 99,7% et l'équilibre est atteint rapidement (moins de 60mn) (voir figure III. 35). La capacité d'adsorption du colorant BM sur le sol SF augmente de 21.1 à 142.3 mg/g lorsque la concentration du colorant passe de 10 à 100 mg / L respectivement.

La concentration initiale en BM donne la force motrice indispensable pour dépasser la résistance au transfert de masse de BM entre la solution du colorant et le sol. L'augmentation de la force motrice et par conséquent le gradient de concentration, sous la forme d'une augmentation de la concentration initiale de colorant, améliore l'élimination du BM par le processus d'adsorption. (Elaziouti Abdelkader & Nadjia Laouedj, 2010; Sami Guiza et al., 2004; P. Senthil Kumar et al., 2010).

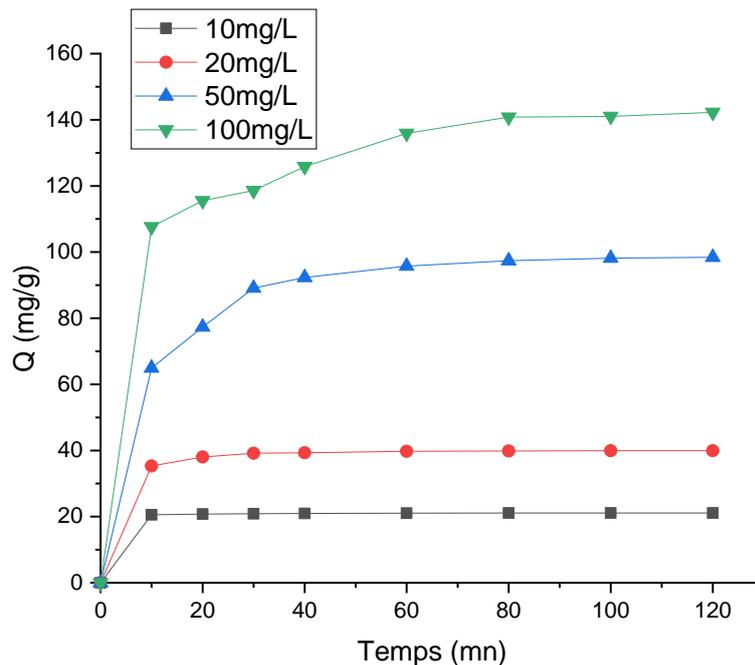


Figure III.35. Effet de la concentration initiale du BM sur la sorption FS (dose d'adsorbant 0.5 g / L, T= 20 ° C, pH 6±0.2, vitesse d'agitation 150 tr / min.

4°. Effet de la température

L'effet de température sur l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène (BM) a été étudié pour trois valeurs de température 20, 30 et 40 °C. Les essais ont été réalisés pour une dose de sol de 0.5g/L et une concentration initiale de colorant BM égale à 50mg/L pendant un temps de contact de 2h et à pH naturel 6±0.2.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure III.36. D'après cette figure, une très faible augmentation de la quantité adsorbée en colorant de l'ordre de 98.43 ; 100.1 et 102.3 mg/g pour

les températures 20 ; 30 et 40°C respectivement. En général, l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température entraînerait une augmentation de la diffusion du colorant dans la solution et à l'intérieur des pores du sol. Cependant, dans la présente étude, l'effet de la température n'était pas très significatif sur cette plage de température (Sami Guiza et al., 2004).

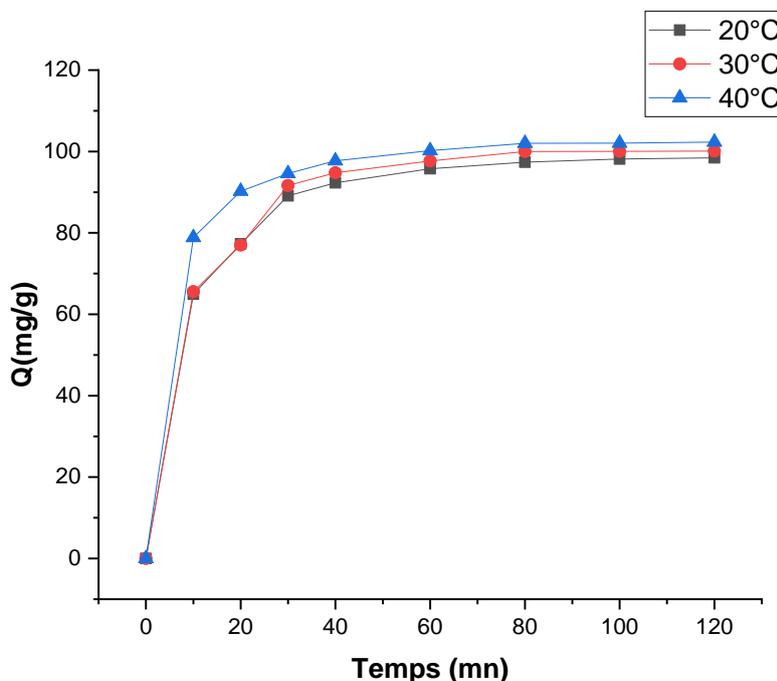


Figure III.36. Effet de la température sur l'adsorption du BM sur le sol SF (dose d'adsorbant 0.5 g / L, concentration initiale 50mg/L, pH naturel, vitesse d'agitation 150 tr / min).

5°. Effet de la force ionique

L'eau usée utilisée dans la région de Fesdis à des fins d'irrigation est chargée généralement en sels, il est très intéressant de voir l'influence de ces derniers sur l'adsorption du colorant BM. Pour cela on a choisi comme sels modèles : CaCl_2 et NaCl , un bivalent et un monovalent. Les expériences ont été menées comme suit : dans 100ml de solution colorante de concentration 50mg/L, une dose de 0.5g/L de sol, pH naturel et à température 20°C, on met au temps zéro une quantité de sel (de 0 à 125mg/L de Ca^{2+} ou de Na^+) pendant un temps de contact de 10mn.

Les résultats sont illustrés à la figure III.37. La figure montre une légère amélioration du rendement d'élimination du colorant BM en présence des sels. Le rendement d'élimination

du BM passe de 88% à 98.7% pour une concentration en Na^+ allant de 0 jusqu'à 125mg/L. Ceci est en relation avec l'augmentation de la densité des ions Na^+ à la surface du sol engendrant une coagulation des particules (G. Lagaly & S. Ziesmer, 2003). Dans le cas du BM la DCE est moins comprimée par rapport au RC. Pour le sel CaCl_2 les mêmes remarques ont été observés sauf qu'à la concentration de 125mg/L de Ca où le taux d'adsorption diminue de 96 à 87.6%, ceci peut être expliqué par l'effet des ions communs entre les sels de Ca ajoutés et les ions Ca^{2+} qui se trouvent dans le sol (Deepak Pathania et al., 2016).

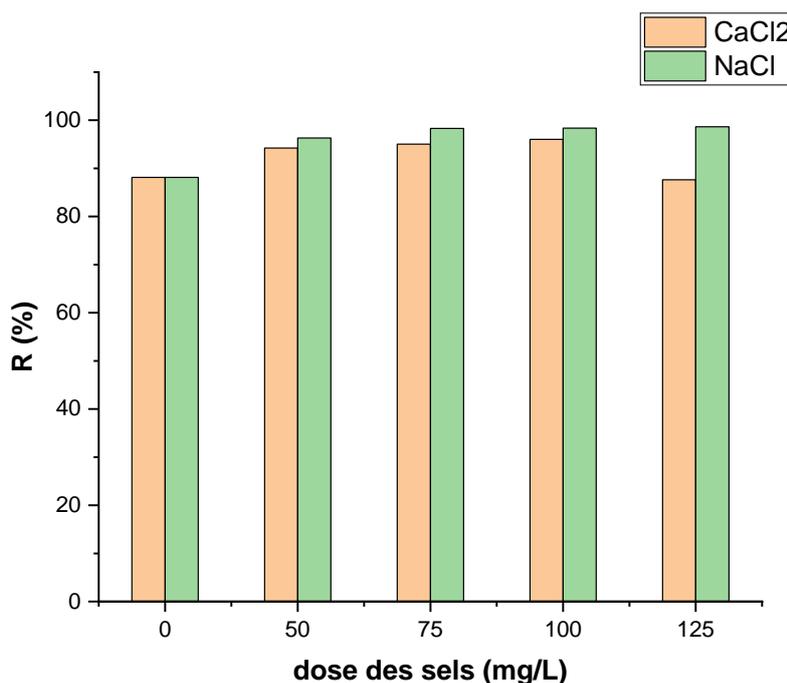


Figure III.37. Effet des sels CaCl_2 et NaCl sur l'adsorption du colorant BM sur le sol SF : dose du sol 0.5 g / L, concentration initiale 50mg/L, pH 6 ± 0.2 , vitesse d'agitation 150 tr / min température 20°C, temps de contact 10mn.

6°. Effet de la matière organique non naturel (Surfactants)

Afin de voir l'effet de la matière organique (MO) sur l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le sol de Fesdis, deux surfactants ont été utilisés : un surfactant cationique (CTAB) et un surfactant anionique (SDS).

L'effet des deux surfactants sur l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène (BM) sur le sol d'étude est représenté à la figure III.38.

La figure montre clairement que le tensioactif (SDS) n'a pas d'effet sur l'adsorption du colorant (BM) sur le sol de Fesdis (SF), le rendement d'élimination du colorant est pratiquement le même obtenue avec le sol sans addition de SDS. Par contre, le tensioactif (CTAB) a montré un effet significatif sur le rendement d'élimination de ce colorant. La figure illustre clairement une chute de rendement à environ 20%.

Le CTAB est un tensioactif cationique, il engendre des forces répulsives avec les cations du colorant et occupe les sites d'adsorption du sol, résultant en une faible adsorption du colorant. Les tensioactifs cationiques peuvent obstruer les pores du sol, ce qui réduit la capacité d'adsorption du colorant. D'autre part, les groupes fonctionnels ioniques des tensioactifs chargés peuvent fournir des sites d'échange d'ions avec une affinité plus élevée pour le BM (Yu Kuang et al., 2020).

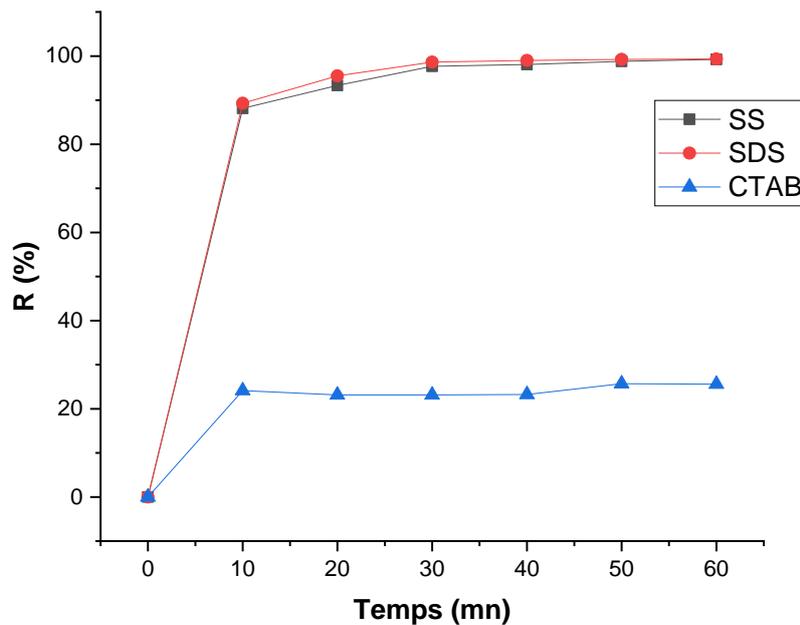


Figure III.38. Effet de la matière organique (MO) sur l'adsorption du BM sur SF : dose du sol 0.5 g / L, concentration initiale 50mg/L, pH 6, ± 0.2 vitesse d'agitation 150 tr / min température 20°C.

III.3.2.2. Analyse de la Cinétique d'adsorption

Trois modèles de cinétique (modèle du pseudo premier ordre, modèle du pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire ont été appliqués afin d'analyser la cinétique d'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) sur le sol de Fesdis (SF) et cela pour différentes concentrations initiales du colorant. Les résultats sont illustrés aux figures III.38-III.39-III.40. Les paramètres des trois modèles appliqués ainsi que l'erreur statistique sont indiqués au tableau III.7.

Les résultats montrent que le modèle du pseudo second (figure III.41) représente les mesures expérimentales mieux que le modèle du premier ordre (figure III.40). Les coefficients de corrélation R^2 indiqués au tableau III.7, sont proches ou égaux à l'unité. De même les quantités d'adsorption à l'équilibre calculées par ce modèle sont très proches de celles trouvées expérimentalement.

Le modèle du pseudo second ordre permet de décrire la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur le sol de Fesdis en tenant compte à la fois d'une fixation rapide du colorant sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites à faible énergie d'adsorption. Une vitesse d'adsorption élevée entraîne une augmentation rapide des quantités de colorant adsorbées observée dans les premières minutes du contact de BM sur SF, ceci est dû à une forte disponibilité des sites les plus réactifs au début du phénomène d'adsorption puis après saturation de ces sites, le colorant se fixe sur les sites les moins réactifs et à une progression plus lente de l'adsorption jusqu'à saturation (Priya Mundada et al., 2017).

Le modèle de diffusion intraparticulaire (figure III.42) montre que Le processus d'adsorption du colorant BM sur le sol SF peut être divisé en deux étapes surtout pour les fortes concentrations. La première étape est l'étape de diffusion dans le film c'est-à-dire que les molécules du colorant BM diffusent de la solution à la surface extérieure du sol. La deuxième étape est la diffusion intraparticulaire, qui est affectée par la morphologie de la surface et le nombre de sites vacants du sol .

Le paramètre K_{i1} est plus grand que K_{i2} (Tableau III.7), ce qui indique que l'étape de diffusion intra-particulaire s'est déroulée d'une manière très douce. Le coefficient d'interception de la deuxième étape est plus grand que celui de la première étape, indiquant une plus grande contribution de l'adsorption de surface en raison de l'effet de couche limite (Jiaqi Cheng et al., 2020; Dipa Ghosh & Krishna G. Bhattacharyya, 2002). Les courbes du modèle

intra-particulaire ne passent pas par l'origine cela signifie que plusieurs phénomènes sont responsables de l'adsorption du colorant BM sur le sol SF.

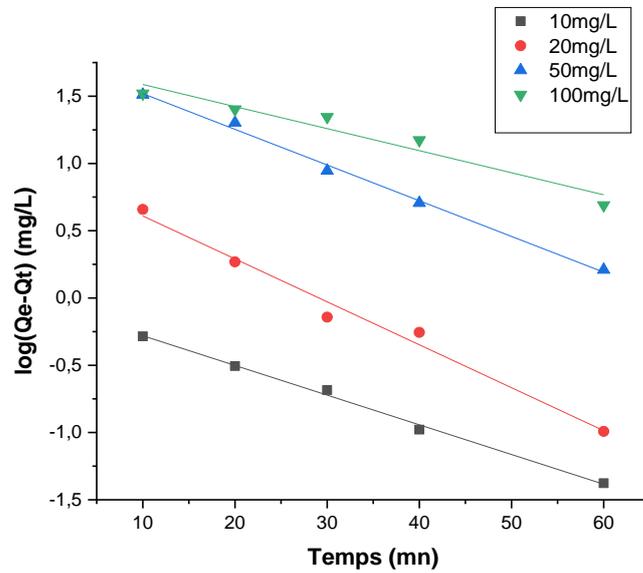


Figure III.39. Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la cinétique d'adsorption du colorant BM sur le sol SF.

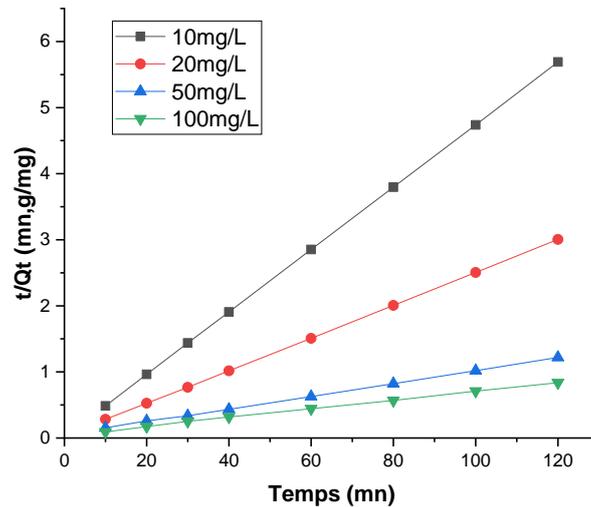


Figure III.40. Application du modèle cinétique du pseudo second ordre à la cinétique d'adsorption du colorant BM sur le sol SF.

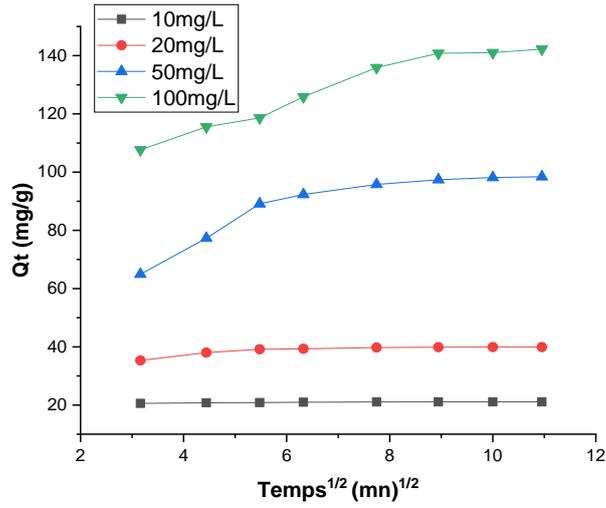


Figure III.41. Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique d’adsorption du colorant BM sur le sol SF.

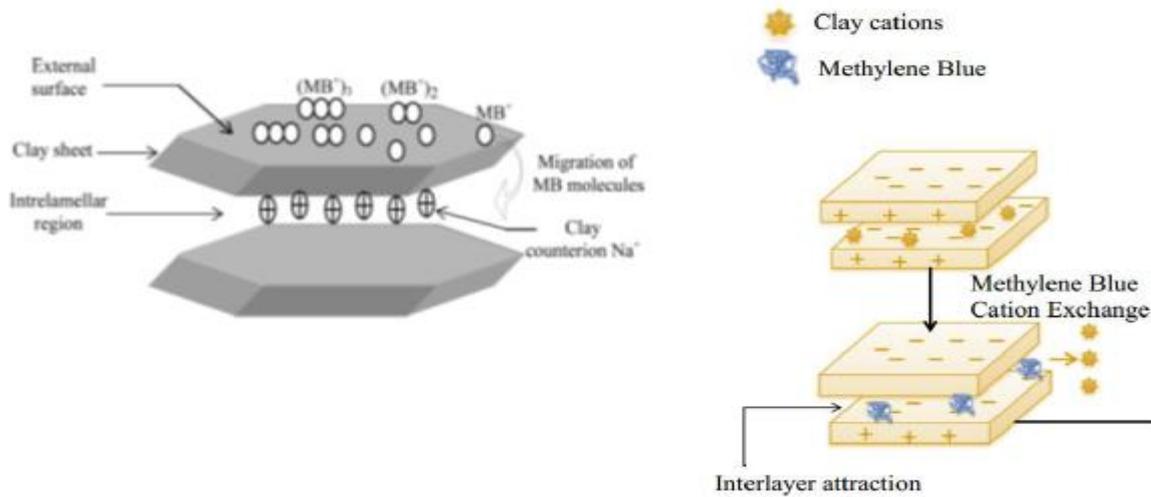


Figure III.42. Mécanisme d’adsorption du BM sur l’argile (Asha Embrandiri et al., 2019)

Tableau III.7. Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du BM sur le sol SF

Pseudo premier Ordre				
Concentration initiale (mg/L)	10	20	50	100
$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	21.078	39.864	97.395	140.7
k_1 (min^{-1})	0.05089	0.07346	0.06102	0.0377
$q_{e_{model}}$ (mg/g)	0.819	8.478	60.827	56.363
R^2	0.996	0.9841	0.9954	0.942
Pseudo second Ordre				
$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	21.078	39.864	97.395	140.7
k_2 (g/mg min)	0.03782	0.02158	0.00175	0.0011
$q_{e_{model}}$ (mg/g)	21.141	40.322	103.093	149.253
R^2	1	1	0.999	0.999
Diffusion Intra-Particule (première étape de sorption)				
Kd_1 (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	0.129	1.287	9.024	6.0557
C_1	20.166	31.7	37.137	87.836
R^2	0.989	0.902	0.977	0.982
Diffusion Intra-Particule (seconde étape de sorption)				
Kd_2 (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	0.0177	0.0523	0.828	0.7077
C_2	20.91	39.376	89.64	134.3
R^2	0.6567	0.9063	0.922	0.8507

III.3.2.3. Analyse de l'isotherme d'adsorption

Quatre modèles ont été appliqués pour analyser les mesures expérimentales concernant l'isotherme d'adsorption du colorant Bleu de méthylène (BM) sur le sol (SF) : Le modèle de Langmuir, Le modèle de Freundlich, le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) et le modèle de Temkin. Les résultats sont donnés aux figures III.43-III.47. Les paramètres de ces modèles ainsi que l'erreur statistique sont indiqués au tableau III.8.

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir (figure III.43) représente les mesures expérimentales mieux que les trois autres modèles appliqués avec un facteur de corrélation (R^2) très proche de 1. La constante de Langmuir, K_L augmente lorsque la température est augmentée de 20°C à 30°C (voir tableau III.8) indiquant que l'adsorption du colorant Bleu de méthylène (BM) sur le sol de Fesdis (SF) est favorisée à 30°C. Une légère diminution est marquée à 40°C.

Le facteur de séparation de Langmuir, R_L est représenté à la température 30°C en fonction de la concentration initiale du colorant (BM) à la figure III.44. Les valeurs de ce facteur sont comprises entre 0 et 1 ce qui confirme aussi que l'adsorption est favorable.

L'énergie libre estimée à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) est inférieure à 8 KJ.mol⁻¹ indique que l'adsorption est de nature physique (Y. El Mouzdahiret al., 2007).

Le facteur de Freundlich ($1/n$) est inférieur à 1 ce qui confirme aussi que l'adsorption de ce colorant est favorable sur le sol (SF).

Les coefficients de corrélation sont dans l'ordre suivant $R^2_L > R^2_T > R^2_{D-R} > R^2_F$ indiquant ainsi que les modèles de Langmuir et de Temkin sont les plus favorables pour décrire l'adsorption du BM sur SF.

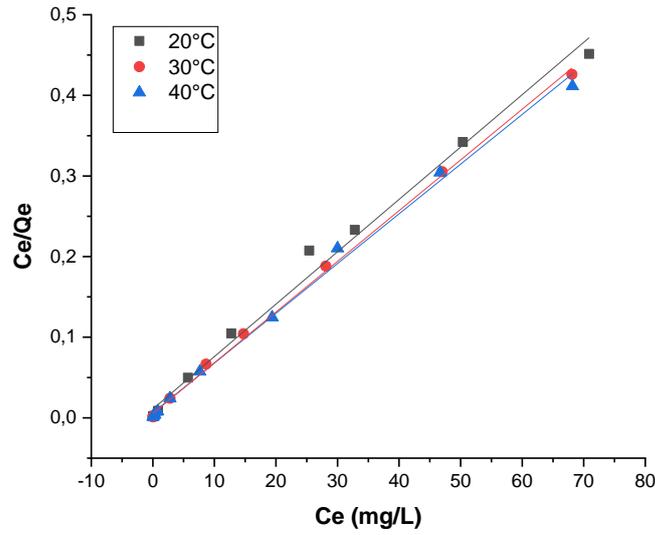


Figure III.43. Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'adsorption du colorant (BM) sur le sol (SF).

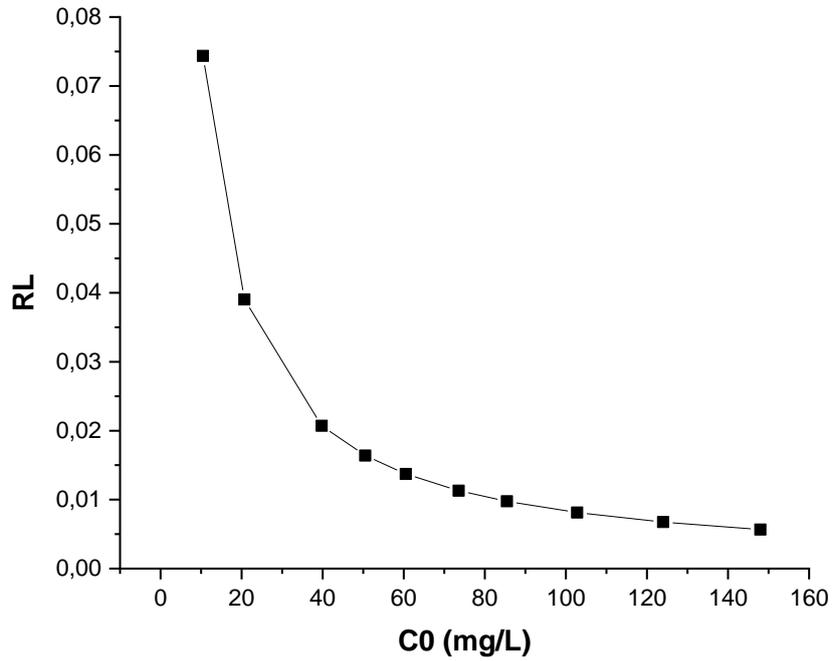


Figure III.44. Facteur de Séparation R_L de Langmuir en fonction de la concentration initiale du colorant (BM) à $T = 30^\circ\text{C}$.

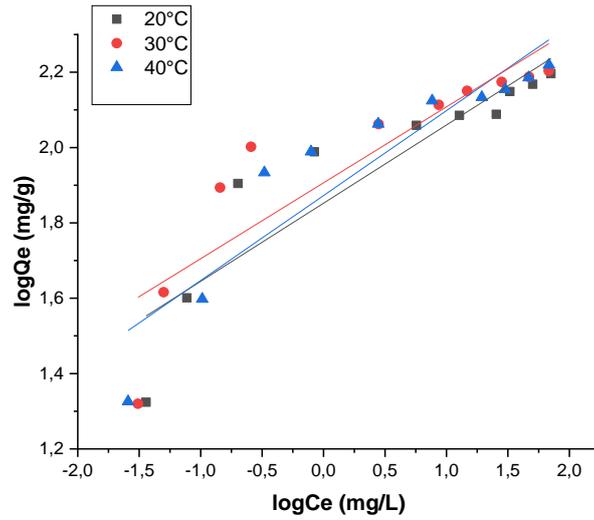


Figure III.45. Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'adsorption du colorant (BM) sur le sol (SF).

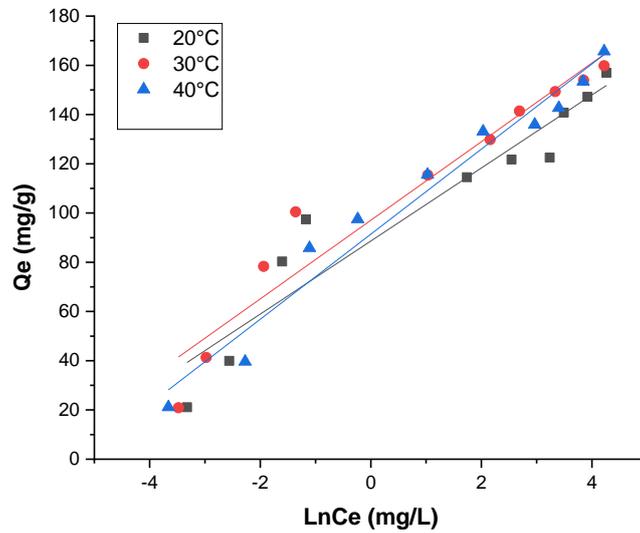


Figure III.46. Application du modèle de Temkin à l'isotherme d'adsorption du colorant (BM) sur le sol (SF).

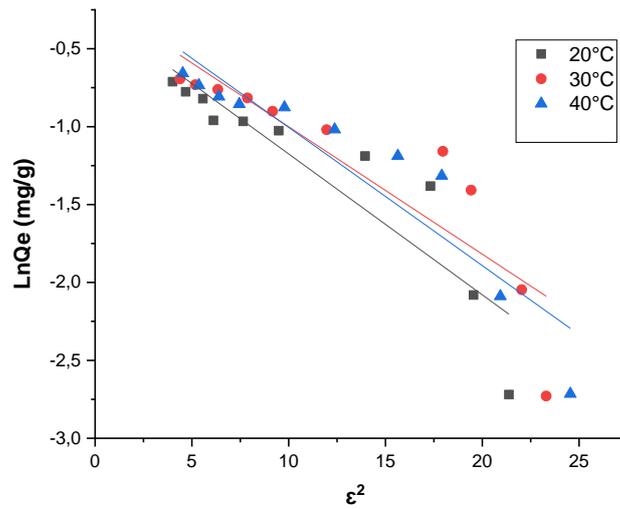


Figure III.47. Application du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) à l'isotherme d'adsorption du colorant (BM) sur le sol (SF).

D'après la figure III.48 on remarque que l'isotherme du BM à 30°C est aussi du type **L** ce qui signifie que ce colorant s'adsorbe sur le sol de Fesdis de façon horizontale

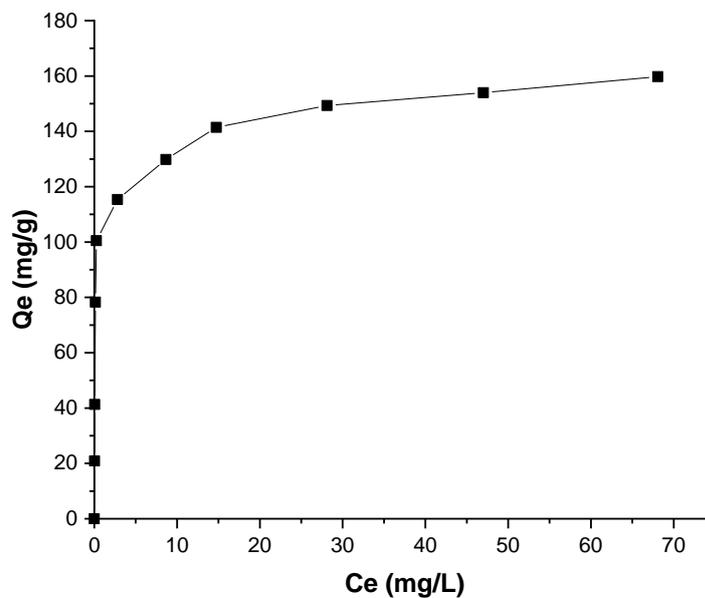


Figure III.48. Isotherme du BM à 30°C

Tableau III.8. Paramètres des modèles appliqués à l'isotherme d'adsorption du colorant (BM) sur le sol (SF).

Paramètres	KL	Qm(mg/g)	R ²	
Langmuir				
20°C	0.59085	153.86	0.992	
30°C	1.18868	158.73	0.999	
40°C	0.9841	161.29	0.996	
Paramètres	1/n	KF	R ²	
Freundlich				
20°C	0.2076	71.1709	0.827	
30°C	0.2015	80.6306	0.783	
40°C	0.2255	74.576	0.856	
Paramètres	KT	B	b _T	R ²
Temkin				
20°C	392.51	14.837	164.26	0.912
30°C	434.96	15.972	157.80	0.937
40°C	198.41	17.279	150.67	0.966
Paramètres	Q ^{D-R} mg/g	E KJ/mol	R ²	
D-R				
20°C	243.76	2.3519	0.832	
30°C	294.73	2.4728	0.788	
40°C	284.30	2.3743	0.862	

III.3.2.4. Etude thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques tels que la variation d'énergie libre standard (ΔG°), la variation d'enthalpie standard (ΔH°) et la variation d'entropie standard (ΔS°) sont les principales caractéristiques thermodynamiques de chaque système d'adsorption à l'équilibre. Ces grandeurs thermodynamiques sont calculées à partir de la figure III.49.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont données au tableau III.9. Dans l'intervalle de température de 20°C à 30°C, l'adsorption du colorant BM sur le sol SF est spontanée et favorable ce qui est confirmée par la valeur de ΔG° qui est négative. La valeur positive de ΔH° (2.37 KJ / mol) montre que l'adsorption de ce colorant sur le sol (SF) est endothermique et de nature physique car $\Delta H^\circ < 20\text{KJ/mol}$. La valeur positive de ΔS° indique une augmentation régulière du désordre à l'interface sol-solution pendant l'adsorption qui pourrait être due à la fragmentation des molécules de BM ou / et au changement structurel de la surface du sol (Changlun Chen et al., 2007; Yeakub Zaker et al., 2013).

Tableau III.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur le sol (SF)

T (K)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔG° KJ/mol)
293.15	2.369	41,916	-9.918
303.15	2.369	41,916	-10.337
313.15	2.369	41.916	-10.756

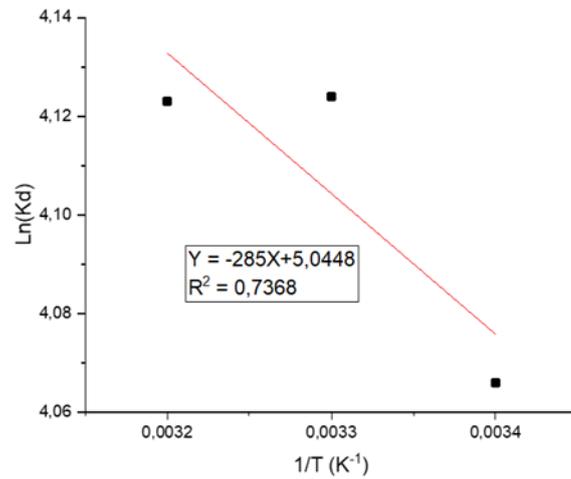


Figure III.49. Détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant (BM) sur le sol (SF).

III.3.2.5. Analyse du sol (SF) après adsorption du colorant (BM)

1°. Analyse ATR

Le spectre ATR du sol (SF) après adsorption du colorant (BM) est donné à la figure III.50. Un léger changement a été observé après l'adsorption de ce colorant sur les pics liés à la montmorillonite, à la silice et à la kaolinite, disparition du pic du groupe méthyle, et allongement visible du pic lié aux carbonates. Les fluctuations détectées dans le spectre peuvent être dues à la participation de ces groupements fonctionnels au phénomène d'adsorption.

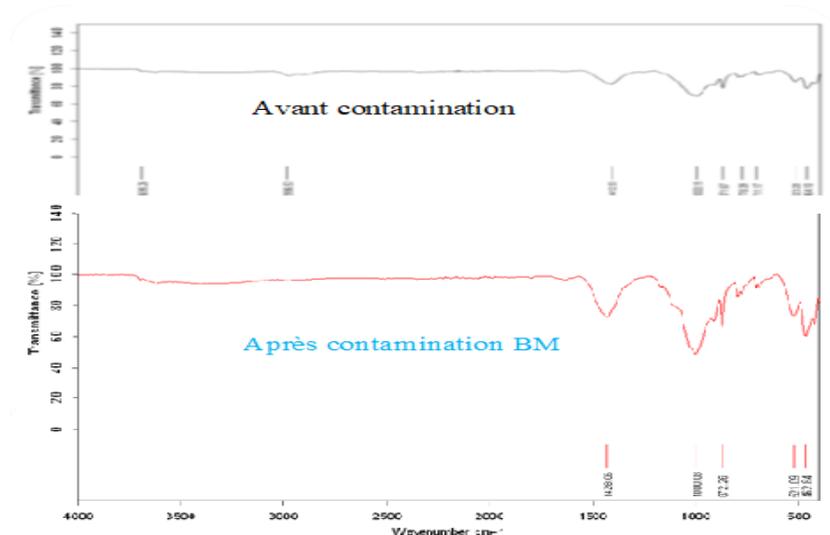


Figure III.50. Spectre ATR du sol (SF) après adsorption du colorant (BM)

2°. Analyse DRX

L'analyse par DRX du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (BM) est donnée à la figure III.51.

En comparant les spectres DRX du sol avant et après adsorption du colorant (BM), on constate qu'il y a un fort allongement des pics surtout destinés au quartz, montmorillonite et dolomite.

Intensité

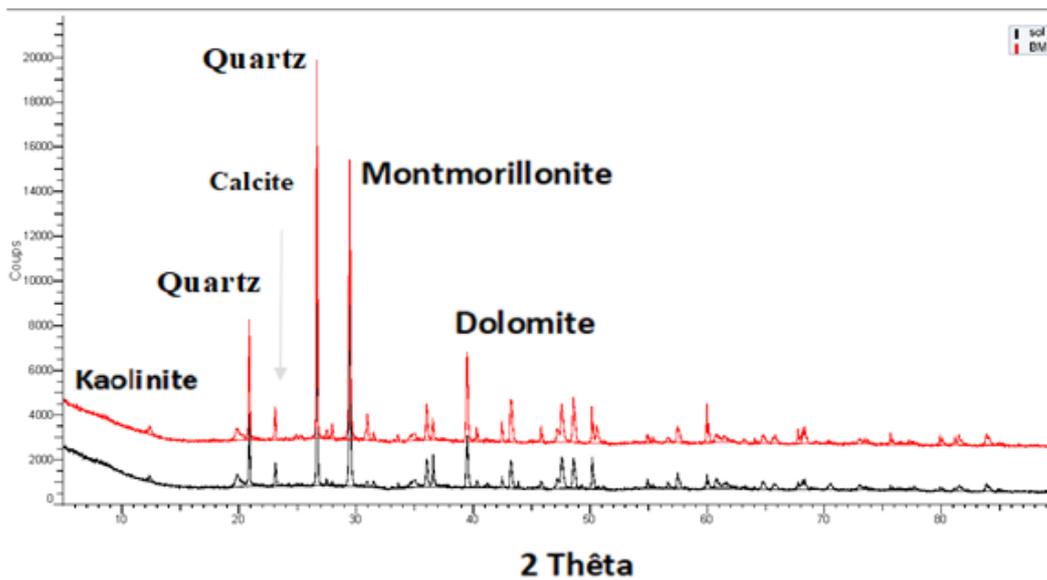


Figure III.51. Spectre DRX du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (BM)

3°. Analyse ATG

L'analyse ATG du sol (SF) après adsorption du colorant (BM) est donnée à la figure III.52.

A partir de cette figure, on remarque que de 30°C à 100°C une perte de poids de 1,5 % correspondant à l'eau d'humidité. De 100°C à 550°C une perte de masse de 4.6 % a été détectée, elle est attribuée à l'eau adsorbée et à l'eau interfoliaire des argiles et la décomposition de la MO. La quatrième perte de poids de 16.69 % se manifeste dans le domaine de 550°C à 780°C, Elle est liée à la perte de l'eau cristalline (quartz). Une perte de masse de 2.04 % se manifeste

pour des températures entre 780 et 900°C correspond à la décomposition de la calcite et de la dolomite avec perte de CO₂. Finalement une perte de masse de 0.28% attribuée à la dégradation de la MO.

Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux trouvés par les analyses DRX et ATR.

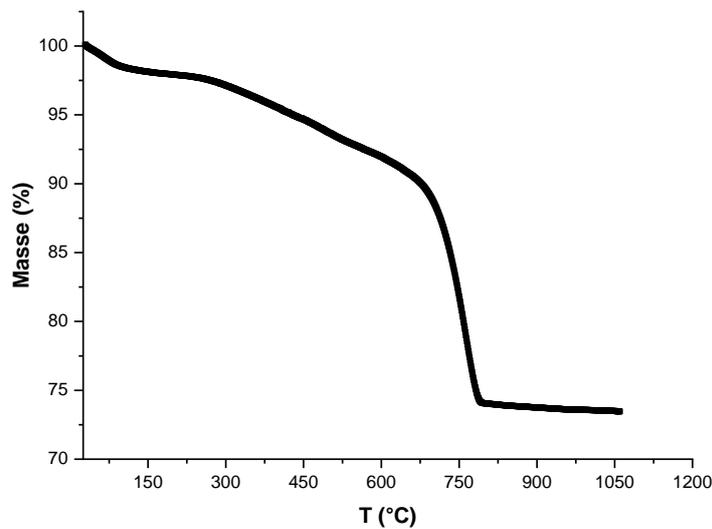


Figure III.52. Analyse ATG du sol (SF) après adsorption du colorant (BM)

4°. Analyse par MEB

L'Analyse par le MEB du sol (SF) après adsorption du colorant (BM) est donnée à la figure III.53 pour différentes échelles.

Il apparaît clairement une différence d'aspect de la surface et de rugosité entre les échantillons du sol avant et après adsorption du colorant (BM). En effet les grains du sol avant adsorption sont nettement visibles ainsi que les espaces inter agrégats. En revanche après adsorption, la rugosité est masquée par un film, absence apparente de porosité.

On constate qu'il y a disparition d'agrégats plus accentuée par rapport au cas de l'adsorption du colorant Rouge Congo (assurée par les sesquioxydes (de fer, de manganèse, d'Aluminium...etc), ils semblent avoir perdus leur cohésion.

Après adsorption, les molécules adsorbées restent sous forme d'agrégats à la surface du limon (Yeakub Zaker et al., 2013).

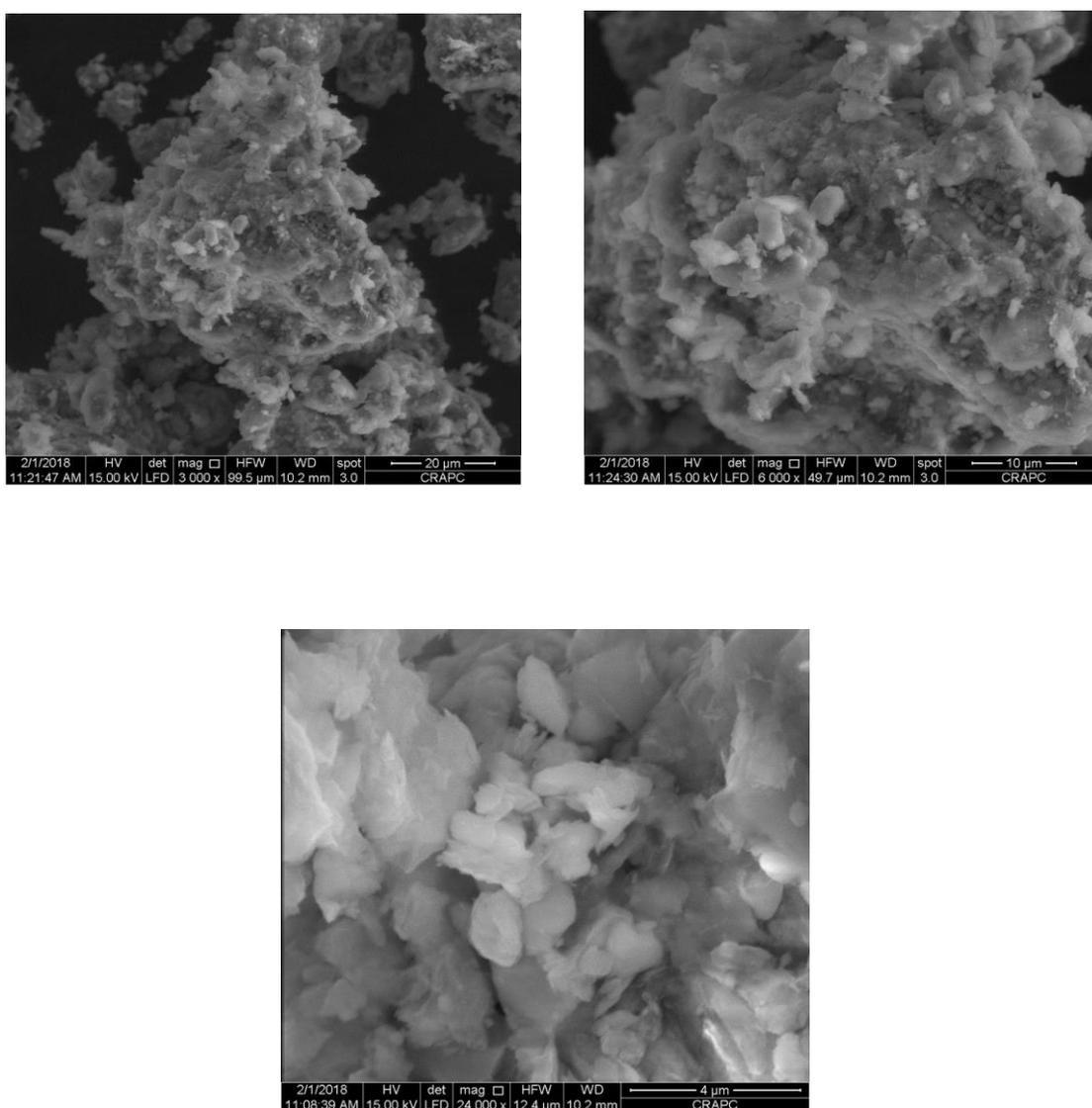


Figure III.7. Structures et textures du sol de Fesdis à différents grossissements
(Analyse au MEB du SF avant adsorption)

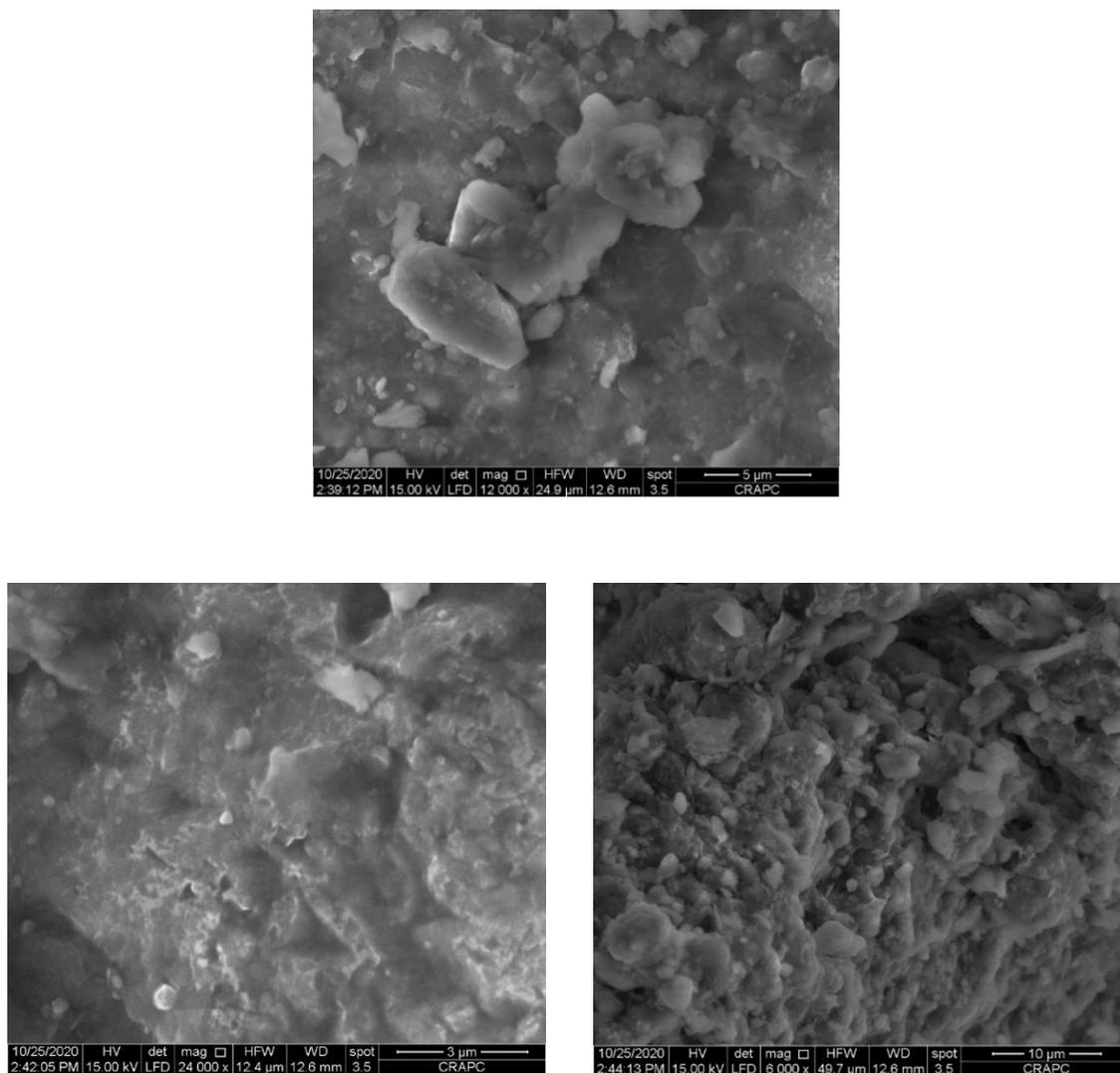


Figure III.53. Analyse par le MEB (à différentes échelles) du sol (SF) après adsorption du colorant (BM)

III.3.3. Adsorption du colorant Rouge Neutre

III.3.3.1. Effet des paramètres opératoires

Après les tests d'adsorption des deux colorants : Rouge Congo (RC) et Bleu de Méthylène (BM), un troisième colorant, le Rouge Neutre (RN), a été testé.

Différents paramètres ont été étudiés pour voir leur influence sur la rétention de ce colorant sur le sol de Fesdis : la dose du sol, pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la température, effet des sels et l'effet de la matière organique. Une analyse des résultats expérimentaux de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption est faite avec des modèles de la littérature en exprimant l'erreur statistique de chaque modèle appliqué. Après l'étude de l'adsorption du colorant, une caractérisation du sol est faite après adsorption.

A différentes valeurs de pH, le Rouge Neutre présente deux formes : $\text{RN}^+ \text{H}$ et RN, qui sont en équilibre l'une avec l'autre.

La forme RN possède une forte bande d'absorption dans l'intervalle 451 à 454 nm dans un milieu alcalin ($\text{pH} \geq 6$), alors que la bande intense de $\text{RN}^+ \text{H}$, se trouve dans l'intervalle 518 et 521,5 nm en milieu acide ($\text{pH} < 6$) (Elaziouti Abdelkader et al., 2011).

Comme, nous avons mené nos expériences sans ajustement de pH (5.4 ± 0.2) (λ_{max} 530 nm), et d'une autre part le sol de Fesdis a un pouvoir tampon élevé, il ramène toujours le pH de la solution colorante/suspension du sol à des valeurs de pH de 8.5 ± 0.3 . Par conséquent pour déterminer les concentrations résiduelles en RN, il faut opérer à des λ_{max} 454 nm. Pour cela, nous avons élaboré deux courbes d'étalonnage (figures III.54 & III.55).

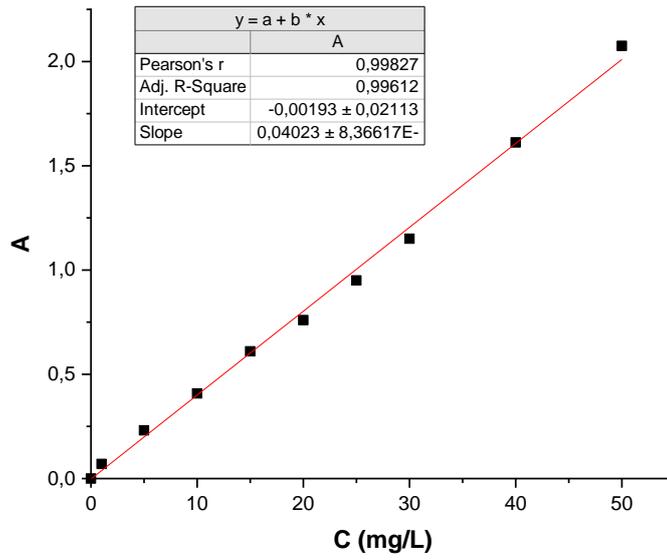


Figure III.54. Courbe d'étalonnage du colorant (RN) à pH <6(pH naturel)

$\lambda_{max} = 530nm$

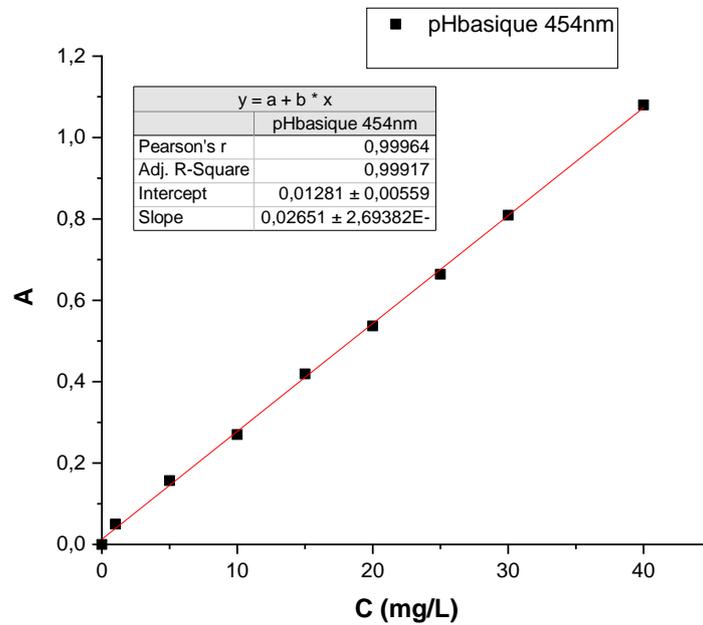


Figure III.55. Courbe d'étalonnage du colorant (RN) à pH basique

$\lambda_{max} = 454nm$

1°. Effet de la dose du sol (SF)

L'effet de la dose du sol de Fesdis (SF) sur le rendement d'élimination du colorant Rouge Neutre (RN) a été étudiée dans un volume de solution colorante de 100ml sur un intervalle de doses du SF de 0,1 à 1 g / L à la concentration initiale du RN de 50mg/L pour un temps de contact de 60 min, à pH naturel 5.4 ± 0.2 et à température ambiante de 293 K. Après ce temps de contact les solutions sont centrifugées à 12500tr/mn pendant 20mn. Les concentrations résiduelles en RN sont déterminées à λ_{\max} 454nm car le pH final après adsorption est 8.4 ± 0.2 .

Les résultats sont présentés à la figure. III.56. A partir de cette figure, on observe clairement qu'avec l'augmentation de la dose du sol (SF) de 0,1 à 1 g/L, le rendement d'élimination du colorant (RN) a augmenté de 80 à 86.51 %. Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de la surface d'adsorption disponible et aussi à la disponibilité de plus de sites d'adsorption.

Cependant, une augmentation de dose au-delà de 0.2g/L n'a pas eu d'influence significative sur le pourcentage d'élimination. Un résultat similaire a été observé pour l'adsorption du même colorant sur une argile de l'ouest Algérien (Elaziouti Abdelkader & Nadja Laouedj, 2010).

Par conséquent, la dose du sol (SF) a été maintenue à 0,2 g/L dans toutes les expériences ultérieures. Cette dose est jugée suffisante pour l'élimination de ce colorant.

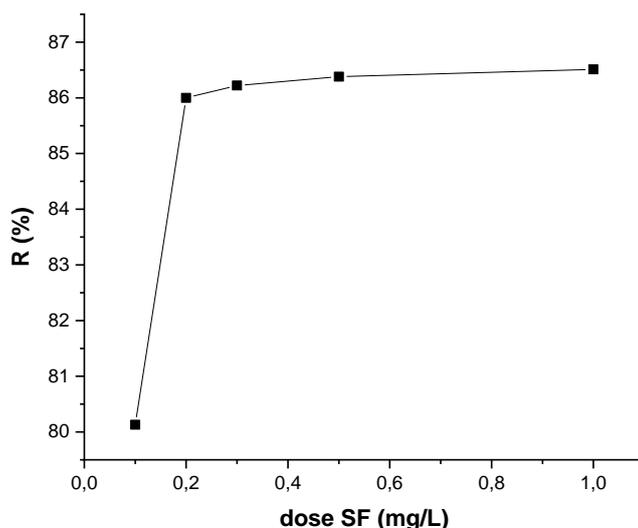


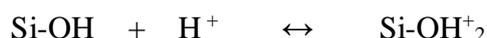
Figure III.56. Effet de la dose du sol (SF) sur le rendement d'élimination du colorant (RN)
($C_0 = 50\text{mg/L}$, pH naturel 5.4 ± 0.2 , $T = 20^\circ\text{C}$, temps de contact 2h)

2°. Effet du pH de la solution

L'effet du pH de la solution du colorant (RN) sur le rendement de son élimination a été étudié sur une gamme de valeurs de pH de 2 à 10, Comme le montre la figure III.57. Le rendement d'élimination de ce colorant est passé de 82.35 à 85.98 % à mesure que le pH passait de 2 à 5,66 ; puis a diminué à 78.58% à un pH de 10. Pour toutes les expériences ultérieures, on a choisi de travailler à pH naturel (5.4 ± 0.2).

L'adsorption des groupes de colorants chargés sur la surface de l'adsorbant est essentiellement influencée par la charge de surface de l'adsorbant, qui est à son tour influencé par la solution.

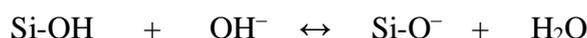
Pour les minéraux argileux, deux réactions ont été supposées pour la protonation de surface. (James A. Davis & James O. Leckie, 1978) À pH faible, la réaction proposée est :



La figure III.57, montre que le rendement d'élimination de ce colorant est fortement influencé par le pH de la solution. Un rendement d'élimination maximal de ce colorant est observé à pH proche de 6. A pH inférieur à cette valeur, le rendement diminue ceci est éventuellement dû à la présence d'une forte concentration en ions H^+ qui entre en compétition avec les groupes de cations du colorant pour les sites d'adsorption.

Le rendement d'élimination élevé de ce colorant observé à pH proche de 6 est dû à la formation de liaisons hydrogène entre la surface du sol entre autres les groupes hydroxyle se trouvant à la surface de l'argile et les atomes nitrogènes des cations du colorant (RN).

À pH élevé, la réaction proposée est :



En revanche, à pH supérieur à 6 et surtout très alcalin, le colorant RN se présente sous la forme non dissociée. À cause des interactions hydrophobes entre les cycles aromatiques du colorant, le rouge neutre a une prédisposition à s'agréger en solution aqueuse (Renmin Gong et al., 2005).

Si le pH de la solution est supérieur au pH_{pcn} , la surface de l'adsorbant sera prédominante chargée négativement, tandis que le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} a entraîné une surface chargée positivement prédominante. Le pH_{pcn} du (SF) a été déterminé à 7.9, ce qui suggère que le pH de l'adsorption optimale devrait être supérieur à 7.9. Cependant, les données expérimentales n'étaient pas en accord avec le concept de pH_{pzc} , suggérant ainsi la possibilité que d'autres forces d'attraction telles que l'interaction hydrophobe – hydrophobe pourraient être plus dominantes que l'interaction électrostatique (Muhammad Raziq Rahimi Kooh et al., 2016).

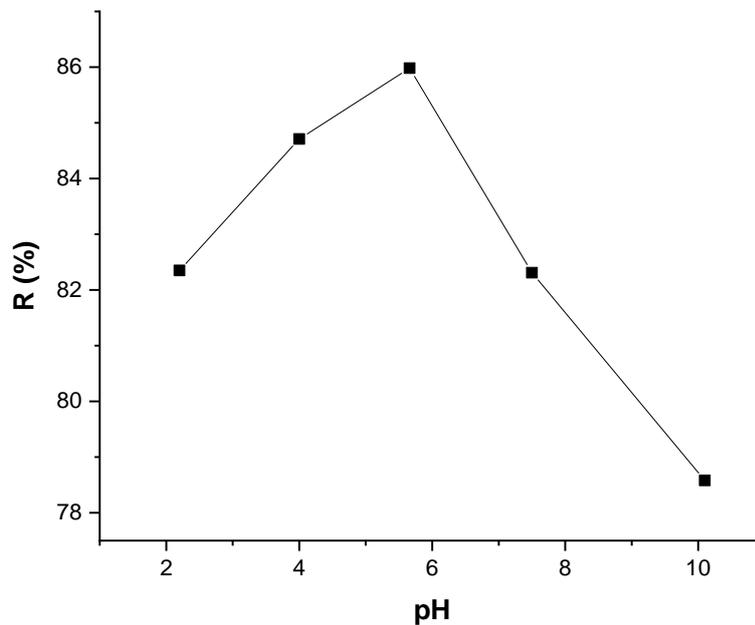


Figure III.57. Effet du pH de la solution du colorant sur le rendement d'élimination de (RN) sur le sol (SF) ($C_0= 50\text{mg/L}$; dose de SF = 0.2g/L ; T 20°C temps de contact 2h).

3°. Effet de la concentration initiale et du temps de contact

L'effet de la concentration initiale du colorant Rouge Neutre (RN) et du temps de contact sur l'adsorption sont donnés à la figure III.58. La figure montre que le processus d'adsorption de ce colorant est très rapide initialement, et l'équilibre est obtenu en 10 min pour les faibles concentrations (20mg/l), par contre cet équilibre est atteint en 30mn pour les fortes concentrations (50 et 100mg/l).

L'adsorption rapide observée lors des premières dix minutes est dû à la disponibilité de sites vacants à la surface du sol (SF) puis avec l'occupation progressive de ces sites, l'adsorption devient de plus en plus lente.

La capacité d'adsorption de ce colorant par le sol (SF) augmente avec l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale du colorant. La quantité de (RN) adsorbée à l'équilibre passe de 90.7 mg / g pour 20 mg / L à 417 mg / g pour 100 mg / L. Cela est dû à une plus grande force motrice résultant d'un grand gradient de concentration entre la solution du colorant (RN) et la surface du sol (SF) (Elaziouti Abdelkader & Nadjia Laouedj, 2010; P. Luo et al., 2010).

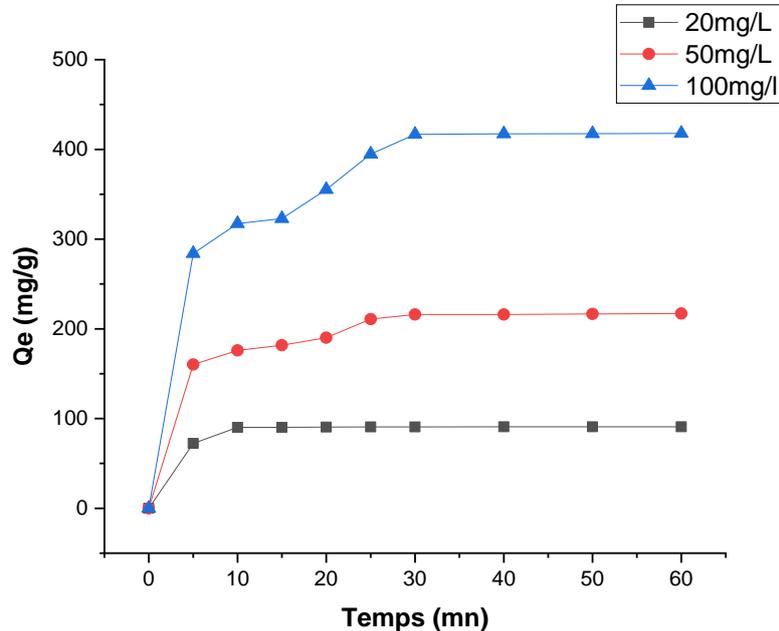


Figure III.58. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant (RN) sur l'adsorption sur le sol (SF). (Dose de SF = 0.2g/L ; T 20°C ; pH 5.4±0.2, vitesse d'agitation 150tr/mn)

4°. Effet de la température

La température indique la nature du phénomène d'adsorption, il peut être exothermique ou endothermique. Si la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, l'adsorption est un processus endothermique. Par contre, si la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température cela indique que l'adsorption est un processus exothermique (Mohamad Amran et al., 2011).

Afin d'évaluer l'effet de la température sur l'adsorption du colorant Rouge Neutre (RN) sur le sol (SF), nous avons effectué des tests d'adsorption à trois températures : 20°C, 30°C et 40°C. Les résultats sont donnés à la figure III.59. Cette figure démontre clairement une diminution de la quantité adsorbée du colorant (RN) avec l'augmentation de la température, ce qui signifie que l'adsorption de ce colorant sur le sol (SF) est un processus exothermique.

Dans ce phénomène d'adsorption, de faibles forces d'interaction (type Van der Waals et liaisons hydrogène) sont impliquées et l'augmentation de la température entraîne une cassure de ces forces entraînant ainsi une diminution de la quantité adsorbée du colorant (RN) à des températures plus élevées (Sana Sadaf & Haq Nawaz Bhatti, 2014).

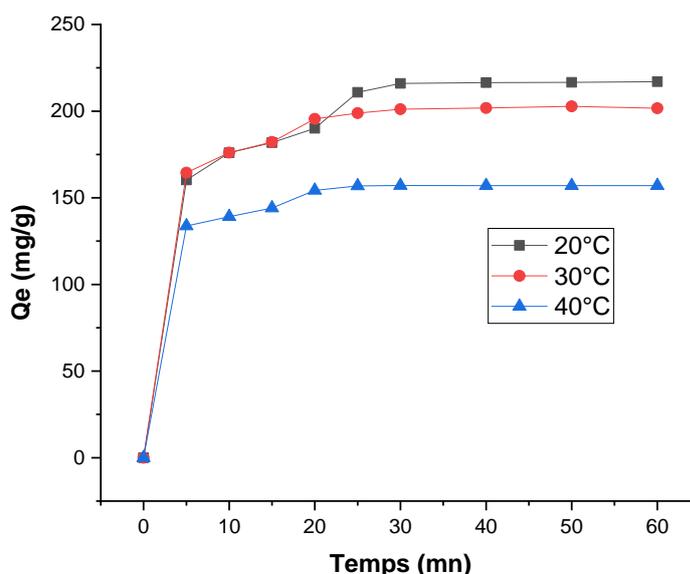


Figure III.59. Effet de la température sur l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF) ($C_0=50\text{mg/L}$; dose SF = 0.2g/L ; pH 5.4 ± 0.2 , temps de contact 2h vitesse d'agitation 150tr/mn)

5°. Effet de la force ionique

Deux sels (NaCl et CaCl₂) ont été choisis pour voir leurs influences sur la capacité d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF). Les résultats sont présentés à la figure III.60.

Cette figure montre une augmentation de la quantité adsorbée du colorant (RN) sur le sol (SF) de 190.03 à 207.3mg/g. en augmentant la concentration en NaCl de 0 à 125mg / L.

Il est bien connu que la force ionique de la solution affecte l'attraction et la répulsion électrostatique entre adsorbant et adsorbat en agissant sur la double couche électrique (DCE). Cet effet est d'une grande importance pour vérifier l'existence des interactions hydrophobe – hydrophobe existantes entre les groupes non polaires du colorant et l'adsorbant (Muhammad Raziq Rahimi Kooh et al., 2016). En effet la présence de NaCl comprime la double couche électrique.

Les résultats obtenus pour le NaCl justifiaient le fait que les interactions hydrophobes - hydrophobes et coulombiennes peuvent être la force d'attraction dominante (Muhammad et al., 2016).

Une force ionique élevée améliore les interactions hydrophobes-hydrophobes induisant une compression de la double couche électrique qui rapproche les particules beaucoup plus près les unes des autres, ce qui conduit à une augmentation de l'adsorption du colorant (Yaoqiang Hu et al., 2013).

La force ionique influence fortement l'agrégation des particules des argiles en modifiant les interactions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Une augmentation de la force ionique d'une solution peut supprimer la répulsion électrostatique favorisant ainsi l'agrégation des particules (Olaseni segun esan et al., 2019).

La figure montre par contre un comportement du sel CaCl₂ complètement opposé par rapport à celui de NaCl. La capacité d'adsorption du colorant (RN) diminue de 190.03 à 173.8 mg/g en augmentant la concentration de ce sel de 0 à 125mg/l.

Ce phénomène peut s'expliquer par la compétition entre les cations Ca²⁺ et les cations du colorants RN vis-à-vis des sites actifs du sol. L'augmentation de la concentration en sel CaCl₂ entraîne une atmosphère chargée en ions autour des molécules du colorant (RN) réduisant ainsi l'adsorption de ce colorant sur le sol (SF) (Baybars Fil et al., 2012).

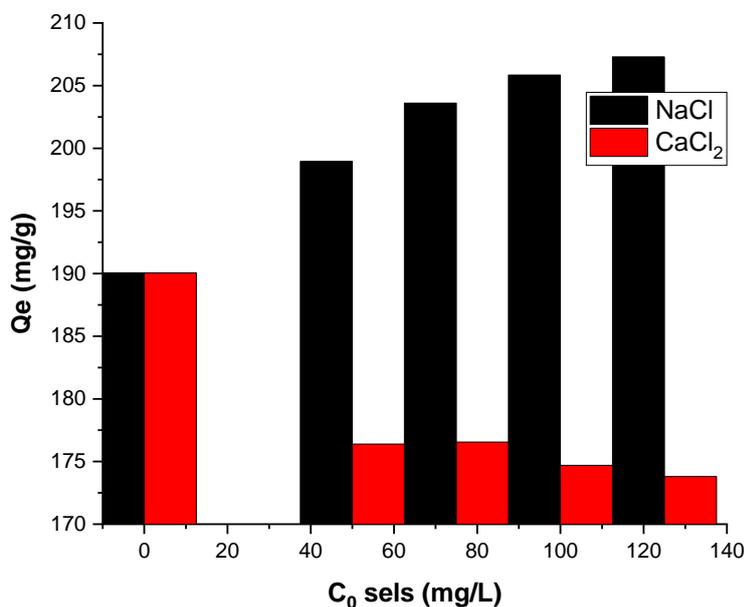


Figure III.60. Effet de la force ionique de la solution de colorant sur l'élimination du RN sur le SF (C_0 solution RN= 50mg/L ; dose SF = 0.2g/L ; pH 5.4 ± 0.2 , temps de contact 2h vitesse d'agitation 150tr/mn)

6°. Effet de la matière organique non naturel (Surfactants)

Deux surfactants cationique (CTAB) et anionique (SDS) ont été choisis pour étudier l'effet de la matière organique (MO) sur l'adsorption du colorant Rouge Neutre (RN) sur le sol de Fesdis (SF). Les eaux usées non traitées irriguant le sol (SF) sont chargées des rejets industriels et domestiques chargés de surfactants (molécules actives des détergents et des shampoings).

L'effet des deux surfactants sur l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF) est illustré à la figure III.61. Cette figure démontre une différence nette entre les effets des deux surfactants sur la capacité d'adsorption du colorant étudié sur le sol (SF).

Le surfactant cationique (CTAB) avec une concentration de 0.1M a fait chuter la capacité d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF) de 190.06 à 52.1 mg/g, alors que le surfactant anionique (SDS) et avec une concentration de 0.1M a fait augmenter légèrement la capacité d'adsorption de ce colorant sur le sol (SF) de 190.06 à 199.15 mg/g.

Ces différences de capacité d'adsorption sont probablement dues aux différents types d'interactions intermoléculaires possibles entre la surface des particules du sol (SF) et les molécules du colorant (RN). Ces interactions résultent des trois zones distinctes sur les particules du sol, à savoir les groupes de bord contenant de l'oxygène, la structure du sol conjugué au tensioactif, ainsi que la charge et la structure des molécules de colorant.

Les surfactants cationiques confèrent aux surfaces adsorbantes des charges positives favorisant ainsi l'adsorption des molécules de colorants anioniques et désavantageant l'adsorption des colorants cationiques tels que le (RN). Ils peuvent aussi entrer en compétition avec les colorants cationiques sur la surface du sol en diminuant ainsi la capacité d'adsorption du colorant. Tandis que les surfactants anioniques confèrent à la surface du sol une charge négative significative ce qui fait augmenter la capacité d'adsorption du colorant ([Alison Y. W. Sham & Shannon M. Notley, 2018](#)).

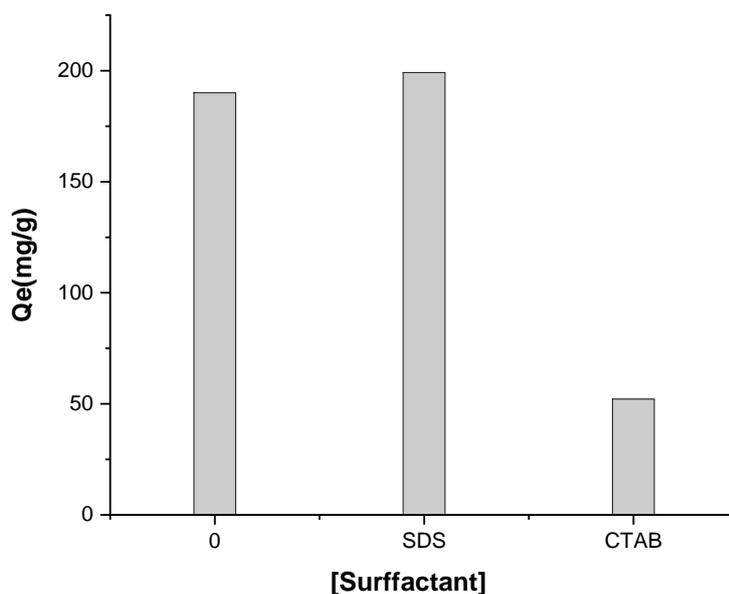


Figure III.61. Effet de la matière organique sur l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF) (C_0 solution RN= 50mg/L ; dose SF = 0.2 g/L ; pH 5.4 ± 0.2 , temps de contact 20mn vitesse d'agitation 150tr/mn)

III.3.3.2. Analyse de la Cinétique d'adsorption

Trois modèles de cinétique (modèle du pseudo premier ordre, modèle du pseudo second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire) ont été appliqués afin d'analyser la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Neutre (RN) sur le sol de Fesdis (SF) et cela pour différentes concentrations initiales du colorant. Les résultats sont illustrés aux figures III.62-III.64. Les paramètres des trois modèles appliqués ainsi que l'erreur statistique sont indiqués au tableau III.10.

Les résultats montrent que le modèle du pseudo second (figure III.63) représente les mesures expérimentales mieux que le modèle du premier ordre (figure III.62). Les coefficients de corrélation R^2 indiqués au tableau III.10, sont très proches de l'unité. De même les quantités d'adsorption à l'équilibre calculées par ce modèle sont très proches de celles trouvées expérimentalement.

Le modèle de pseudo-second ordre décrit donc d'une manière très satisfaisante le processus d'adsorption du colorant étudié sur le sol (SF) en supposant que l'étape limitante de la vitesse d'adsorption peut être chimisorption impliquant des forces de valence par partage ou échange d'électrons entre les sites du sol (SF) et les ions de colorant (RN) ([Hadi Shayesteh et al., 2016](#)).

L'application du modèle de diffusion intraparticulaire est donnée à la figure III.62. Cette figure montre que Le processus d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF) peut être divisé en plusieurs étapes surtout pour les fortes concentrations.

D'après ce modèle, l'adsorption d'un soluté sur une surface solide se trouvant dans une solution passe par trois étapes consécutives : La première est la diffusion du soluté vers la surface externe de l'adsorbant, la deuxième étape est l'étape d'adsorption graduelle où la diffusion intra-particule limite la vitesse d'adsorption. La troisième étape est l'étape d'équilibre final où la diffusion intra-particulaire commence à se ralentir en raison de la diminution de la concentration résiduelle de l'adsorbat jusqu'à ce qu'elle devienne extrêmement faible. Une ou plusieurs de ces trois étapes contrôlent le processus d'adsorption ([Feng-Chin Wu et al., 2005](#)).

La figure III.64, montre l'existence de deux lignes droites surtout pour les concentrations 20 et 50 mg/L. Initialement, il est probable que le colorant (RN) est transporté à la surface externe du sol (SF) par diffusion à l'intérieur du film de la solution, cette diffusion se passe très rapidement. Le premier segment linéaire est probablement dû à l'entrée des molécules de (RN)

dans les particules du sol (SF) par diffusion intra-particulaire, le deuxième segment linéaire représente le stade d'équilibre final (P. Luo et al., 2010).

Les lignes droites ne passent pas par l'origine cela indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante du colorant étudié et que l'adsorption de ce colorant sur le sol (SF) est gouvernée par plusieurs mécanismes tel que la diffusion externe et la diffusion interne (F. C. Wu et al., 2005)..

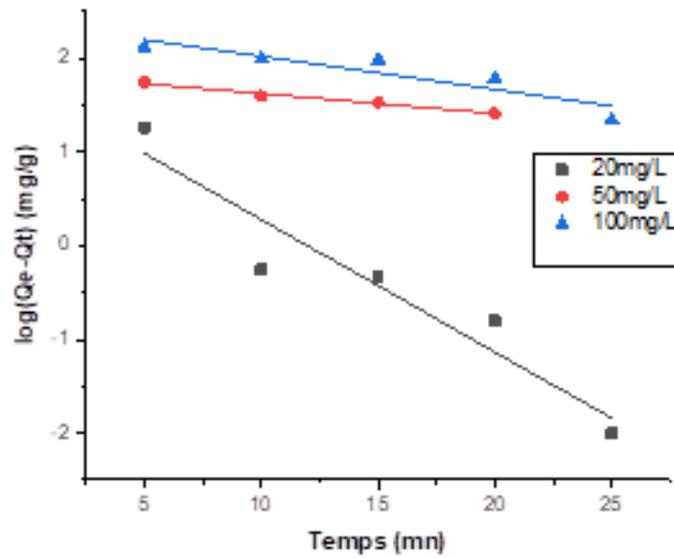


Figure III.62. Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la cinétique d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

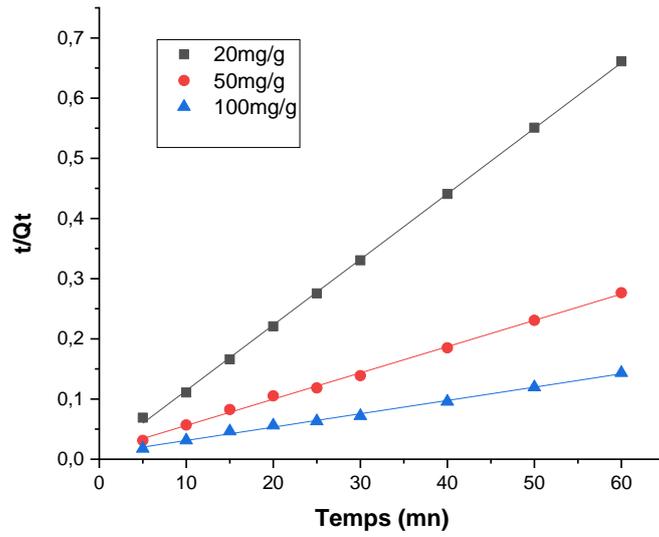


Figure III.63. Application du modèle cinétique du pseudo second ordre à la cinétique d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

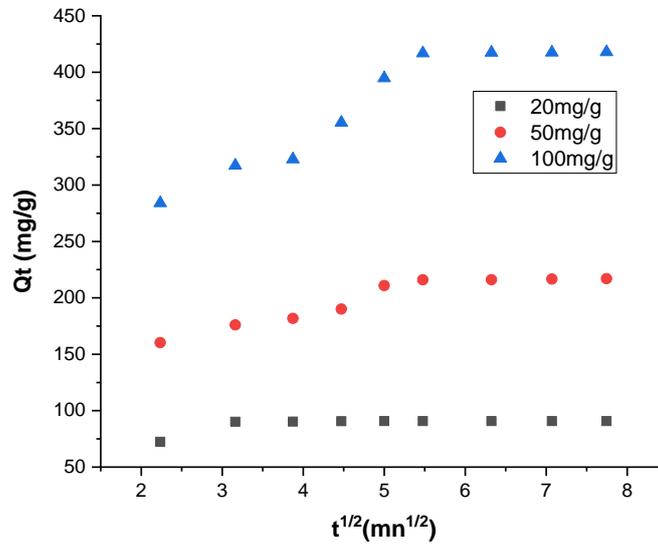


Figure III.64. Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire à la cinétique d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

Tableau III.10. Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF)**Pseudo premier Ordre**

Concentration initiale (mg/L)	20	50	100
$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	90.76	216.03	416.8
k_1 (min^{-1})	0.3256	-0.0905	-0.0815
$q_{e_{model}}$ (mg/g)	49.808	62.268	239.056
R^2	0.908	0.983	0.833

Pseudo second Ordre

$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	90.76	216.03	461.8
k_2 (g/mg min)	0.022	0.0015	0.0005
$q_{e_{model}}$ (mg/g)	90.76	216.03	416.8
R^2	0.999	0.998	0.996

Diffusion Intra-Particule (première étape de sorption)

Kd_1 (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	19.222	12.955	37.039
C1	29.419	132.52	196.02
R^2	1	0.981	0.923

Diffusion Intra-Particule (seconde étape de sorption)

Kd_2 (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	0.092	1.719	0.458
C2	90.145	204.44	441.34
R^2	0.538	0.584	0.965

III.3.3.3. Analyse de l'isotherme d'adsorption

Quatre modèles ont été appliqués pour analyser les mesures expérimentales de l'isotherme d'adsorption du colorant Rouge Neutre (RN) sur le sol (SF) : Le modèle de Langmuir, Le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin et le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R). Les résultats sont donnés aux figures III.65-III.69. Les paramètres de ces modèles ainsi que l'erreur statistique sont indiqués au tableau III.11.

Les résultats montrent que le modèle de Freundlich (figure III.65) représente les mesures expérimentales mieux que les trois autres modèles appliqués avec un facteur de corrélation (R^2) très proche de 1. Ceci indique que la surface du sol est hétérogène et l'adsorption se fait en multicouches. Il n'y a pas un seul site préférentiel mais il y a plusieurs sites qui participent dans le processus d'adsorption. De plus, la valeur du paramètre de Freundlich, ($1/n$) est inférieur à 1 ce qui indique aussi que l'adsorption est favorable.

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) (figure III.67) représente les mesures expérimentales avec un facteur de corrélation ($R^2 > 0.9$) indiquant aussi que la surface est hétérogène avec des énergies libres $< 8 \text{ KJ/mol}$ montrant ainsi que l'adsorption du colorant (RN) est un phénomène physique et affirmant que la surface du sol procède des micropores (H. N. Tran et al., 2017).

Les quantités adsorbées maximales obtenues par le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) sont proches de celles obtenues expérimentalement.

La valeur du facteur de séparation de Langmuir (figure III.64) appartient au domaine de validité (entre 0 et 1) ce qui indique que l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF) est favorable.

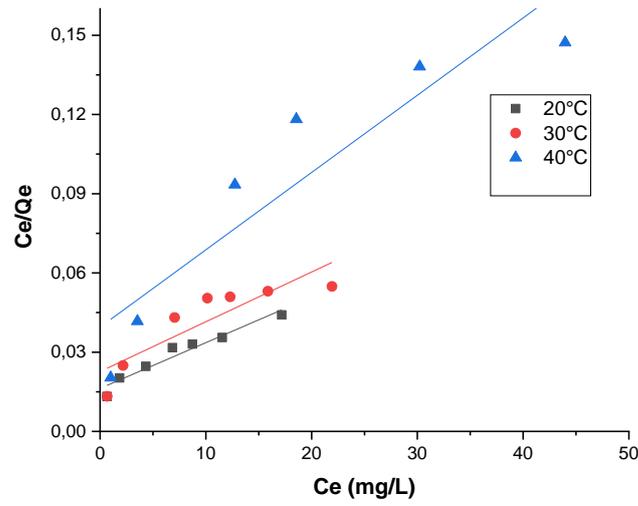


Figure III.65. Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

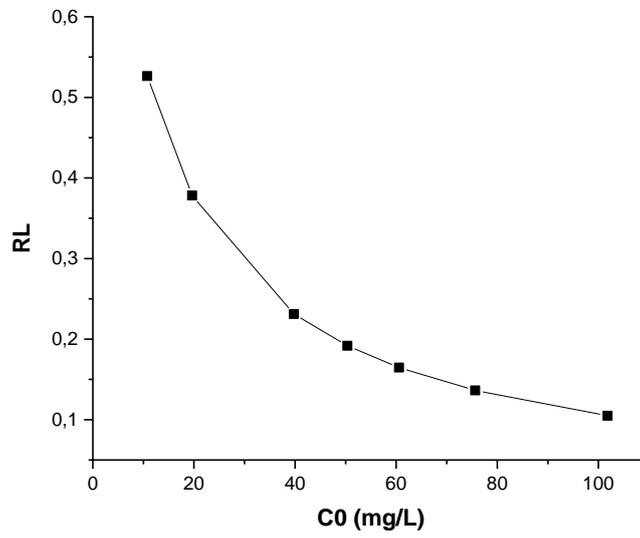


Figure III.66. Facteur de Séparation R_L de Langmuir en fonction de la concentration initiale du colorant (RN) à $T = 30^\circ\text{C}$.

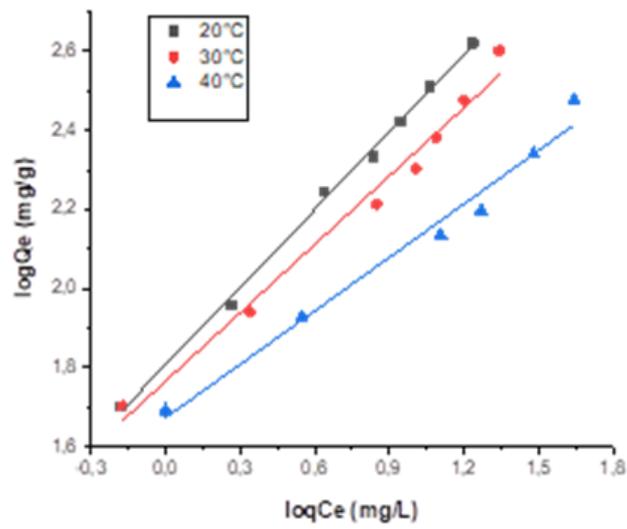


Figure III.67. Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

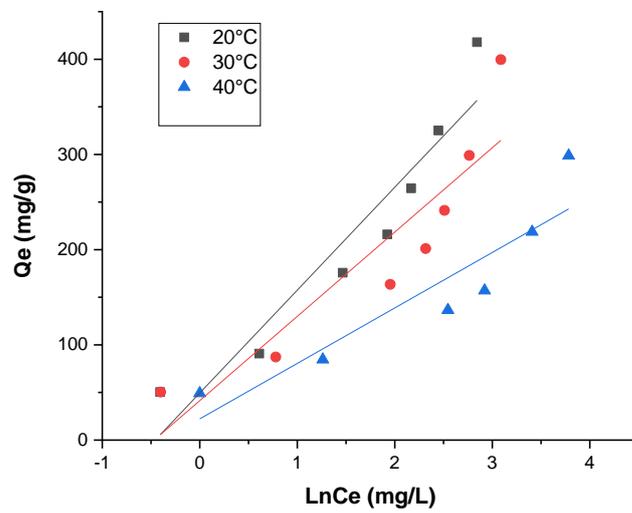


Figure III.68. Application du modèle de Temkin à l'isotherme d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

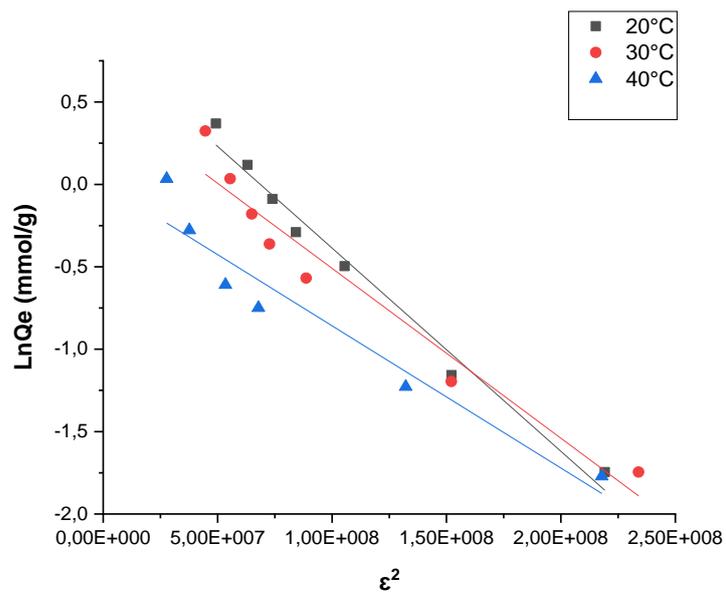


Figure III.69. Application du modèle de Dubinin-Raduchkevich (D-R) à l'isotherme d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

Tableau III.11. Paramètres des modèles appliqués à l'isotherme d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

Paramètres	KL	Qm (mg/g)	R ²	
Langmuir				
20°C	0.1029	588.235	0,939	
30°C	0.0837	526.315	0,773	
40°C	0.0734	344.827	0,854	
Paramètres	1/n	KF	R ²	
Freundlich				
20°C	0.6562	64.0619	0.997	
30°C	0.5765	58.344	0,984	
40°C	0.4511	47,108	0,980	
Paramètres	KT	B	b _T	R ²
Temkin				
20°C	0.2088	108.037	22.56	0.904
30°C	0.3215	88.536	28.467	0.828
40°C	0.7668	58.268	44.681	0.845
Paramètres D-R	Q ^{D-R} mg/g	E KJ/mol	R ²	
20°C	673.08	6.3713	0.982	
30°C	486.64	6.9637	0.945	
40°C	290.35	7.6101	0.931	

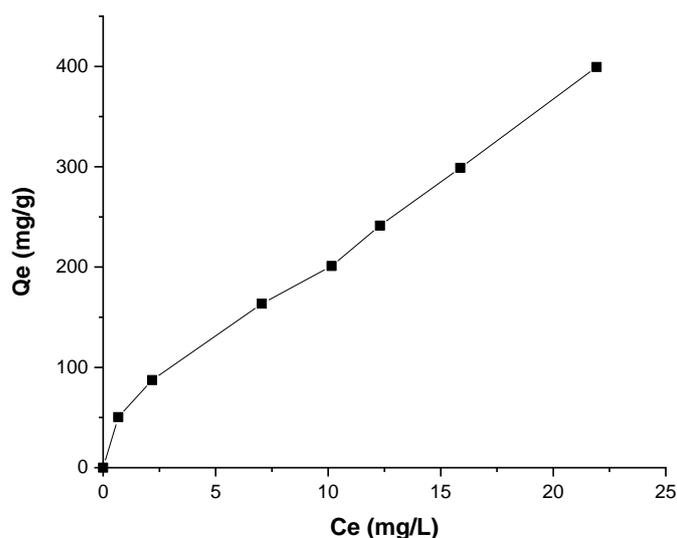


Figure III.70. Isotherme de RN à 30°C

La figure III.70. montre que l'isotherme d'adsorption du colorant cationique RN est de type **L** cela nous mène à dire que ce colorant s'adsorbe sur le SF à plat

III.3.3.4. Etude thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques tels que la variation d'énergie libre standard (ΔG°), la variation d'enthalpie standard (ΔH°) et la variation d'entropie standard (ΔS°) sont les principales caractéristiques thermodynamiques de chaque système d'adsorption à l'équilibre. Ces grandeurs sont calculées à partir du tracé de la figure III.71 et sont regroupés dans le tableau III.12.

La valeur de l'enthalpie standard donnée au tableau III.12, est négative ceci indique que l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF) est une réaction exothermique.

La valeur positive de l'entropie standard, ΔS° , explique l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface sol/solution lors de l'adsorption du RN sur le SF.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard, ΔG° impliquent la nature spontanée du processus d'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

La valeur élevée de l'enthalpie standard (-55.16KJ/mol) indique d'une manière apparente qu'il s'agit d'une chimisorption (Kumar Belaid & Smaïl Kacha, 2011).

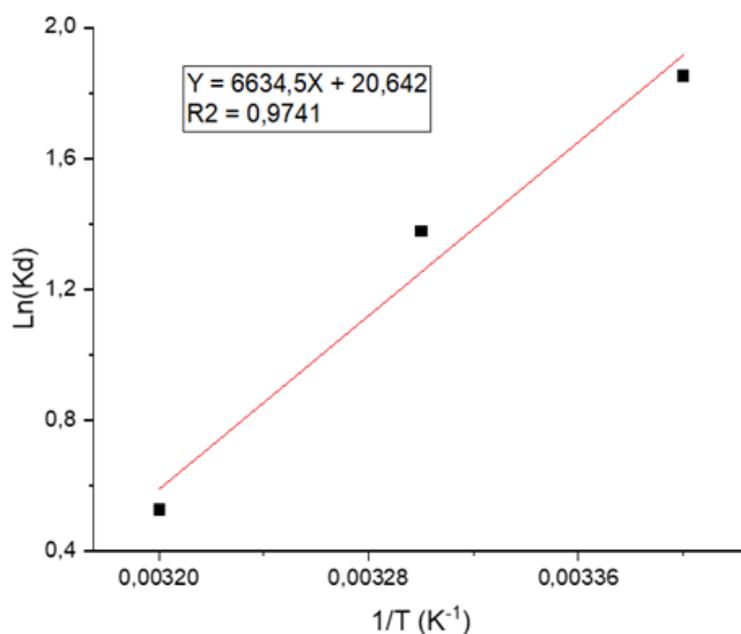


Figure III.71. Détermination des grandeurs thermodynamique de l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF).

Tableau III.12. Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF)

Temperature	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔG° (KJ/mol)
293.15	-55.1592	171.6176	-105.468
303.15	-55.1592	171.6176	-107.184
315.15	-55.1592	171.6176	-108.901

III.3.3.5. Analyse du sol (SF) après adsorption du colorant (RN)

1°. Analyse ATR

Le spectre ATR du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (RN) est donné à la figure III.72. A partir de cette figure, on remarque :

- Un léger aplatissement de la bande qui correspond à la montmorillonite,
- Un léger aplatissement de la bande qui correspond au groupement méthyle,
- Une accentuation visible de la bande à 1612.5 cm^{-1} due peut-être à l'effet de la conjugaison de C = N de la molécule du RN.
- Un décalage vers de grands nombre d'ondes de la bande des carbonates (de 1412.53 vers 1432.94 cm^{-1}) ;
- Un léger décalage de la bande de la kaolinite de 1003.15 vers 100.73 cm^{-1} ; - Un léger décalage de la bande des groupements asymétrique de Si-O.

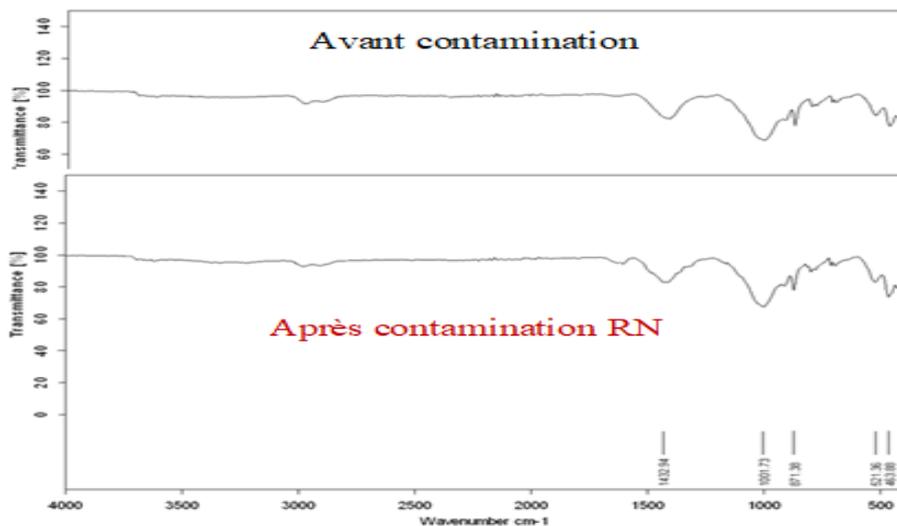


Figure III.72. Spectre ATR du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (RN).

2°. Analyse DRX

L'analyse par DRX du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (RN) est donnée à la figure III.73.

En comparant les spectres DRX du sol avant et après adsorption du colorant (RN), on remarque qu'il y a un fort allongement des pics surtout destinés au quartz, montmorillonite et dolomite et un Leger allongement des pics destinés à la muscovite.

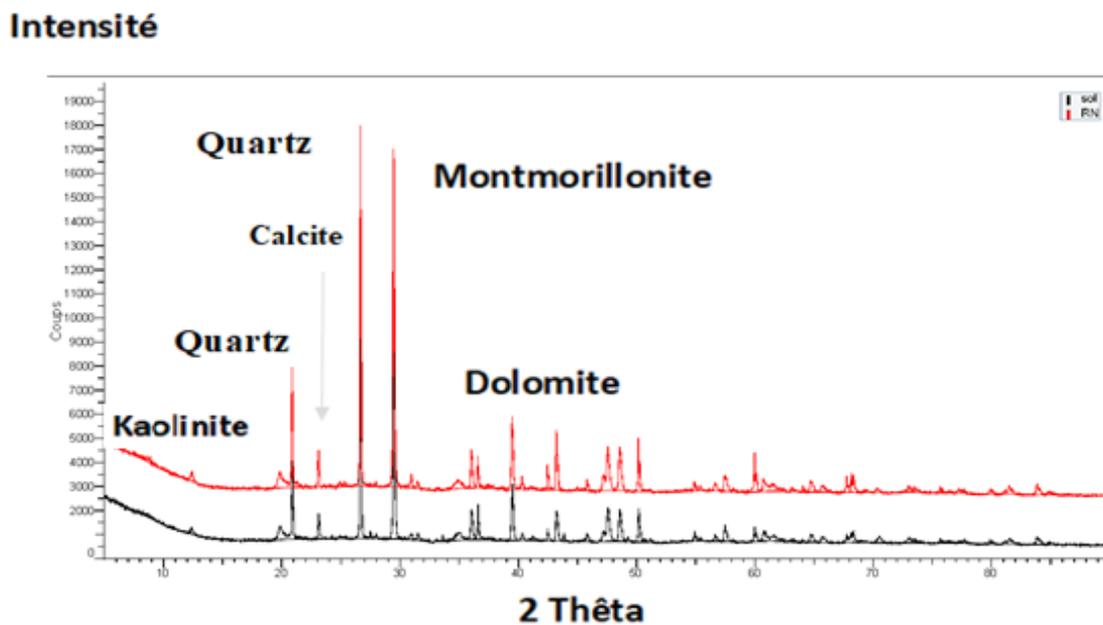


Figure III.73. Spectre DRX du sol (SF) avant et après adsorption du colorant (RN)

3°. Analyse ATG

L'analyse ATG du sol (SF) après adsorption du colorant (RN) est donnée à la figure III.74.

A partir de cette figure, on remarque que :

- Dans l'intervalle de 42 à 100°C, une perte de masse de 0.95% correspondant à l'eau de l'humidité ;

- Dans l'intervalle de 100 à 550°C, une perte de masse de 5.69% correspondant aux différentes argiles ;
 - Dans l'intervalle de 550 à 780°C une perte de masse de 19.18% correspondant au quartz ;
 - Dans l'intervalle de 780 à 900°C, une perte de masse de 0.88% correspondant à la dolomite et la calcite ;
- Au-delà de 900°C la perte de masse est de 0.41% correspondant à la dégradation de la MO

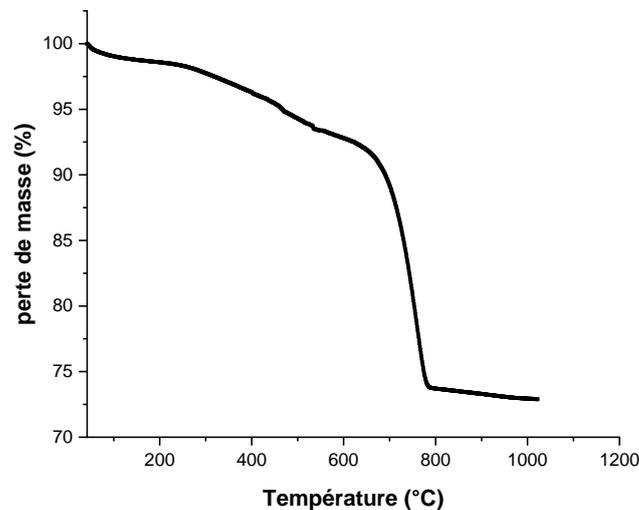


Figure III.74. Analyse ATG du sol (SF) après adsorption du colorant (RN)

4°. Analyse par le MEB

Les images MEB du sol (SF) après adsorption du colorant (RN) sont données à la figure III.72 pour différentes échelles.

Il apparaît clairement une dissemblance d'aspect et de rugosité entre les images du sol après adsorption du colorant (RN) (figure III.75) et avant adsorption (figure III.7). En effet les grains du sol sans colorant sont nettement discernables ainsi que les espaces inter agrégats. Par contre après adsorption, la rugosité est cachée par un film, et on remarque l'absence apparente de porosité. On constate qu'il y a disparition d'agrégats qui sont assurée par les sesquioxydes de fer, de manganèse, d'Al et la MO, les grains paraient avoir perdu leur cohésion.

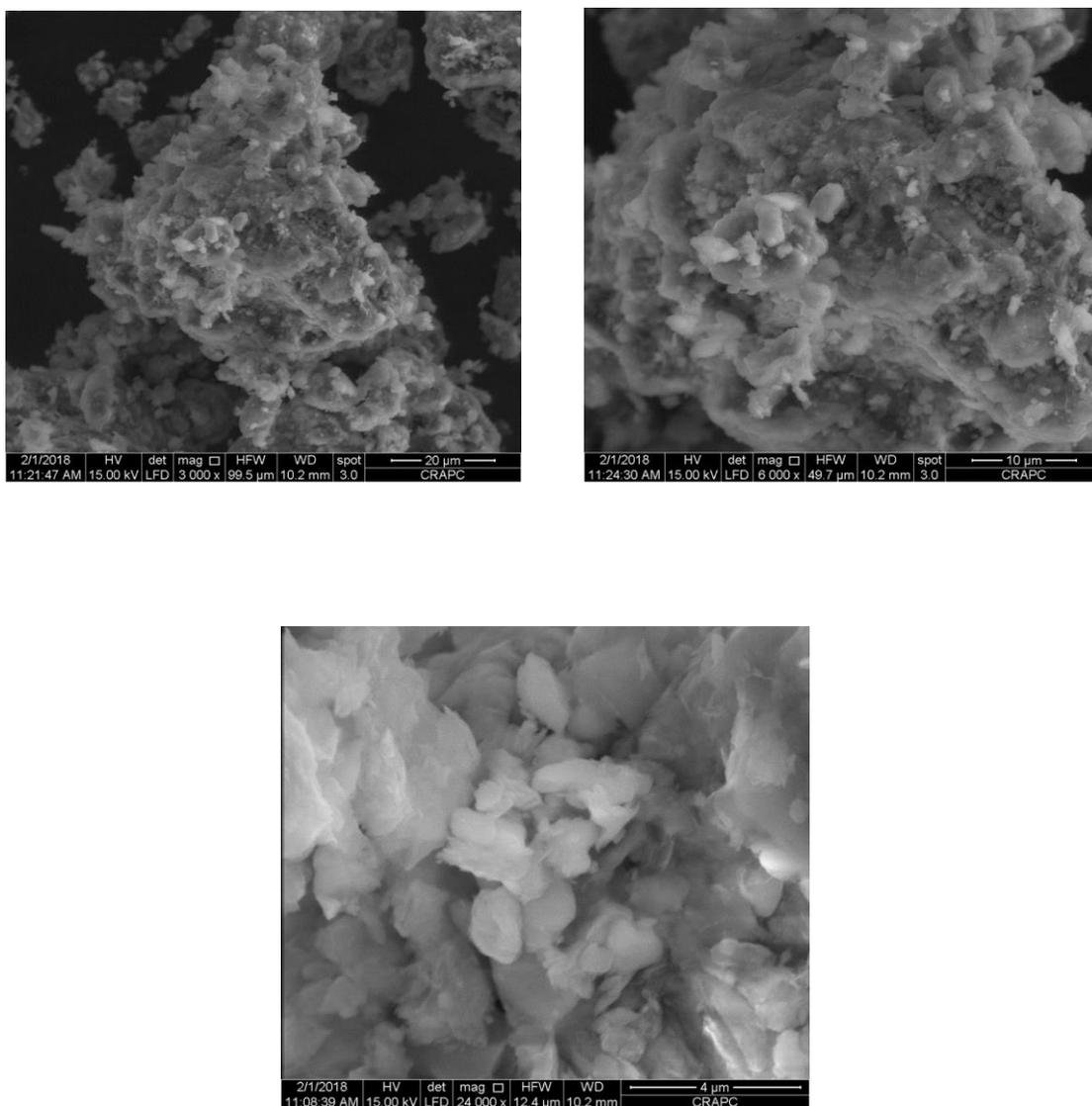


Figure III.7. Structures et textures du sol de Fesdis à différents grossissements
(Analyse au MEB du SF avant adsorption)

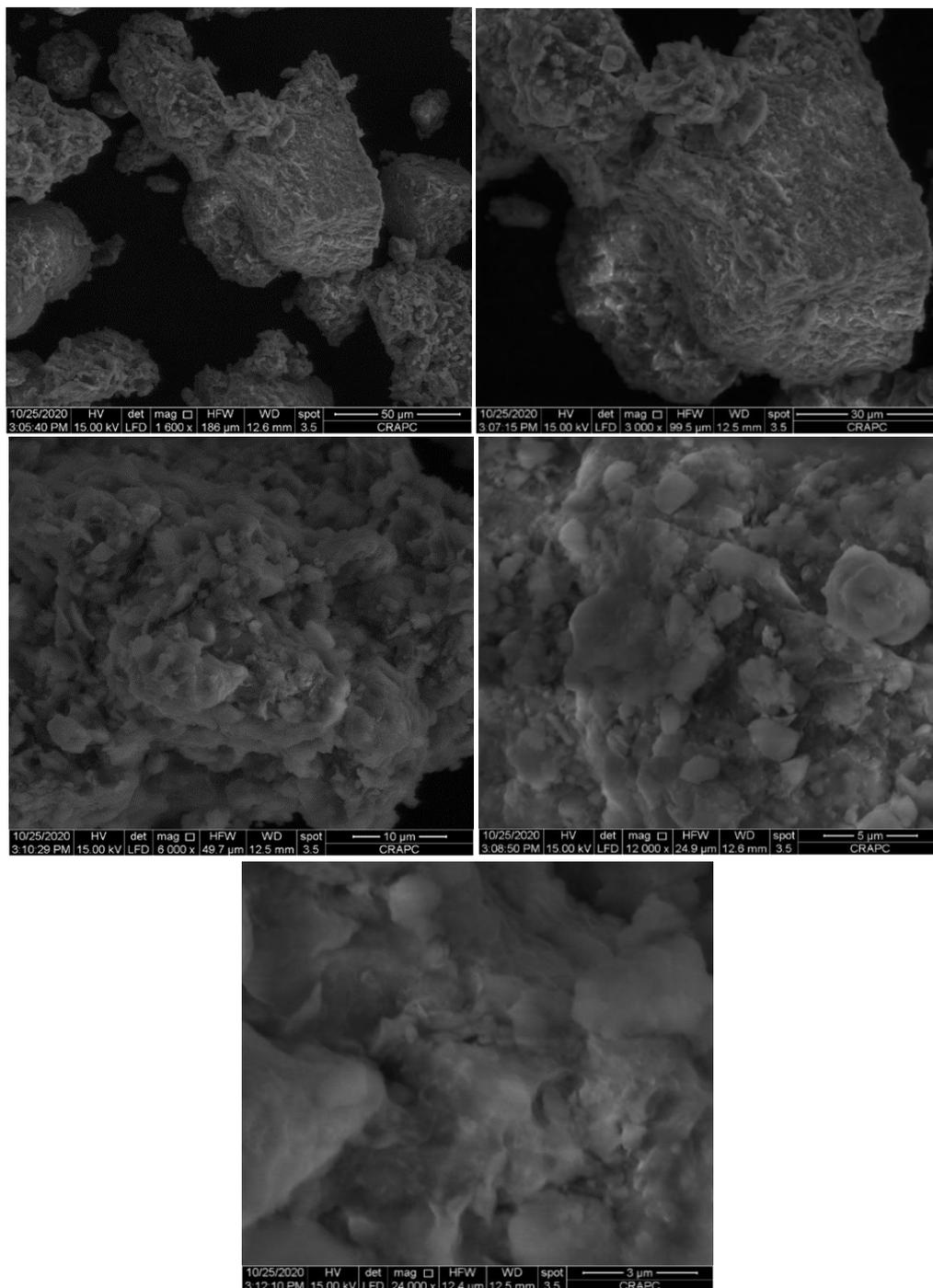


Figure III.75. Images MEB (à différentes échelles) du sol (SF) après adsorption du colorant (RN)

III.4. Conclusion

On peut conclure de la partie caractérisation du sol de Fesdis (SF) que ce dernier est un sol de structure limoneux- argileuse caractérisé par un pH plus au moins basique (7.67) indiquant que ce sol est riche en carbonate et en matière organique. La CEC du SF est élevée (26.87 meq/100g de sol) ce qui explique l'existence des argiles et de la MO. L'argile occupe une place importante dans ce sol. La montmorillonite est l'argile dominante dans le sol de Fesdis. Le quartz occupe un pourcentage non négligeable dans le SF. La surface spécifique du SF est de l'ordre de $27\text{m}^2/\text{g}$ considérée comme faible vu la présence du sable et du limon.

Les résultats des tests d'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur le sol de Fesdis (SF) ont montré que la rétention de ce colorant sur le sol d'étude est fonction de la concentration du sol, du temps de contact, du pH, de la concentration initiale du colorant, de la température, de la force ionique et de la matière organique (surfactants anionique et cationique). La caractérisation ATR, MEB et FRX a suggéré que la présence d'argile, de carbonate et de quartz jouait un rôle important dans l'adsorption de RC. Le modèle de Langmuir est le meilleur modèle représentant l'équilibre d'adsorption. Le modèle cinétique de pseudo second ordre fournit la meilleure représentation des données cinétiques de l'adsorption de ce colorant sur le sol (SF). Le relargage du colorant est maximal à pH fortement basique, à ce PH, ce colorant peut s'infiltrer et contaminer les eaux souterraines. Les paramètres thermodynamiques révèlent que l'adsorption du colorant (RC) sur le sol (SF) est endothermique et de nature physique.

L'adsorption du colorant (BM) sur le sol (SF) est un processus endothermique, les liaisons mises en jeu entre BM et SF sont physique de l'ordre de Vander Waals avec une énergie de sorption $< 8\text{KJ/mol}$. Le colorant BM commence à s'adsorber sur les sites préférentiels ce qui est traduit par une cinétique rapide puis quand ces sites sont tous occupés, BM s'adsorbe sur les autres sites conduisant à une cinétique faible. Ces résultats sont confirmés par la caractérisation du sol après adsorption par les différentes méthodes de caractérisation ATR, DRX, MEB et ATG.

L'adsorption du colorant (RN) sur le sol (SF) est un processus exothermique et de nature chimique cela est confirmé par la caractérisation ATR qui a montré que la bande à 1612.5cm^{-1} affectée à C=N s'est accentuée cela est due à une réaction chimique entre le sol (SF) et la liaison C=N du colorant (RN). Les trois colorants s'adsorbent à plat sur SF car toutes les isothermes d'adsorption sont de type L.

Après calcul, les valeurs LOD et LOQ sont respectivement 0,01023 et 0.0208.

Références bibliographiques

- Abdelkader, Elaziouti, & Laouedj, Nadjia. (2010). Kinetics on the Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions over Maghnia Montmorillonite Adsorbent. *Journal of the Korean Chemical Society*, 54. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2010.54.5.603>
- Abdelkader, Elaziouti, Laouedj, Nadjia, & Bekka, Ahmed. (2011). Effect of pH Solution on the Optical Properties of Cationic Dyes in Dye/Maghnia Montmorillonite Suspensions. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 02. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000113>
- Achinta Bera, Tarkeshwar Kumar, Keka Ojha, & Mandal, Ajay. (2013). Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 284, 87-99. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.029>
- Adnan Ozcan, & Ozcan, A Safa. (2005). Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *J Hazard Mater*, 125 ((1-3)), 252-259. <https://doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.039>.
- Ahmed Lahsini, Jilali Bentama, AddaouMohsin, & Rafiq, RafiqMohsin. (1998). Caractérisation physico-chimique et étude du frittage d'une argile destinée à l'élaboration de membranes de filtration tangentielle. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 95(5):1001-1019. <https://doi.org/DOI:10.1051/jcp:1998227>
- Alberghina, Gaetano, Bianchini, Roberto, Fichera, Maria, & Fisichella, Salvatore. (2000). Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: Influence of salts and temperature. *Dyes and Pigments*, 46, 129-137. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(00\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(00)00045-0)
- Alemdar A, Gungor Nurfer, & ., Erim F.Bedia. (2003). Effect of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate on the flow behavior of purified bentonite dispersion. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 22(2), 89-90. <https://doi.org/10.1023/a:1021836115359>
- Annadurai, G., Ling, L. Y., & Lee, J. F. (2008). Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J Hazard Mater*, 152(1), 337-346. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.002>
- Arbeloa, F. L., oacute, pez, Arbeloa, T., Martinez, V. Martinez, Prieto, J. Bafluelos, Arbeloa, I. L., oacute, & pez. (2005). Characterization of Surface Properties of Clay Particles in Aqueous Suspensions by Electronic Spectroscopy of Adsorbed Dyes. *Clay Science*, 12(Supplement1), 31-37. https://doi.org/10.11362/jcssjclayscience1960.12.Supplement1_31
- Arshad MC, Lowery B, & B, Grossman. (1996). *Physical tests for monitoring soil quality. In 'Methods for assessing soil quality* (Soil Science Society of America Special Publication No. 49 ed.). JW Doran, AJ Jones.

- Asha Embrandiri, Parveen Fatemeh Rupani , Loh Kar Woon , Mohd Hafiz Jamaludin , Mohd Azrul Naim , Jianzhong Sun , Weilan Shao , & Ismail, Suzy. (2019). Treatment of Dye Wastewater by Functionalization of Bentonite-Methylene Blue with Sodium Persulfate. *J. Environ. Treat. Tech.* , 7,(2), 229-233
- Assia, Chaib. (2006). *Etude de l'Élimination des ions de plomb par Adsorption sur le Phosphate naturel de Djbel El Onk (Tebessa)*. Université Badji Mokhtar Annaba].
- Belaid, Kumar, & Kacha, Smaïl. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(2), 131-144. <https://doi.org/https://doi.org/10.7202/1006107ar>
- Bensalah, Hiba, Younssi, Saad Alami, Ouammou, Mohamed, Gurlo, Aleksander, & Bekheet, Maged F. (2020). Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies. *Journal of environmental chemical engineering*, 8(3), 103807. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807>
- Bentahar, Safae, Dbik, Abdellah, El Khomri, Mohammed, Noureddine, El Messaoudi, & Lacherai, Abdellah. (2018). Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. *Groundwater for Sustainable Development*, 6, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.02.002>
- Bentahar, Yassine. (2016). *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse* (Publication Number 2016AZUR4081) Université Côte d'Azur et Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc)]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01452518>
- Betianu, Camelia, Gavrilesco, Maria, & Bulgariu, Dumitru. (2011). Studies on Sorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Soil. *International Journal of Environmental Research*, 5, 177-188.
- Boulet, P., Greenwell, H. C., Stackhouse, S., & Coveney, P. V. (2006). Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 762(1), 33-48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.10.028>
- Boulingui, J.E., Nkoumbou, C., Njoya, D., Thomas, Fabien, & Yvon, Jacques. (2015). Characterization of clays from Mezafé and Mengono (Ne-Libreville, Gabon) for potential uses in fired products. *Applied Clay Science*, 115, 132-144. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.029>
- Bouras, Omar. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation.
- Caillère, Simonne, Hénin Stéphane, & Michel, Rautureau. (1982). *Minéralogie des argiles . 1. Structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures* (Masson ed.).
- Calvet, Raoul. (2003). *Le sol : Propriétés et fonctions. Tome 1, Constitution, structure, phénomènes aux interfaces* (France agricole ed.). Dunod.

- Chen, Changlun, Li, Xueliang, Zhao, Donglin, Tan, Xiaoli, & Wang, Xiangke. (2007). Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1), 449-454. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.007>
- Cheng, Jiaqi, Zhan, Conghua, Wu, Jiahui, Cui, Zhixiang, Si, Junhui, Wang, Qianting, Peng, Xiangfang, & Turng, Lih-Sheng. (2020). Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine. *ACS Omega*, 5(10), 5389-5400. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04425>
- Cione, Ana P. P., Neumann, Miguel G., & Gessner, Fergus. (1998). Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes with Clays: III. Mixed Dye Aggregates on SWy-1 and Laponite. *Journal of colloid and interface science*, 198(1), 106-112. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5268>
- Cui, Dan, Guo, Yu-Qi, Lee, Hyung-Sool, Cheng, Hao-Yi, Liang, Bin, Kong, Fan-Ying, Wang, You-Zhao, Huang, Li-Ping, Xu, Mei-Ying, & Wang, Ai-Jie. (2014). Efficient azo dye removal in bioelectrochemical system and post-aerobic bioreactor: Optimization and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 243, 355-363. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.082>
- Daddow, Richard L, & Warrington, Gordon. (1983). *Growth-limiting soil bulk densities as influenced by soil texture [1983]* Watershed Systems Development Group. United States: Watershed Systems Development Group, USDA Forest Service
- Davis, James A., & Leckie, James O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of colloid and interface science*, 67(1), 90-107. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90217-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90217-5)
- Denise, Baize. (1988). *Méthodologie relative au choix, au prélèvement et à l'étude pédologique préalable des sites de l'Observatoire de la Qualité des Sols*. Paris, France: Ministère de l'Environnement
- Farmer, V. C., & Russell, J. D. (1967). Infrared Absorption Spectrometry in Clay Studies. *Clays and Clay Minerals*, 15(1), 121-142. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1967.0150112>
- Feret, Bruno. (1992). *Interactions dans les systemes montmorillonite/carboxymethylcellulose : applications aux fluides de forage*
- Fil, Baybars, Özmetin, Cengiz, & Korkmaz, Mustafa. (2012). Cationic Dye (Methylene Blue) Removal from Aqueous Solution by Montmorillonite. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33, 3184-3190. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3184>
- Foroughi-Dahr, Mohammad, Abolghasemi, Hossein, Esmaili, Mohammad, Shojamoradi, Alireza, & Fatoorehchi, Hooman. (2015). Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste. *Chemical Engineering Communications*, 202(2), 181-193. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.836633>

- Gatineau, Lucien. (1964). Structure réelle de la muscovite. Répartition des substitutions isomorphes *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, 87, 3, 1964.
- Georges, Pedro. (1965). *La classification des minéraux argileux (Phyllosilicates). Étude historique et considérations critiques* (M. Colette, Ed.).
- Ghosh, Dipa, & Bhattacharyya, Krishna G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295-300. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3)
- Goldberg, Sabine. (2002). Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 413-421. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj2002.4130>
- Gong, Renmin, Li, Mei, Yang, Chao, Sun, Yingzhi, & Chen, Jian. (2005). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1), 247-250. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.01.029>
- Guiza, Sami, Bagane, Mohamed, Al-sudani, A. R., & Ben Amor, Hédi. (2004). Adsorption of Basic Dyes onto Natural Clay. *Adsorption Science & Technology*, 22, 245-255. <https://doi.org/10.1260/0263617041503462>
- Gupta, Vinod, Mittal, Alok, & Gajbe, Vibha. (2005). Adsorption and Desorption Studies of a Water Soluble Dye, Quinoline Yellow, Using Waste Materials. *Journal of colloid and interface science*, 284, 89-98. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.055>
- Hillel, Daniel. (1998). *Environmental Soil Physics: Fundamentals, Applications, and Environmental Considerations*. ACADEMIC PRESS.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Hu, Yaoqiang, Guo, Tan, Ye, Xiushen, Li, Quan, Guo, Min, Liu, Haining, & Wu, Zhijian. (2013). Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chemical Engineering Journal*, 228, 392-397. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.116>
- Ji, Junfeng, Ge, Yun, Balsam, William, Damuth, John E., & Chen, Jun. (2009). Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. *Marine Geology*, 258(1), 60-68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.margeo.2008.11.007>
- Kai Yin Chong, Chin Hua Chia, Sarani Zakaria, & Sajab, Mohd Shaiful. (2014). Vaterite calcium carbonate for the adsorption of Congo red from aqueous solutions. *Journal of environmental chemical engineering*, 2 (4), 2156 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.017>
- Karim, Asmaa, Mounir, Badia, Hachkar, Mohsine, Bakasse, Mina, & Yaacoubi, Abdelghani. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par

- l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 23(4), 375-388. <https://doi.org/10.7202/045099ar>
- Kooh, Muhammad Raziq Rahimi, Dahri, Muhammad Khairud, & Lim, Linda B. L. (2016). The removal of rhodamine B dye from aqueous solution using Casuarina equisetifolia needles as adsorbent. *Cogent Environmental Science*, 2(1), 1140553. <https://doi.org/10.1080/23311843.2016.1140553>
- Kuang, Yu, Zhang, Xiaoping, & Zhou, Shaoqi. (2020). Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification. *Water*, 12(2), 587. <https://www.mdpi.com/2073-4441/12/2/587>
- Lagaly, G., & Ziesmer, S. (2003). Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 105-128. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00064-7)
- Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., & Liu, J. (2010). Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Res*, 44(5), 1489-1497. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.042>
- Madrakian, Tayyebah, Afkhami, Abbas, & Ahmadi, Mazaher. (2012). Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 102-109. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.025>
- Mall, I. D., Srivastava, V., Agarwal, N., & Mishra, I. M. (2005). Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264, 17-28.
- Mathieu Clément, & Françoise, Pieltain. (2003). *Analyse chimique des sols*
- Maurya, N. S., Mittal, A., Cornel, P., & Rother, E. (2006). Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresource technology*, 97(3), 512-521.
- McKendry, Peter. (2019). *SOIL CLASSIFICATION_CWEM Postgraduate Diploma 2012*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20480.58883>
- Mohamad Amran, MohdSalleh Dalia, Khalid Mahmoud, Wan Azlina, & AzniIdris., Wan AbdulKarim. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Journal of Desalination*, 280(1-3), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
- Mortland, M. M., Shaobai, Sun, & Boyd, S. (1986). Clay-Organic Complexes as Adsorbents for Phenol and Chlorophenols. *Clays and Clay Minerals*, 34, 581-585.
- Mundada, Priya, Brighu, Urmila, & Gupta, Akhilendra. (2017). Removal of methylene blue on soil: An alternative to clay. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 58, 267-273. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0215>

- Namasivayam, C., & Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. *Dyes and Pigments*, 54, 47-58. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00025-6)
- Nekouei, Farzin, Nekouei, Shahram, Tyagi, Inderjeet, & Gupta, Vinod. (2015). Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 201. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.027>
- Niyaz Mohammad Mahmoodi, Shooka Khorramfar, Khorramfar, Shooka, & Najafi, Farhood. (2011). Amine-functionalized silica nanoparticle: Preparation, characterization and anionic dye removal ability. *Desalination* 279(1):61-68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.059>
- Noorimotlagh, Z., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, A. R., Shahriyar, S., & Nourmoradi, H. (2014). Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1783-1791. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.02.017>
- Noureddine, El Messaoudi, El Khomri, Mohammed, Bentahar, Safae, Dbik, Abdellah, Lacherai, Abdellah, & Bakiz, Bahcine. (2016). Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and mathematical modeling. *Journal of environmental chemical engineering*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.027>
- Nyle C. Brady, Ray R. Weil, & Raymond R. Weil. (2008). *The nature and properties of soils* (Pearson, Ed. 14th ed ed.). Upper Saddle River, N.J. : Pearson Prentice Hall, c2008. <https://doi.org/https://lib.ugent.be/catalog/rug01:001813846>
- Ozcan, A., Oncü, E. M., & Ozcan, A. S. (2006). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. *J Hazard Mater*, 129(1-3), 244-252. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.037>
- Ozcan, A. S., Erdem, B., & Ozcan, A. (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J Colloid Interface Sci*, 280(1), 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.035>
- Pansuk, Chayada, & Vinitnantharat, Soydoa. (2011). A Comparative Study of the Adsorption of Acid Brown 75 and Direct Yellow 162 onto Unmodified and Surfactant Modified Granule Developed from Coal Fly Ash. *IPCBEE*, 6.
- Pathania, Deepak, Sharma, Arush, & Siddiqi, Zia-Mahmood. (2016). Removal of congo red dye from aqueous system using Phoenix dactylifera seeds. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 359-367. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.020>
- Raval, Nirav P., Shah, Prapti U., Ladha, Divya G., Wadhwani, Poonam M., & Shah, Nisha K. (2016). Comparative study of chitin and chitosan beads for the adsorption of hazardous anionic azo dye Congo Red from wastewater. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 57(20), 9247-9262. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1027959>

- Sadaf, Sana, & Bhatti, Haq Nawaz. (2014). Equilibrium modeling for adsorptive removal of Indosol Black NF dye by low-cost agro-industrial waste: batch and continuous study. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 52(22-24), 4492-4507. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.801797>
- Sangiumsak, N., & Punrattanasin, P. (2014). Adsorption behavior of heavy metals on various soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23.
- Schoonover, Jon E., & Crim, Jackie F. (2015). An Introduction to Soil Concepts and the Role of Soils in Watershed Management. *Journal of Contemporary Water Research & Education*, 154(1), 21-47. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1936-704X.2015.03186.x>
- segun esan, Olaseni, Akeremale, Olaniran, & Olumuyiwa, Aboluwoye. (2019). Olaseni Segun Esan, Akeremale Olaniran Kolawole, Aboluwoye Christopher Olumuyiwa. The Removal of Single and Binary Basic Dyes from Synthetic Wastewater Using Bentonite Clay Adsorbent. 5, 16-28.
- Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., & Sivanesan, S. (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261(1), 52-60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032>
- Sham, Alison Y. W., & Notley, Shannon M. (2018). Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(1), 495-504. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.028>
- Shayesteh, Hadi, Rahbar-Kelishami, Ahmad, & Norouzbeigi, Reza. (2016). Evaluation of natural and cationic surfactant modified pumice for congo red removal in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 221. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.053>
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201-2218. <https://doi.org/doi:10.1351/pac198254112201>
- Smaranda Bețianu, Camelia, Cozma, Petronela, Roșca, Mihaela, Comăniță Ungureanu, Elena-Diana, Mămăligă, Ioan, & Gavrilescu, Maria. (2020). Sorption of Organic Pollutants onto Soils: Surface Diffusion Mechanism of Congo Red Azo Dye. *Processes*, 8(12), 1639. <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/12/1639>
- Soltner., Dominique. (2017). *Les Bases de la Production Végétale .Tome 1 - Le Sol et son Amélioration* (S. e. T. Agricoles, Ed. 25ème édition ed.).
- Stadler, Markus, & Schindler, Paul W. (1993). The Effect of Dissolved Ligands upon the Sorption of Cu(II) by Ca-Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 41(6), 680-692. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410606>
- Tombesi, Luciano, & Calé, Maria Teresa. (1962). Studies on the determination of available phosphorus in soils. *Plant and Soil*, 17(2), 137-154. <https://doi.org/10.1007/BF01376221>

- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res*, *120*, 88-116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Tsai, W. T., Hsu, H. C., Su, T. Y., Lin, K. Y., Lin, C. M., & Dai, T. H. (2007). The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *J Hazard Mater*, *147*(3), 1056-1062. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.141>
- Vijayakumar, Govindasamy, Dharmendirakumar, Mahendradas, Renganathan, Sahadevan, Sivanesan, Subramania, Baskar, Gurunathan, & Elango, Kuppanagounder P. (2009). Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Perlite. *CLEAN – Soil, Air, Water*, *37*(4-5), 355-364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/clen.200800228>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2005). Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *J Colloid Interface Sci*, *283*(1), 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.037>
- Wu, Feng-Chin, Tseng, Ru-Ling, & Juang, Ruey-Shin. (2005). Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of colloid and interface science*, *283*(1), 49-56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.037>
- Zaker, Yeakub, Hossain, Mohammad, & Islam, Tajmeri. (2013). Effect of Various Factors on the Adsorption of Methylene Blue on Silt Fractionated from Bijoypur Soil, Bangladesh. *Int. Res. J. Environment Sci.*, *2*, 1-7.
- Zhou, Q., Xie, C., Gong, W., Xu, N., & Zhou, W. (2011). Comments on the method of using maximum absorption wavelength to calculate Congo Red solution concentration published in *J. Hazard. Mater.* *J Hazard Mater*, *198*, 381-382. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.015>

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail envisagé dans cette thèse est l'étude de la pollution du sol de la région de Fesdis (Batna) irrigué par les eaux usées partiellement traitées provenant d'une station d'épuration et versés dans Oued el Gourzi. L'étude concerne la rétention de polluants organiques (les colorants) au niveau du périmètre du sol de Fesdis irrigué par ces eaux.

A cet effet, une caractérisation physico-chimique et minéralogique du sol de Fesdis (SF) a été établie. La caractérisation minéralogique de ce sol a montré une texture argilo-limoneuse constitué d'argile (montmorillonite et kaolinite), de carbonates de calcium, de matière organique et d'un pourcentage considérable de quartz avec une surface spécifique de $27\text{m}^2/\text{g}$. La caractérisation physico-chimique a révélé que le sol de Fesdis a un pH plus au moins basique et une capacité d'échange cationique (CEC) élevée.

La caractérisation ATR, MEB et FRX a montré que la présence d'argile, de carbonate et de quartz jouait un rôle important dans l'adsorption des colorants étudiés.

L'étude de l'adsorption du colorant anionique (le Rouge Congo (RC)) et des deux colorants cationiques (Le Bleu de Méthylène (BM) et le Rouge Neutre (RN)) par le sol de Fesdis a été menée en batch en étudiant l'influence de plusieurs paramètres tel que : la dose du sol, le pH de la solution, la concentration initiale en colorant, le temps de contact, la température, la force ionique (présence des sels CaCl_2 et NaCl) et la matière organique (surfactants cationique (CTAB) et anionique (SDS)).

Les principaux résultats obtenus ont montré que le phénomène d'adsorption des colorants étudiés est fortement influencé par le pH. Une rétention maximale du colorant anionique (RC) a été observée à pH 3 alors qu'elle est favorisée à pH 6 pour les deux autres colorants cationiques (BM) et (RN).

La force ionique (présence des sels NaCl et CaCl_2) a amélioré le rendement d'élimination du colorant (RC). Une légère amélioration du rendement a été observée aussi pour le colorant (BM). Tandis que dans le cas du colorant (RN), la présence de NaCl a fait augmenter la capacité d'adsorption de ce colorant alors que le CaCl_2 l'a fait diminuer.

La présence des surfactants (le CTAB et le SDS) a amélioré le rendement d'élimination du colorant (RC). Le SDS n'a pas d'effet sur l'adsorption du colorant (BM), alors que le CTAB a fait chuter le rendement d'élimination de ce colorant. Pour le colorant cationique (RN), la

présence du surfactant cationique (CTAB) a diminué la capacité d'adsorption de ce colorant alors que le surfactant anionique (SDS) l'a augmentée légèrement.

L'analyse de la cinétique d'adsorption des trois colorants étudiés sur le sol de Fesdis (SF) a montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre représente les mesures expérimentales mieux que le modèle du pseudo premier ordre. Le modèle cinétique intraparticulaire a montré que le processus d'adsorption des trois colorants étudiés sur le sol (SF) est expliqué par deux étapes : la première étape est la diffusion du colorant de la solution vers la surface du sol et la deuxième est la diffusion du colorant de la surface externe du sol vers les pores des particules du sol.

L'analyse des isothermes d'adsorption des colorants testés a montré que le modèle de Langmuir représente les mesures expérimentales pour les colorants (RC) et (BM) mieux que les modèles de Freundlich, Temkin, et Dubinin-Radushkevich (D-R). Alors que pour le colorant (RN), le modèle de Freundlich est le plus représentatif des mesures expérimentales comparés aux trois autres modèles appliqués.

L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption des trois colorants étudiés sur le sol (SF) est spontané ; de nature physique pour les deux colorants (RC) et (BM) et chimique pour le colorant (RN). L'adsorption est endothermique pour les deux colorants Rouge Congo (RC) et Bleu de Méthylène (BM) et exothermique pour le Rouge Neutre (RN).

La présente étude a montré une rétention différente du sol de Fesdis envers les colorants étudiés. La rétention du colorant anionique (RC) est très faible comparée à celles des deux autres colorants cationiques (BM) et (RN). Le sol de Fesdis présentait une rétention maximale de 5,84mg/g pour le colorant (RC), 153,86mg/g pour le colorant (BM) et 588,235mg/g pour le colorant (RN).

Enfin, ce travail de recherche serait mieux complété (comme travail futur) par l'étude de la rétention de polluants inorganiques (les métaux lourds) qui sont très souvent rencontrés dans les eaux usées partiellement traitées utilisées pour l'irrigation du sol d'étude (sol de Fesdis).

Références bibliographiques

- A. Hannachi, R. Gharzouli, Y. Djellouli Tabet, & Daoud, A. Wastewater reuse in agriculture in the outskirts of the city Batna (algeria). *Journal of Fundamental and Applied Sciences*.
- Abdelkader, Elaziouti, & Laouedj, Nadja. (2010). Kinetics on the Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions over Maghnia Montmorillonite Adsorbent. *Journal of the Korean Chemical Society*, 54. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2010.54.5.603>
- Abdelkader, Elaziouti, Laouedj, Nadja, & Bekka, Ahmed. (2011). Effect of pH Solution on the Optical Properties of Cationic Dyes in Dye/Maghnia Montmorillonite Suspensions. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 02. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000113>
- Abid Hacini Ouarda. (1987). Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse.
- Abidi, Nejib. (2015). *Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants* (Publication Number 2015STRAH005) Université de Strasbourg Université de Carthage Tunisie]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01222041>
- Aboelenin, Reham, Kheder, Sohair, Farag, Hala, & Nabarawy, Thoria. (2017). Removal of Cationic Neutral Red Dye from Aqueous Solutions using Natural and Modified Rice Straw. *Egyptian Journal of Chemistry*, 60. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2017.1124.1055>
- Abu-Hassanein, Zeyad S., Benson, Craig H., & Blotz, Lisa R. (1996). Electrical Resistivity of Compacted Clays. *Journal of Geotechnical Engineering*, 122(5), 397-406. [https://doi.org/doi:10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1996\)122:5\(397\)](https://doi.org/doi:10.1061/(ASCE)0733-9410(1996)122:5(397))
- Achinta Bera, Tarkeshwar Kumar, Keka Ojha, & Mandal, Ajay. (2013). Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 284, 87-99. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.029>
- Adamu, Admasu. (2008). *Adsorptive Removal of reactive Azo Dyes using Industrial Residue Ethiopia: Addis Ababa University*].
- Adnan Ozcan, & Ozcan, A Safa. (2005). Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *J Hazard Mater*, 125 ((1-3)), 252-259. <https://doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.039>.
- Agarwal, K., & Chowdhury, P. (2013). A project report on removal of dyes using conventional and advanced adsorbents.
- Ahmed Lahsini, Jilali Bentama, AddaouMohsin, & Rafiq, RafiqMohsin. (1998). Caractérisation physico-chimique et étude du frittage d'une argile destinée à l'élaboration de membranes de filtration tangentielle. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 95(5):1001-1019. <https://doi.org/DOI:10.1051/jcp:1998227>
- Alberghina, Gaetano, Bianchini, Roberto, Fichera, Maria, & Fisichella, Salvatore. (2000). Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: Influence of salts and temperature. *Dyes and Pigments*, 46, 129-137. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(00\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(00)00045-0)
- Alemdar A, Gungor Nurfer, & ., Erim F.Bedia. (2003). Effect of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate on the flow behavior of purified bentonite dispersion. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 22(2), 89-90. <https://doi.org/10.1023/a:1021836115359>

- Ali, Hazrat. (2010). Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1), 251-273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>
- Allen, S, Koumanova, B, & Keir, D. (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review).
- Alloway, Brian J. (1995). *Heavy metals in soils trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (B. J. Alloway, Ed.). Springer, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Amarah, Jamal Omar Mohamed. (2015). *Removal of Methylene Blue from Industrial Wastewater in Palestine Using Polysiloxane Surface Modified with Bipyrzolic Tripodal Receptor* University, Nablus, Palestine].
- Annadurai, G., Ling, L. Y., & Lee, J. F. (2008). Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J Hazard Mater*, 152(1), 337-346. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.002>
- Arbeloa, F. L., oacute, pez, Arbeloa, T., Martinez, V. Martinez, Prieto, J. Bafluelos, Arbeloa, I. L., oacute, & pez. (2005). Characterization of Surface Properties of Clay Particles in Aqueous Suspensions by Electronic Spectroscopy of Adsorbed Dyes. *Clay Science*, 12(Supplement1), 31-37. https://doi.org/10.11362/jcssjclayscience1960.12.Supplement1_31
- Arshad MC, Lowery B, & B, Grossman. (1996). *Physical tests for monitoring soil quality. In 'Methods for assessing soil quality* (Soil Science Society of America Special Publication No. 49 ed.). JW Doran, AJ Jones.
- Asha Embrandiri, Parveen Fatemeh Rupani , Loh Kar Woon , Mohd Hafiz Jamaludin , Mohd Azrul Naim , Jianzhong Sun , Weilan Shao , & Ismail, Suzy. (2019). Treatment of Dye Wastewater by Functionalization of Bentonite-Methylene Blue with Sodium Persulfate. *J. Environ. Treat. Tech.* , 7,(2), 229-233
- Assia, Chaib. (2006). *Etude de l'Elimination des ions de plomb par Adsorption sur le Phosphate naturel de Djbel El Onk (Tebessa)*. Université Badji Mokhtar Annaba].
- Bauer, Christophe, Jacques, Patrice, & Kalt, André. (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(1), 87-92. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00391-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00391-4)
- Belaid, Kumar, & Kacha, Smaïl. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(2), 131-144. <https://doi.org/10.7202/1006107ar>
- Benbayer, Chahinez. (2014). *Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés* (Publication Number 2014NICE4151) Université Nice Sophia Antipolis]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01142111>
- Bensalah, Hiba, Younssi, Saad Alami, Ouammou, Mohamed, Gurlo, Aleksander, & Bekheet, Maged F. (2020). Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies. *Journal of environmental chemical engineering*, 8(3), 103807. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807>
- Bentahar, Safae, Dbik, Abdellah, El Khomri, Mohammed, Nouredine, El Messaoudi, & Lacherai, Abdellah. (2018). Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. *Groundwater for Sustainable Development*, 6, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.02.002>
- Bentahar, Yassine. (2016). *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse* (Publication Number 2016AZUR4081) Université Côte d'Azur et Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc)]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01452518>

- Bernardet, Véronique. (2005). *Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI* [Université de Bourgogne]. Cnrs Univ-bourgogne. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00107051>
- Berner, Robert A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*, 51(2), 359-365. <https://doi.org/10.1306/212f7c7f-2b24-11d7-8648000102c1865d>
- Betianu, Camelia, Gavrilesco, Maria, & Bulgariu, Dumitru. (2011). Studies on Sorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Soil. *International Journal of Environmental Research*, 5, 177-188.
- Beyene, Hayelom Dargo. (2014). The potential of dyes removal from textile wastewater by using different treatment technology, a Review. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, 2, 347.
- Blake J.R., & Hartge K.H. (1986). *Bulk density*. In: *Methods of soil analysis, Part 1, Physical and mineralogical methods* (Klute A., ed.). Madison, WI, Second Edition, ed., Vol. pp. 363–76.).
- Bolan, N. S., Barrow, N. J., & Posner, A. M. (1985). Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides. *Journal of Soil Science*, 36(2), 187-197. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1985.tb00323.x>
- Bolotin, P. A., Baranovsky, S. F., & Evstigneev, M. P. (2006). Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(3), 693-697. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.08.005>
- Boulet, P., Greenwell, H. C., Stackhouse, S., & Coveney, P. V. (2006). Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 762(1), 33-48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.10.028>
- Boulingui, J.E., Nkoumbou, C., Njoya, D., Thomas, Fabien, & Yvon, Jacques. (2015). Characterization of clays from Mezafe and Mengono (Ne-Libreville, Gabon) for potential uses in fired products. *Applied Clay Science*, 115, 132-144. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.029>
- Bouras, Omar. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation.
- Brady, N., & Weil, Raymond. (1996). *The Nature and Properties of Soil*.
- Brewer, Roy. (1964). *Fabric and mineral analysis of soils* (First Edition. ed.). John Wiley & Sons,.
- Brunauer, Stephen, Emmett, P. H., & Teller, Edward. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Buss, D. (1992). Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. Von U. Schwertmann und R. M. Cornell. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1991. XIV, 137 S., geb. DM 118.00. @ ISBN 3 52W 2699Q 6/P 8957S 858 9. *Angewandte Chemie*, 104, 1569-1569.
- Caillère, Simonne, Hénin Stéphane, & Michel, Rautureau. (1982). *Minéralogie des argiles . 1. Structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures* (Masson ed.).
- Calvet, Raoul. (2003). *Le sol : Propriétés et fonctions. Tome 1, Constitution, structure, phénomènes aux interfaces* (France agricole ed.). Dunod.

- Carreira, J.A., & Lajtha, K. (1997). Factors affecting phosphate sorption along a Mediterranean, dolomitic soil and vegetation chronosequence. *European Journal of Soil Science*, 48(1), 139-149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1997.tb00193.x>
- Chaibakhsh, Naz, Ahmadi, Neda, & Zanjanchi, Mohammad Ali. (2016). Optimization of photocatalytic degradation of neutral red dye using TiO₂ nanocatalyst via Box-Behnken design. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 57(20), 9296-9306. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1030705>
- Chakraborty, Sagnik, Chowdhury, Shamik, & Das Saha, Papita. (2011). Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1533-1541. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058>
- Chapman, David Leonard. (1913). LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 25(148), 475-481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>
- Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W., & Woo, S. H. (2009). Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. *Bioresour Technol*, 100(17), 3862-3868. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.023>
- Chauvel, A. (1977). *Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées*
- Chen, Changlun, Li, Xueliang, Zhao, Donglin, Tan, Xiaoli, & Wang, Xiangke. (2007). Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1), 449-454. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.007>
- Chen, K. C., Wu, J. Y., Yang, W. B., & Hwang, S. C. (2003). Evaluation of effective diffusion coefficient and intrinsic kinetic parameters on azo dye biodegradation using PVA-immobilized cell beads. *Biotechnol Bioeng*, 83(7), 821-832. <https://doi.org/10.1002/bit.10730>
- Chen, Wei, Duan, Lin, & Zhu, Dongqiang. (2007). Adsorption of Polar and Nonpolar Organic Chemicals to Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8295-8300. <https://doi.org/10.1021/es071230h>
- Cheng, Jiaqi, Zhan, Conghua, Wu, Jiahui, Cui, Zhixiang, Si, Junhui, Wang, Qianting, Peng, Xiangfang, & Turng, Lih-Sheng. (2020). Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine. *ACS Omega*, 5(10), 5389-5400. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04425>
- Chiou, C. T., Peters, L. J., & Freed, V. H. (1979). A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 206(4420), 831-832. <https://doi.org/10.1126/science.206.4420.831>
- Chou, Kan-Sen, Tsai, Jyh-Ching, & Lo, Chieh-Tsung. (2001). The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash. *Bioresource technology*, 78(2), 217-219. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00116-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00116-4)
- Christie, R.M. (2007). *Environmental Aspects of Textile Dyeing* (E. Science, Ed.).
- Cione, Ana P. P., Neumann, Miguel G., & Gessner, Fergus. (1998). Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic Dyes with Clays: III. Mixed Dye Aggregates on SWy-1 and Laponite. *Journal of colloid and interface science*, 198(1), 106-112. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5268>
- Claire Chenu, & Bruand, Ary. (1997). *Constituants et Organisation du sol: Interface fragile* (INRA éditions ed.).

- Crini, Grégorio. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Cui, Dan, Guo, Yu-Qi, Lee, Hyung-Sool, Cheng, Hao-Yi, Liang, Bin, Kong, Fan-Ying, Wang, You-Zhao, Huang, Li-Ping, Xu, Mei-Ying, & Wang, Ai-Jie. (2014). Efficient azo dye removal in bioelectrochemical system and post-aerobic bioreactor: Optimization and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 243, 355-363. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.082>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1), 135-224. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Daddow, Richard L, & Warrington, Gordon. (1983). *Growth-limiting soil bulk densities as influenced by soil texture [1983]* Watershed Systems Development Group. United States: Watershed Systems Development Group, USDA Forest Service
- Daniel, Grunberger. (1995). *Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction* [doctorat, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc,].
- Daniels, W., & Haering, Kathryn. (2015). The Mid-Atlantic Nutrient Management Handbook Chapter 3. Concepts of Basic Soil Science. In.
- Davis, James A., & Leckie, James O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of colloid and interface science*, 67(1), 90-107. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90217-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90217-5)
- Dehghani, Mansooreh. (2014). Application of Electrocoagulation Process for Reactive Red 198 Dye Removal from the Aqueous Solution. *Iranian Journal of Health Sciences*, 2014; 2(2): 1-9, 1-9.
- Denise, Baize. (1988). *Méthodologie relative au choix, au prélèvement et à l'étude pédologique préalable des sites de l'Observatoire de la Qualité des Sols*. Paris, France: Ministère de l'Environnement
- DPEA. (2000). *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*.
- Drouineau, G (1942). *Dosage rapide du calcaire actif des sols* (Vol. 441-450.).
- Dubin, M. (1947). The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, 55, 327-329.
- Dubus, Michel. (2018). *X-ray diffraction applied to cultural heritage*. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:52007060
- Duchaufour, P (1995). *Pédologie, sol, végétation, environnement*. (quatrième édition ed., Vol. 308 pages).
- Duchaufour, Philippe. (1995). *L'évolution des sols. Essais sur la dynamique des profils* (P. Masson, Ed. 4^{ème} édition ed.).
- Dzombak, David A, & Luthy, Richard G. (1984). Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. *Soil Science*, 137(5), 292-308. https://journals.lww.com/soilsci/Fulltext/1984/05000/ESTIMATING_ADSORPTION_OF_POLYCYCLIC_AROMATIC.2.aspx
- Eid, Joanna. (2016). *Élaboration d'un éco-géo-matériau à base de terre crue*. [doctorat, Université du Havre].
- El-Shafey, El-Said Ibrahim, Al-Lawati, Haider, & Al-Sumri, Asmaa Soliman. (2012). Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *Journal of Environmental Sciences*, 24(9), 1579-1586. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60949-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60949-2)

- El Haddad, Mohammadine, Slimani, Rachid, Mamouni, Rachid, ElAntri, Saïd, & Lazar, Saïd. (2013). Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 14(1), 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.03.002>
- Errais, Emna. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques* <http://www.theses.fr/2011STRA6013/document>
- Eslinger, E., & Pevear, D. (1988). *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. <https://books.google.dz/books?id=5nu1AAAACAAJ>
- FAO. (2007). *Agriculture et rareté de l'eau: une approche programmatique pour l'efficacité de l'utilisation de l'eau et la productivité agricole*. Rome: COAG/2007/7
- Farmer, V. C., & Russell, J. D. (1967). Infrared Absorption Spectrometry in Clay Studies. *Clays and Clay Minerals*, 15(1), 121-142. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1967.0150112>
- Fatiha, Mahammedi, & Belkacem, Benguella. (2016). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using natural clay.
- Feret, Bruno. (1992). *Interactions dans les systemes montmorillonite/carboxymethylcellulose : applications aux fluides de forage*
- Fil, Baybars, Özmetin, Cengiz, & Korkmaz, Mustafa. (2012). Cationic Dye (Methylene Blue) Removal from Aqueous Solution by Montmorillonite. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33, 3184-3190. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3184>
- Fonte, Steven Vanek et Steven. (2020). *Manuel d'évaluation de la santé des sols Projet transversal sur les sols Communauté de pratique d'Afrique de l'Ouest*. Fondation McKnight Version 6.4,
- Foroughi-Dahr, Mohammad, Abolghasemi, Hossein, Esmaili, Mohammad, Shojamoradi, Alireza, & Fatoorehchi, Hooman. (2015). Adsorption Characteristics of Congo Red from Aqueous Solution onto Tea Waste. *Chemical Engineering Communications*, 202(2), 181-193. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.836633>
- Frossard E, Fardeau J. C, & M, Ognalaga. (1991). Available soil phosphate: influence, at a regional level, of soil properties, land use and agricultural practices. *J. of Soil Sci.*
- Fukue, M., Minato, T., Horibe, H., & Taya, N. (1999). The micro-structures of clay given by resistivity measurements. *Engineering Geology*, 54(1), 43-53. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(99\)00060-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-7952(99)00060-5)
- Furusawa, Takehiko, & Smith, J. M. (1974). Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption studies. *AICHE Journal*, 20(1), 88-93. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690200111>
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., & Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *J Hazard Mater*, 140(1-2), 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.056>
- Gatineau, Lucien. (1964). Structure réelle de la muscovite. Répartition des substitutions isomorphes *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, 87, 3, 1964.
- George, Tchobanoglous, & Frank, Kreith. (2002). *Handbook of Solid Waste Management, Second Edition* (2nd ed. ed.). McGraw-Hill Education. <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071356237>
- Georges, Pedro. (1965). *La classification des minéraux argileux (Phyllosilicates). Étude historique et considérations critiques* (M. Colette, Ed.).
- Ghosh, Dipa, & Bhattacharyya, Krishna G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295-300. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3)

- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theor. J. Colloid Interf. Sci. 47, 755–765.
- Goldberg, Sabine. (2002). Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 413-421. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj2002.4130>
- Gong, Renmin, Li, Mei, Yang, Chao, Sun, Yingzhi, & Chen, Jian. (2005). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1), 247-250. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.01.029>
- Gouy, M. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, 9, 457 - 468. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>
- Grahame, David C. (1947). The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 41(3), 441-501. <https://doi.org/10.1021/cr60130a002>
- Guiza, Sami, Bagane, Mohamed, Al-sudani, A. R., & Ben Amor, Hédi. (2004). Adsorption of Basic Dyes onto Natural Clay. *Adsorption Science & Technology*, 22, 245-255. <https://doi.org/10.1260/0263617041503462>
- Gupta, Vinod, Mittal, Alok, & Gajbe, Vibha. (2005). Adsorption and Desorption Studies of a Water Soluble Dye, Quinoline Yellow, Using Waste Materials. *Journal of colloid and interface science*, 284, 89-98. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.055>
- H. M. F. Freundlich. (1906). "Over the Adsorption in Solution," *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, Andreas, & Vermeulen, Theodore. (1966). Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212-223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>
- Hamoda, Mohamed F. (2004). Water strategies and potential of water reuse in the south Mediterranean countries. *Desalination*, 165, 31-41. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.004>
- Henin S, Monnier G, & R, Gras. (1969). *Le profil cultural*. (2e édition. ed.).
- Hillel, Daniel. (1998). *Environmental Soil Physics: Fundamentals, Applications, and Environmental Considerations*. ACADEMIC PRESS.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Horcajada, Patricia, Serre, Christian, Maurin, Guillaume, Ramsahye, Naseem A., Balas, Francisco, Vallet-Regí, María, Sebban, Muriel, Taulelle, Francis, & Férey, Gérard. (2008). Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery. *Journal of the American Chemical Society*, 130(21), 6774-6780. <https://doi.org/10.1021/ja710973k>
- Hu, Yaoqiang, Guo, Tan, Ye, Xiushen, Li, Quan, Guo, Min, Liu, Haining, & Wu, Zhijian. (2013). Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. *Chemical Engineering Journal*, 228, 392-397. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.116>
- Hunger, Klaus. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications* (J. W. Sons, Ed.).
- Ibrahim, Ahmed, El Fawal, Gomaa Farouk, & Akl, Magda A. (2019). Methylene Blue and Crystal Violet Dyes Removal (As A Binary System) from Aqueous Solution Using

- Local Soil Clay: Kinetics Study and Equilibrium Isotherms. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62(3), 541-554. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2018.4113.1360>
- İnci, İsmail, Bayazit, Şahika Sena, & Uslu, Hasan. (2011). Investigation of Adsorption Equilibrium and Kinetics of Propionic Acid and Glyoxylic Acid from Aqueous Solution by Alumina. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(8), 3301-3308. <https://doi.org/10.1021/je2000765>
- Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A., & Liu, H. (2010). Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *J Hazard Mater*, 181(1-3), 1039-1050. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.119>
- Jacqueline, Patin. (1963). *Techniques de laboratoire : F. Verger, Les techniques d'analyse granulométrique*. (Vol. tome 34, fascicule 4, pp. 395-396.).
- Jasmund, K., & Lagaly, Gerhard. (1993). *Tonminerale und Tone : Struktur, Eigenschaften, Anwendungen, und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Steinkopff.
- Ji, Junfeng, Ge, Yun, Balsam, William, Damuth, John E., & Chen, Jun. (2009). Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. *Marine Geology*, 258(1), 60-68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.margeo.2008.11.007>
- Joyner, Leslie G., Barrett, Elliott P., & Skold, Ronald. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods. *Journal of the American Chemical Society*, 73(7), 3155-3158. <https://doi.org/10.1021/ja01151a046>
- K, Ivanov. (1996). Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper. *Papier-Zeitschrift fur die Erzeugung von Holzstoff Zellstoff Papier und Pappe*, 50(7), 456-459.
- Kai Yin Chong, Chin Hua Chia, Sarani Zakaria, & Sajab, Mohd Shaiful. (2014). Vaterite calcium carbonate for the adsorption of Congo red from aqueous solutions. *Journal of environmental chemical engineering*, 2 (4), 2156 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.017>
- Kalebaila, Kennedy, Maseka, Kenneth, & Mbulo, Misheck. (2018). Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals. *Open Journal of Applied Sciences*, 08, 355-369. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2018.88027>
- Karim, Asmaa, Mounir, Badia, Hachkar, Mohsine, Bakasse, Mina, & Yaacoubi, Abdelghani. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 23(4), 375-388. <https://doi.org/https://doi.org/10.7202/045099ar>
- Kimmins, J.P. (1997). *Forest Ecology: A Foundation for Sustainable Management*. Prentice Hall. <https://books.google.dz/books?id=abEsAQAAAMAAJ>
- Kitagawa, Susumu, Kitaura, Ryo, & Noro, Shin-ichiro. (2004). Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
- Kooh, Muhammad Raziq Rahimi, Dahri, Muhammad Khairud, & Lim, Linda B. L. (2016). The removal of rhodamine B dye from aqueous solution using Casuarina equisetifolia needles as adsorbent. *Cogent Environmental Science*, 2(1), 1140553. <https://doi.org/10.1080/23311843.2016.1140553>
- Kuang, Yu, Zhang, Xiaoping, & Zhou, Shaoqi. (2020). Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification. *Water*, 12(2), 587. <https://www.mdpi.com/2073-4441/12/2/587>

- Lagaly, G., & Ziesmer, S. (2003). Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 105-128. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00064-7)
- Lagergren, S.K (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Lahbib, Tamrabet. (2011). *Contribution à l'étude de la valorisation des eaux usées en maraîchage* Université Hadj Lakhdar – Batna (Algérie).
- Langmuir, Irving. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Langmuir, Irving. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larbi, F. (2008). *Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles* Université d'Oran ES-SENIA].
- « Largile et Lamotte » *Guide du sol*. (2009). france: Lucie Pasquier
- Lazaridis, N. K., & Asouhidou, D. D. (2003). Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO(3) hydrotalcite. *Water Res*, 37(12), 2875-2882. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(03\)00119-2](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(03)00119-2)
- Lellis, Bruno, Fávaro-Polonio, Cíntia Zani, Pamphile, João Alencar, & Polonio, Julio Cesar. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Lian, L., Guo, L., & Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J Hazard Mater*, 161(1), 126-131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.063>
- Liu, Shaogang, Ding, Yuqiu, Li, Pengfei, Diao, Kaisheng, Tan, Xuecai, Lei, Fuhou, Zhan, Yanhui, Li, Qiangming, Huang, Bin, & Huang, Zaiyin. (2014). Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide. *Chemical Engineering Journal*, 248, 135-144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.026>
- Liu, Wenjie, Yao, Chao, Wang, Maohua, Ji, Junling, Ying, Lin, & Fu, Chengyi. (2013). Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(3), 655-662. <https://doi.org/10.1002/ep.11680>
- Low, P. F., Mitchell, J., Sposito, G., Olphen, H., Gu ven, N., & Pollastro, R. M. (1992). Clay-Water Interface and Its Rheological Implications.
- Lowenstern, Jacob B., & Pitcher, Bradley W. (2013). Analysis of H₂O in silicate glass using attenuated total reflectance (ATR) micro-FTIR spectroscopy. *American Mineralogist*, 98(10), 1660-1668. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4466>
- Luckham, Paul F., & Rossi, Sylvia. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1), 43-92. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6)
- Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., & Liu, J. (2010). Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Res*, 44(5), 1489-1497. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.042>
- M, El Madani. (2004). *Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron* Mohamed V- Agdal Rabat].
- Madrakian, Tayyeb, Afkhami, Abbas, & Ahmadi, Mazaher. (2012). Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste

- and removal of them from wastewater samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 102-109. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.025>
- Maertens, C. (1964). *La résistance mécanique des sols à la pénétration : ses facteurs et son influence sur l'enracinement* (Vol. 1~5 : 539-554).
- Mahmoodi, Niyaz Mohammad, Salehi, Raziye, Arami, Mokhtar, & Bahrami, Hajir. (2011). Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. *Desalination*, 267(1), 64-72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.007>
- Malinauskiene, Laura, Zimerson, Erik, Bruze, Magnus, Ryberg, Kristina, & Isaksson, Marlène. (2012). Are allergenic disperse dyes used for dyeing textiles? *Contact Dermatitis*, 67(3), 141-148. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.2012.02129.x>
- Mall, I. D., Srivastava, V., Agarwal, N., & Mishra, I. M. (2005). Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264, 17-28.
- Mall, Indra D., Srivastava, Vimal C., & Agarwal, Nitin K. (2006). Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, 69(3), 210-223. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>
- Mane, Venkat, & Babu, P. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.013>
- Mathieu Clément, & Françoise, Pieltain. (2003). *Analyse chimique des sols*
- Maurya, N. S., Mittal, A., Cornel, P., & Rother, E. (2006). Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresource technology*, 97(3), 512-521.
- McKendry, Peter. (2019). *SOIL CLASSIFICATION_CWEM Postgraduate Diploma 2012*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20480.58883>
- Mishra, G., & Tripathy, Manisha. (1993). A Critical Review of the Treatments for Decolourization of Textile Effluent. *Colourage*, 40, 35-38.
- Mohamad Amran, MohdSalleh Dalia, Khalid Mahmoud, Wan Azlina, & AzniIdris., Wan AbdulKarim. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Journal of Desalination*, 280(1-3), 1-13. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
- Mohammed, Fadhil Muhi. (2011). *Modelling and Design of Water Treatment Processes Using Adsorption and Electrochemical Regeneration* [University of Manchester]. Manchester, UK.
- Morel, Robert. (1996). *Les sols cultivés* (L. T. E. Doc, Ed. 2ème édition ed.).
- Mortland, M. M., Shaobai, Sun, & Boyd, S. (1986). Clay-Organic Complexes as Adsorbents for Phenol and Chlorophenols. *Clays and Clay Minerals*, 34, 581-585.
- Mouzdahir, Y., Elmchaouri, Abdellah, Mahboub, R., Gil, Antonio, & Korili, S. (2010). Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination*, 250, 335-338. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.052>
- Mundada, Priya, Brighu, Urmila, & Gupta, Akhilendra. (2017). Removal of methylene blue on soil: An alternative to clay. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 58, 267-273. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.0215>
- Murali, R., Murthy, C., & Sengupta, R. (2014). Adsorption studies of toxic metals and dyes on soil colloids and their transport in natural porous media. *International Journal of*

- Environmental Science and Technology*, 12. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0718-5>
- Naib, Naima. (2006). *Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, par les plans d'expérience* Université M'hamed Bougara Boumerdes].
- Namasivayam, C., & Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. *Dyes and Pigments*, 54, 47-58. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00025-6)
- Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3), 583-590. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>
- Nekouei, Farzin, Nekouei, Shahram, Tyagi, Inderjeet, & Gupta, Vinod. (2015). Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 201. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.027>
- Nhatasha, Sharifah, & Jaafar, Syed. (2006). Adsorption study - dye removal using clay.
- Niyaz Mohammad Mahmoodi, Shooka Khorramfar, Khorramfar, Shooka, & Najafi, Farhood. (2011). Amine-functionalized silica nanoparticle: Preparation, characterization and anionic dye removal ability. *Desalination* 279(1):61-68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.059>
- Noorimotlagh, Z., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, A. R., Shahriyar, S., & Nourmoradi, H. (2014). Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1783-1791. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.02.017>
- Nortcliff, Stephen, Hulpke, Herwig, Bannick, Claus G, Terytze, Konstantin, Knoop, Gerhard, Bredemeier, Michael, & Schulte-Bisping, Hubert. (2011). Soil, 1. Definition, Function, and Utilization of Soil. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/14356007.b07_613.pub3
- Noureddine, El Messaoudi, El Khomri, Mohammed, Bentahar, Safae, Dbik, Abdellah, Lacherai, Abdellah, & Bakiz, Bahcine. (2016). Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and mathematical modeling. *Journal of environmental chemical engineering*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.027>
- Nyle C. Brady, Ray R. Weil, & Raymond R. Weil. (2008). *The nature and properties of soils* (Pearson, Ed. 14th ed ed.). Upper Saddle River, N.J. : Pearson Prentice Hall, c2008. <https://doi.org/https://lib.ugent.be/catalog/rug01:001813846>
- Oladoja, N., Aboluwoye, C. O., & Oladimeji, Y. B. (2008). Kinetics and isotherm studies on Methylene Blue adsorption onto ground palm kernel coat. *Env. Sci*, 32, 303-312.
- Ozcan, A., Oncü, E. M., & Ozcan, A. S. (2006). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. *J Hazard Mater*, 129(1-3), 244-252. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.037>
- Ozcan, A. S., Erdem, B., & Ozcan, A. (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J Colloid Interface Sci*, 280(1), 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.035>
- Pansuk, Chayada, & Vinitnantharat, Soydoa. (2011). A Comparative Study of the Adsorption of Acid Brown 75 and Direct Yellow 162 onto Unmodified and Surfactant Modified Granule Developed from Coal Fly Ash. *IPCBE*, 6.
- Paşka, O., Ianoş, R., Păcurariu, C., & Brădeanu, A. (2014). Magnetic nanopowder as effective adsorbent for the removal of Congo Red from aqueous solution. *Water Sci Technol*, 69(6), 1234-1240. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.827>

- Passerel M, 1987 : . . (1987). *Analyse X en dispersion d'énergie. Microscopie à balayage*.
- Pathania, Deepak, Sharma, Arush, & Siddiqi, Zia-Mahmood. (2016). Removal of congo red dye from aqueous system using Phoenix dactylifera seeds. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 359-367. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.020>
- Pieltain, Clément Mathieu et Françoise. (2003). *Analyse chimique des sols. Méthodes choisies*.
- Pluart, Loïc, Duchet, Jannick, Sautereau, H., Halley, Peter, & Gerard, Jean-François. (2004). Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Applied Clay Science*, 25, 207-219. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.11.004>
- Purkait, M. K., DasGupta, S., & De, S. (2005). Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *J Environ Manage*, 76(2), 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.01.012>
- Purkait, M. K., Maiti, A., DasGupta, S., & De, S. (2007). Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *J Hazard Mater*, 145(1-2), 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.021>
- Qadir, M., Sharma, B. R., Bruggeman, A., Choukr-Allah, R., & Karajeh, F. (2007). Non-conventional water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *Agricultural Water Management*, 87(1), 2-22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.agwat.2006.03.018>
- Raval, Nirav P., Shah, Prapti U., Ladha, Divya G., Wadhwani, Poonam M., & Shah, Nisha K. (2016). Comparative study of chitin and chitosan beads for the adsorption of hazardous anionic azo dye Congo Red from wastewater. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 57(20), 9247-9262. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1027959>
- Rémy Fulcrand. (2009). *Etude et développement d'une plateforme microfluidique dédiée à des applications biologiques Intégration d'un actionneur magnétique sur substrat souple*. [Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier Toulouse III U.F.R PCA].
- Rhoades, J. D., Raats, P. A. C., & Prather, R. J. (1976). Effects of Liquid-phase Electrical Conductivity, Water Content, and Surface Conductivity on Bulk Soil Electrical Conductivity. *Soil Science Society of America Journal*, 40(5), 651-655. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000050017x>
- S. Alongo, & F. Kambele. (2013). *Évolution de la densité apparente et du rapport c/n du sol sous les variétés exotiques et locale de manioc dans les conditions naturelles de Kisangani (R.D.Congo)*. (Vol. Volume 1, pp. 197-214,).
- Sadaf, Sana, & Bhatti, Haq Nawaz. (2014). Equilibrium modeling for adsorptive removal of Indosol Black NF dye by low-cost agro-industrial waste: batch and continuous study. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 52(22-24), 4492-4507. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.801797>
- Sahu, R. (2015). Removal of Congo Red Dye from Water Using Orange Peel as an Adsorbent.
- Saidi, F.Z. (2013). *Élimination du bleu deméthylène par des procédés d'oxydation avancée*, Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen].
- Salim, Bekouche. (2003). *Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO2* Université Mentouri Constantine].
- Samadi, Abbas, & Gilkes, R. (1998). Forms of phosphorus in virgin and fertilised calcareous soils of Western Australia. *Australian Journal of Soil Research - AUST J SOIL RES*, 36. <https://doi.org/10.1071/S97060>
- Sanchez-Martin, M.J, & Sanchez-Camazano, M. (1988). *Influence of Organic Matter & Clay Fraction in Pesticide Adsorption by Soil. Importance of Pesticide Structure*. In : *Methodological Aspects of the Study of Pesticide Behaviour in Soil*.
- Sangiumsak, N., & Punrattanasin, P. (2014). Adsorption behavior of heavy metals on various soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23.

- Sarma, Gautam Kumar, SenGupta, Susmita, & Bhattacharyya, Krishna G. (2011). Methylene Blue Adsorption on Natural and Modified Clays. *Separation Science and Technology*, 46(10), 1602-1614. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.565012>
- Schlesinger, William H., & Andrews, Jeffrey A. (2000). Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry*, 48(1), 7-20. <https://doi.org/10.1023/A:1006247623877>
- Schoonover, Jon E., & Crim, Jackie F. (2015). An Introduction to Soil Concepts and the Role of Soils in Watershed Management. *Journal of Contemporary Water Research & Education*, 154(1), 21-47. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1936-704X.2015.03186.x>
- Schulze, Darrell G. (2002). Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X.: Alain Bouchet, Alain Meunier and Paul Sardini. Bullétin Centre Recherches Elf Exploration Production Mémoire 23, 136 pp., 126 figures, 30 tables, 2000. [ISBN 2-901 026-50-8]. Price \$29 including surface-rate shipping and handling (+\$10 by airmail, or +\$5 by priority mail (available from the Clay Minerals Society office)). *Clays and Clay Minerals*, 50(2), 294-295.
- Scott, C. A., Faruqui, N. I., & Raschid-Sally, L. (2004). *Wastewater use in irrigated agriculture: confronting the livelihood and environmental realities*. CABI Publishing. <https://doi.org/10.1079/9780851998237.0000>
- segun esan, Olaseni, Akeremale, Olaniran, & Olumuyiwa, Aboluwoye. (2019). Olaseni Segun Esan, Akeremale Olaniran Kolawole, Aboluwoye Christopher Olumuyiwa. The Removal of Single and Binary Basic Dyes from Synthetic Wastewater Using Bentonite Clay Adsorbent. 5, 16-28.
- Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., & Sivanesan, S. (2010). Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261(1), 52-60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032>
- Sham, Alison Y. W., & Notley, Shannon M. (2018). Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(1), 495-504. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.028>
- Shayesteh, Hadi, Rahbar-Kelishami, Ahmad, & Norouzbeigi, Reza. (2016a). Evaluation of natural and cationic surfactant modified pumice for congo red removal in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 1-11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.053>
- Shayesteh, Hadi, Rahbar-Kelishami, Ahmad, & Norouzbeigi, Reza. (2016b). Evaluation of natural and cationic surfactant modified pumice for congo red removal in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 221. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.053>
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201-2218. <https://doi.org/doi:10.1351/pac198254112201>
- Smaranda Bețianu, Camelia, Cozma, Petronela, Roșca, Mihaela, Comăniță Ungureanu, Elena-Diana, Mămăligă, Ioan, & Gavrilăscu, Maria. (2020). Sorption of Organic Pollutants onto Soils: Surface Diffusion Mechanism of Congo Red Azo Dye. *Processes*, 8(12), 1639. <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/12/1639>
- Smaranda, C., Bulgariu, D., & Gavrilăscu, M. (2009). An investigation of the sorption of Acid Orange 7 from aqueous solution onto soil. *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, 1391-1402.
- Soltner, Dominique. (2017). *Les bases de la production végétale – Tome 1: Le sol et son amélioration* (Soltner., Ed. 27ème édition ed.).

- Soltner., Dominique. (2017). *Les Bases de la Production Végétale .Tome 1 - Le Sol et son Amélioration* (S. e. T. Agricoles, Ed. 25ème édition ed.).
- Spólnik, Paweł, Stopa, Barbara, Piekarska, Barbara, Jagusiak, Anna, Konieczny, Leszek, Rybarska, Janina, Król, Marcin, Roterman, Irena, Urbanowicz, Barbara, & Zięba-Palus, Janina. (2007). Research Article: The Use of Rigid, Fibrillar Congo Red Nanostructures for Scaffolding Protein Assemblies and Inducing the Formation of Amyloid-like Arrangement of Molecules. *Chemical Biology & Drug Design*, 70(6), 491-501. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1747-0285.2007.00589.x>
- Sposito Garrison. (1989). surface reactions in natural aqueous colloidal systems, . *chimia*, vol 43, ,pp. 169-176.
- Stadler, Markus, & Schindler, Paul W. (1993). The Effect of Dissolved Ligands upon the Sorption of Cu(II) by Ca-Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 41(6), 680-692. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410606>
- Stern, Otto. (1924). Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 30(21-22), 508-516. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>
- Tabular Information. (2008). In *Glossary of Soil Science Terms 2008* (pp. 76-80). <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/2008.glossarysoilscienceterms.app1>
- Tan, I. A. W., Hameed, B. H., & Ahmad, A. L. (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 127(1), 111-119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.010>
- Temkin, M.I., and Pyzhev, V. . (1940.). Kinetic of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst, . *Acta Phy. Chem, URSS* , , 12, 327-356.
- Tertre, Emmanuel. (2005). *Adsorption de Cs+, Ni2+ et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'a 150°C : Etude experimentale et modelisation* Université Paul Sabatier - Toulouse III]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00116839>
- Tombácz, Etelka, Libor, Zsuzsanna, Illés, Erzsébet, Majzik, Andrea, & Klumpp, Erwin. (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 35, 257-267. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2003.11.002>
- Tombesi, Luciano, & Calé, Maria Teresa. (1962). Studies on the determination of available phosphorus in soils. *Plant and Soil*, 17(2), 137-154. <https://doi.org/10.1007/BF01376221>
- Tonkin, J. W., Balistriero, L. S., & Murray, J. W. (2004). Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry*, 19(1), 29-53. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00115-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00115-X)
- Toor, Manjot. (2011). Enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal: physiochemical modification and characterization.
- Toor, Manjot, & Jin, Bo. (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, 79-88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.089>
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res*, 120, 88-116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Tsai, W. T., Hsu, H. C., Su, T. Y., Lin, K. Y., Lin, C. M., & Dai, T. H. (2007). The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *J Hazard Mater*, 147(3), 1056-1062. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.141>
- Van Proosdij E.M. T, & J., Reddy K. (1997). Immobilization of contaminants with in situ calcite precipitation : a preliminary evaluation. In *Contaminated Soils. 3rd International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements.*,

- Vijayakumar, Govindasamy, Dharmendirakumar, Mahendradas, Renganathan, Sahadevan, Sivanesan, Subramania, Baskar, Gurunathan, & Elango, Kuppanagounder P. (2009). Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Perlite. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 37(4-5), 355-364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/clen.200800228>
- Vimonses, Vipasiri, Lei, Shaomin, Jin, Bo, Chow, Chris, & Saint, Christopher. (2009). Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *Applied Clay Science*, 43, 465-472. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.008>
- Vimonses, Vipasiri, Lei, Shaomin, Jin, Bo, Chow, Chris W. K., & Saint, Chris. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148(2), 354-364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.009>
- Walkley, A. and 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, 29-38. <https://doi.org/doi.org/10.1097/00010694-193401000-00003>
- Williamson, G., & Hall, W. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.*, 1, 23.
- Wilson , Thomas M. (1907). On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *Journal of Experimental Medicine*, 9(6), 645-644. <https://doi.org/10.1084/jem.9.6.645>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2005). Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *J Colloid Interface Sci*, 283(1), 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.037>
- Wu, Feng-Chin, Tseng, Ru-Ling, & Juang, Ruey-Shin. (2005). Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of colloid and interface science*, 283(1), 49-56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.037>
- Yadolah Dodge , & Rousson, Valentin. (2004). *Analyse de régression appliquée* (Dunod, Ed. 2ème édition ed.).
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 209, 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- Yang, X., & Al-Duri, B. (2005). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J Colloid Interface Sci*, 287(1), 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.093>
- Yoro, G (1983). *Contribution à l'étude des caractérisations de la structure. Identification et évolution des paramètres structuraux de deux types de sols du Nord-Ouest de la Côte d'Ivoire. Incidences agronomiques*. Université d'Abidjan].
- Zaidman, M. D., Middleton, R. T., West, L. J., & Binley, A. M. (1999). Geophysical investigation of unsaturated zone transport in the Chalk in Yorkshire. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 32(2), 185-198. <https://doi.org/10.1144/gsl.Qjeg.1999.032.P2.08>
- Zaker, Yeakub, Hossain, Mohammad, & Islam, Tajmeri. (2013). Effect of Various Factors on the Adsorption of Methylene Blue on Silt Fractionated from Bijoypur Soil, Bangladesh. *Int. Res. J. Environment Sci.*, 2, 1-7.
- Zhou, Q., Xie, C., Gong, W., Xu, N., & Zhou, W. (2011). Comments on the method of using maximum absorption wavelength to calculate Congo Red solution concentration published in J. Hazard. Mater. *J Hazard Mater*, 198, 381-382. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.015>

Zhou, Zhihong, & Gunter, William D. (1992). The Nature of the Surface Charge of Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 40(3), 365-368.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400320>