



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID –TLEMCEM

Faculté des sciences de la nature et de la vie et science de la terre

Département d'écologie et environnement

Mémoire de Master en toxicologie industrielle et environnementale

Option : Toxicologie industrielle et environnementale

***Contribution à l'étude de la biosorption des colorants
par les matériaux naturels. Impact sur la santé***

Présentée par

MELLE MALKI Meriem

Soutenu à Tlemcen le 30 juin 2025 devant le jury composé de:

Mme BENKHALED Amal	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme SEKKAL Amina Rim	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme HEDDI Djawhar	MCB	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme CHOUKCHOU BRAHAM Esma	Professeure	Université de Tlemcen	Co-Encadrante

Remerciements

*Ce travail de Master a été mené au sein du **Laboratoire Toxicomed** de l'Université **Abou Bakr Belkaid** de Tlemcen.*

*Je commence par remercier chaleureusement **Dieu Tout-Puissant** pour le succès et la force qu'il m'a donnés pour achever ce travail.*

*Un grand merci à **Madame BENKHALED Amal** (directrice du laboratoire TOXICOMED) pour sa confiance en m'ouvrant les portes de son laboratoire.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à mon encadrante, **Madame HEDDI Djawhar**, Maître de conférences B à l'Université de Tlemcen. Merci de m'avoir accueillie dans son équipe, de m'avoir guidée en recherche, pour ses précieux conseils et son inestimable bonne humeur.*

*J'exprime ma profonde gratitude à **Madame CHOUKCHOU BRAHAM Esma**, ma co-encadrante et Professeure à l'Université de Tlemcen, pour son soutien constant, ses conseils avisés, sa disponibilité et sa patience tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*Enfin, je remercie également les ingénieur de laboratoires, **Monsieur TALEB Zoheir**, pour sa disponibilité et son aide précieuse durant toute cette période.*

*Je remercie vivement les membres du jury, **Madame BENKHALED Amal**, Professeure à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider ce jury, et **Madame SEKKAL Amina Rim**, Maître de conférences B à l'Université de Tlemcen, d'avoir voulu évaluer mon travail.*

J'adresse également mes remerciements et ma gratitude à tous ceux qui m'ont aidée à réaliser ce travail.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce mémoire à :

Ma très **chère Mère et à mon cher Père**, en témoignage et en gratitude de leur dévouement, de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leurs sacrifices illimités, leurs réconforts moraux, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, et mon instruction.

A **ma famille** : Ma sœur, mes chers frères et ma chère grand-mère (yemma), elle qui souhaitait tant me voir en ce lieu d'honneur, mais le destin en a décidé autrement. Que Dieu te fasse miséricorde et t'accueille en son vaste paradis, ton souvenir précieux restera une lumière éternelle éclairant mon chemin et mon cœur.

À mes sœurs « **El khansawat's** », en ce monde et dans l'au-delà, vous qui avez embelli ma vie par votre présence, et avez été mon soutien indéfectible à chaque étape.

À mes **chères colocataires de la cité universitaire**, elles ont partagé avec moi des jours inoubliables et des souvenirs gravés à jamais dans mon cœur.

Et au "**Musalla Khadija Bint Khuwaylid**", ce lieu sacré qui fut un véritable tournant dans ma vie, une lumière qui a éclairé mon chemin et m'a guidée vers le bien.

À l'association culturelle "**Choumou Tlemcen**", vous qui avez allumé la flamme de la conscience et du savoir, et œuvré sans relâche pour l'illumination des esprits.

À mes **frères et sœurs résilients en Palestine et à Gaza**, vous qui écrivez les plus belles épopées de patience et de dignité face à la faim et au blocus.

À **la Résistance vaillante**, phare de fierté et de dignité, une épine dans la gorge des oppresseurs.

Aux **martyrs vertueux**, étoiles brillantes dans le ciel de la générosité, vous qui avez arrosé de votre sang pour la terre d'Al-Aqsa pour que la victoire fleurisse et la dignité s'épanouisse.

Aux **femmes de Gaza**, vous qui incarnez la force, la résilience et la détermination, bâtisseuses des générations et tisseuses d'espoir.

Au livre "**Al-Faris**" (Que Dieu lui fasse miséricorde et l'accepte en martyr) : Plus qu'un simple recueil de pages et de mots, il fut une vie à vivre. Il a été pour moi un fidèle compagnon de route, et une formidable source d'inspiration qui a éclairé mon chemin de la connaissance durant cette période précieuse de recherche et d'étude.

Et à **Qusay Asim Al-Usaili**, mes prières les plus sincères et ma profonde estime vous accompagnent.

A tous ceux qui tiennent une place dans mon cœur, avec lesquels je partage les mots tendresse, amour et amitié.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I- La pollution	4
1- Définition.....	4
2- Pollution de l'eau	4
3- La pollution naturelle	5
4- La pollution industrielle	5
5- L'impact de la pollution de l'eau sur les écosystèmes et la santé humaine	5
II- Les colorants	6
1- Définition	6
2- Utilisation et application	6
3- Classification des colorants	7
4- Les colorants textiles	8
III- L'argile	11
1- définition et propriétés	11
2- Structure cristalline des argiles.....	11
3- Domaines d'études	12
4- Argiles et environnement	13
5- Classification des minéraux argileux	13
VI- Adsorption	14
1- Définition	14
2- Les types d'adsorption	14
3-Mécanismes d'adsorption	15
4- Pourcentage d'adsorption	15

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Introduction	17
I-Techniques utilisées.....	17
1- Spectrophotométrie UV-visible	17
2- Centrifugeuse	18
3-La spectrométrie d'absorption infra-rouge	19
II. Les matériaux utilisés	19
1- Les adsorbants	19
2-L'adsorbat.....	22
3- Préparation des solutions	25
4- Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale λ_{max}	26
5- Traçage de courbe d'étalonnage	28
6- Le protocole d'adsorption des colorants par les argiles.....	30

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Inroduction.....	33
I-Characterisation des adsorbants par analyse Infra-rouge	33
II- Cinétique d'adsorption et affinité colorants/argiles	35
III. Analyse comparative et mécanistique	39
IV. Hypothèse sur les mécanismes d'interaction	40
V. Comparaison globale de l'efficacité d'adsorption des cinq colorants par les trois argiles naturelles	40
VI. Recommandations applicatives	43
CONCLUSION GENERALE.....	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	46

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Classification des colorants	7
Tableau I.2 : Les dangers potentiels liés aux rejets de l'industrie textile	8
Tableau I.3 : Toxicités des colorants.....	10
Tableau I. 4 : Les principales utilisations de l'argile	12

Chapitre II

Tableau II.1 : Les structures chimiques des colorants basiques	24
Tableau II.2 : La longueur d'onde d'adsorption maximale λ max des cinq colorants	26

Chapitre III

Tableau III.1 : Résultats d'adsorption des colorants par les argiles	42
--	----

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Eau usées industrielle en Algérie	5
--	---

Chapitre II

Figure II. 1 : Spectrophotométrie UV-visible	18
Figure II. 2 : Centrifugeuse	19
Figure II.3: La bentonite	20
Figure II.4 : La structure de la bentonite	20
Figure II.5: La sépiolite	21
Figure II.6 : La structure de la sépiolite	21
Figure II.7: La zéolithe	22
Figure II.8: Structure de zéolite	22
Figure II.9 : Les colorants basiques ou cationiques	23
Figure II.10: La poudre de colorant vert de cuve	24
Figure II.11 : La structure chimique de colorant vert de cuve	25
Figure II.12: La poudre de colorant yellow brown	25
Figure II.13 : Les courbes de détermination de λ_{max} des cinq colorants	27
Figure II.14 : Les courbes d'étalonnage des colorants	29
Figure II. 15 : Les appareils utilisés	31

Chapitre III

Figure III.1 : Les spectres Infrarouge des trois argiles utilisées	34
Figure III.2 : Pourcentages d'adsorption de vert de cuve par les trois argiles	35
Figure III.3 : Pourcentages d'adsorption de yellow brown par les trois argiles	36
Figure III.4 : Pourcentages d'adsorption de jaune basique par les trois argiles	37
Figure III.5 : Pourcentages d'adsorption de rouge basique par les trois argiles	38
Figure III.6 : Pourcentages d'adsorption de bleu basique par les trois argiles	39
Figure III.7 : pourcentages d'adsorption des cinq colorants par chaque argile	41

Liste des abréviations et symboles

UV : Spectrophotométrie UltraViolet/Visible

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

λ : Longueur d'onde (nm)

ε : Coefficient d'extinction molaire

T : Transmittance (%)

IR : Infrarouge

Introduction générale

L'eau est une ressource essentielle à la vie et au développement des sociétés. Toutefois, les activités humaines, notamment industrielles, altèrent sa qualité par le rejet de polluants variés, dont les colorants synthétiques. Ces composés, utilisés en grande quantité dans l'industrie textile, sont parmi les plus préoccupants en raison de leur forte stabilité chimique, leur faible biodégradabilité et leur impact toxique sur les écosystèmes aquatiques [1].

La wilaya de Tlemcen abrite plusieurs unités textiles industrielles (Tlemcen, Nédroma, Seb-dou), dont les rejets aqueux fortement colorés contribuent significativement à la pollution des ressources en eau. Ces effluents, souvent non traités ou insuffisamment épurés, présentent une charge organique élevée, et les procédés classiques tels que la coagulation-floculation, l'oxydation chimique ou la sédimentation s'avèrent coûteux, peu efficaces et générateurs de sous-produits secondaires.

Face à ces limites, la recherche de solutions alternatives, écologiques, peu onéreuses et efficaces, s'impose. L'adsorption est l'une des méthodes les plus prometteuses pour la dépollution des effluents colorés, notamment lorsqu'elle fait appel à des matériaux naturels comme les argiles [2]. Ces minéraux abondants, aux surfaces spécifiques élevées et capacités d'échange ionique intéressantes, offrent une voie de traitement respectueuse de l'environnement.

La présente étude vise à évaluer le pouvoir adsorbant de trois argiles locales la sépiolite, la zéolite et la bentonite vis-à-vis de cinq colorants utilisés dans le domaine textile : trois colorants basiques (bleu, rouge et jaune basiques), un colorant de cuve (vert de cuve) et un colorant non identifié (yellow brown). L'objectif principal est de déterminer le matériau le plus performant en termes d'adsorption, en prenant en compte des critères d'efficacité, de coût et de sécurité pour la santé humaine.

- Le **chapitre I** est consacré à une revue bibliographique sur la pollution des eaux, les colorants, les propriétés des argiles et les mécanismes d'adsorption.
- Le **chapitre II** décrit les matériaux, les techniques analytiques (spectrophotométrie UV-visible, spectroscopie infrarouge), ainsi que le protocole expérimental mis en œuvre.
- Le **chapitre III** présente et discute les résultats expérimentaux, comparant l'efficacité des trois argiles dans l'adsorption des différents colorants selon le temps de contact.

Enfin, une conclusion générale

CHAPITRE I :

Étude bibliographique

I- La pollution

1- Définition

La pollution, sous toutes ses manifestations, figure parmi les principales menaces pesant sur l'existence des êtres vivants sur notre planète.

La pollution désigne une détérioration ou une modification d'environnement, généralement associée aux activités humaines par la propagation directe ou indirecte de substances chimiques, physiques ou biologiques qui sont susceptibles d'être nocives pour les êtres vivants ou qui perturbent plus ou moins le fonctionnement naturel des écosystèmes [3].

Nous distinguons trois formes de pollution : la pollution atmosphérique, la contamination du sol et celle de l'eau. Dans notre mémoire, nous nous penchons sur la question de la pollution de l'eau.

2- Pollution de l'eau

La contamination d'eau est un enjeu mondial pressant et préoccupant qui pose des dangers significatifs pour les écosystèmes et la santé humaine. La pollution de l'eau est le résultat de diverses sources, y compris les rejets provenant de l'industrie, les effluents provenant de l'agriculture et les eaux résiduaires issues des zones urbaines [4].

Les contaminants de l'eau peuvent avoir un effet néfaste sur la faune aquatique, provoquant une diminution de la biodiversité et une perturbation des écosystèmes délicats [4].

Les résidus industriels participent de manière significative à la contamination de l'eau. Les installations et les industries de production ont fréquemment tendance à libérer des substances chimiques (comme les colorants) et des polluants nuisibles dans les cours d'eau voisins, provoquant une pollution qui rend l'eau risquée pour les êtres humains et la faune [4].



Figure I.1 : Eau usée industrielle en Algérie

3- La pollution naturelle

La présence de substances nuisibles dans l'eau n'est pas toujours attribuable à l'intervention humaine. Cela peut être causé par la rencontre de l'eau avec les dépôts minéraux. Des pollutions peuvent également avoir pour source des éruptions volcaniques ou des déversements d'hydrocarbures sous la mer... [5].

4- La pollution industrielle

Les rejets industriels se distinguent par leur diversité considérable. En fonction de l'industrie, les polluants varient : des substances organiques et des graisses, des hydrocarbures, des métaux, divers produits chimiques tels que les acides et les bases, de l'eau chaude, ainsi que des matières radioactives [6].

5- L'impact de la pollution de l'eau sur les écosystèmes et la santé humaine

L'un des impacts majeurs de la pollution de l'eau sur les écosystèmes est sa capacité à brouiller l'équilibre fragile de la vie aquatique. Les polluants peuvent endommager ou tuer les poissons, les plantes et d'autres organismes qui dépendent de l'eau propre pour leur survie. Au bout du compte, cela risque d'affecter l'écosystème dans son ensemble en entraînant une rupture de la chaîne alimentaire et une diminution de la biodiversité. De plus, la pollution peut encourager la croissance de floraisons d'algues dangereuses, nuisibles aux autres êtres aquatiques et susceptibles de libérer des toxines dans l'environnement [4].

De plus, la pollution de l'eau pose un risque pour la santé des êtres humains. Les bactéries, virus et parasites nocifs présents dans l'eau contaminée peuvent provoquer divers problèmes de santé comme des troubles respiratoires, des infections au niveau de l'appareil digestif et des maladies de la peau. Par ailleurs, une exposition prolongée à certains polluants présents dans l'eau comme des substances chimiques ou des métaux lourds peut causer des effets neurologiques indésirables, favoriser l'apparition de cancers et provoquer des problèmes de reproduction [4].

II- Les colorants

1- Définition

Un colorant est une substance qui possède sa propre couleur et qui a la capacité de s'accrocher à un support. La teinte plus ou moins prononcée des diverses substances est associée à leur composition chimique. Effectivement, un colorant est une substance capable d'absorber certaines radiations de lumière et de renvoyer ensuite les couleurs complémentaires. Il s'agit de composés organiques qui possèdent dans leur structure moléculaire trois éléments clés : le chromophore, l'auxochrome et la matrice. Le chromophore, qui est le site actif du colorant, peut être décrit comme l'emplacement spatial des atomes qui absorbent l'énergie lumineuse. Le chromophore est formé de groupes d'atomes, parmi lesquels on trouve les plus typiques tels que le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$) et les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). L'excitation d'électrons d'une molécule, causée par l'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore, en est la raison. La molécule qui les renferme devient chromogène. La chromogène devient colorée avec auxochrome ne présente des propriétés de coloration qu'avec l'ajout d'autres groupes d'atomes dénommés « auxochrome ». Ces groupes auxochrome facilitent l'attachement des colorants et peuvent altérer la teinte du colorant. Ils peuvent être acides (COOH , SO_3 , OH) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2). Les atomes restants de la molécule correspondent à [7].

2- Utilisation et application

Le secteur des colorants est actuellement un domaine essentiel de la chimie.

- Applications étendues :

- Teinture/impression : Textiles, papier, cuir, etc.
- Revêtements : Peintures, encres, vernis.

- Additifs : Alimentaire, pharmaceutique.
- Cosmétique.
- Coloration métaux (anodisation).
- Photographie (sensibilisateurs).
- Biologie (coloration microscopique).
- Chimie analytique (indicateurs).
- Thérapeutique (antiseptiques, antimalariques) [8].

3- Classification des colorants

On peut catégoriser les colorants de différentes façons : en fonction de la couleur, de l'usage prévu, du nom commercial, de la composition chimique et du support d'application.

Dans les secteurs du textile, les principes de classification les plus fréquemment utilisés se fondent sur les structures chimiques des colorants synthétiques. Ils prennent en compte la nature du groupe chromophore ainsi que les méthodes d'application sur divers supports tels que le textile, le papier, le cuir et les matières plastiques, entre autres [9]. Le tableau présente les principales classifications. C'est sur cette base que repose l'application.

Tableau I.1 : Classification des colorants [10].

Classification chimique	Classification tinctoriale
-Les colorants anthraquinoniques	-Les colorants acides ou anioniques
-Les colorants indigoïdes	-Les colorants basiques ou cationiques
-Les colorantes xanthines	- Les colorants de cuve
-Les phthalocynines	-Les colorants directs
-Les colorants nitrés et nitrosé	-Les colorants à mordants
	-Les colorants réactifs
	-Les colorants développés ou azoïques insolubles
	- Les colorants dispersés
	-Les colorants triphenylméthanes

4 - Les colorants textiles

En plus de sa couleur intrinsèque, un colorant doit avoir la capacité de colorer. Cette caractéristique découle d'une affinité spécifique entre le colorant et la fibre, étant à l'origine des défis majeurs rencontrés lors des processus de traitement. Effectivement, en fonction de l'application et de l'usage, les colorants synthétiques doivent satisfaire plusieurs normes afin d'allonger la longévité des produits textiles auxquels ils sont apposés : résistance à l'abrasion, stabilité des couleurs face à la lumière, résistance à l'oxydation chimique (surtout aux détergents) et aux agressions microbiennes.

La fibre a une affinité particulièrement forte pour les colorants qui présentent un caractère acide ou basique prononcé. Les propriétés inhérentes aux colorants organiques augmentent leur durabilité dans l'environnement et rendent leur biodégradation difficile [8].

Les teintures déversées par les usines de textile ne sont que peu ou pas biodégradables et résistent efficacement aux méthodes d'assainissement traditionnelles. Ils causent une gêne visuelle dans les eaux polluées, contribuant ainsi aux problèmes de pollution associés à la production d'un volume significatif d'eaux usées contenant des restes de teintures. L'introduction de ces eaux résiduelles dans l'écosystème constitue une pollution grave et une perturbation inesthétique de la vie aquatique, et par là même un risque significatif pour l'homme et les écosystèmes. La figure illustre bien ces risques.

Tableau I.2 : Les dangers potentiels liés aux rejets de l'industrie textile

<u>Rejets textiles</u>	
<u>Dangers évidents</u>	<u>Dangers à long terme</u>
· Eutrophisation · Sous oxygénation · couleur, turbidité, odeur	· Persistance · Bioaccumulation · Sous-produits de chloration

4-1-Les dangers évidents

Parmi les risques manifestes associés aux décharges de teintures dans les eaux usées des industries du textile, on note :

- Décharges de teintures : risques majeurs.
- Eutrophisation : excès de nutriments.
- Toxicité faune, eau potable compromise [11].
- Changements physico-chimiques, anoxie [12].
- Oxygénation insuffisante : surcharge organique.
- Décomposition bactérienne : forte consommation O₂.
- Problèmes organoleptiques : couleur anormale.
- Turbidité, odeurs, goûts désagréables.
- Perturbation : lumière réduite, photosynthèse altérée.
- Multiplication bactérienne.

4-2- Les dangers à long terme

- Persistance : colorants organiques synthétiques résistent à la biodégradation naturelle à cause de la stabilité chimique des liaisons.
- Bioaccumulation : organismes concentrent les substances chimiques tel que les colorants (bio-persistants car non métabolisés), résulte d'une élimination lente ou d'un stockage.
- Cancer : métabolites de colorants souvent toxiques. Ils deviennent mutagènes, tératogènes ou cancérigènes.

4-3- Toxicités des colorants

. Les colorants synthétiques largement utilisés dans l'industrie textile, notamment les colorants basiques et les colorants de cuve, sont reconnus pour leurs propriétés physico-chimiques stables, qui leur confèrent à la fois une forte persistance dans l'environnement et une toxicité potentielle vis-à-vis des organismes vivants, y compris l'homme.

Tableau I.3 : Toxicités des colorants

Type de colorant textile	Exemples de colorants	Mécanismes de toxicité	Effets sanitaires et maladies associées	Classification toxicologique internationale
Colorants azoïques	Orange II, Rouge Congo, Direct Blue 6	Réduction en amines aromatiques cancérigènes, génotoxicité, perturbation endocrinienne	Cancers (vessie, foie), mutagénicité, perturbations hormonales	IARC Groupe 2B (potentiellement cancérogènes pour l'homme)
Colorants basiques (cationiques)	Bleu basique 9 (Bleu de méthylène), Rouge basique 2, Jaune basique	Interaction directe avec l'ADN, stress oxydatif, cytotoxicité	Irritations cutanées, lésions hépatiques, néphrotoxicité, génotoxicité	Certains classés CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique)
Colorants de cuve	Vert de cuve, Indigo	Persistance environnementale, bioaccumulation, photodégradation partielle générant des sous-produits toxiques	Troubles respiratoires, toxicité chronique chez les poissons	Non classés officiellement, mais considérés comme polluants organiques persistants
Colorants dispersés	Disperse Blue 1, Disperse Orange 3	Allergenèse, perturbation immunitaire	Dermatites allergiques de contact, sensibilisation cutanée	Classés comme sensibilisants cutanés (Directive REACH)
Colorants réactifs	Reactive Black 5, Reactive Blue 19	Liaison covalente avec protéines tissulaires, allergie	Dermatite allergique, eczéma, sensibilisation respiratoire chez les travailleurs	Sensibilisants cutanés reconnus

4.4. Transition vers la partie toxicologique

Au-delà de leurs impacts environnementaux, les colorants textiles représentent une préoccupation majeure en termes de santé publique. Leur persistance dans les écosystèmes aquatiques, leur capacité à s'accumuler dans les chaînes trophiques et la libération de sous-produits toxiques en font des polluants émergents préoccupants. De nombreuses études ont mis en évidence les effets néfastes de ces composés sur la santé humaine, allant des irritations cutanées et

respiratoires à des effets plus graves tels que la génotoxicité, la cancérogénicité et les troubles endocriniens.

III- L'argile

1- définition et propriétés

Le terme "argile" réfère à deux concepts distincts mais liés :

Lithologie : Il désigne une roche sédimentaire dont la composition est dominée par des minéraux de la famille des argiles.

Granulométrie : Il spécifie une fraction granulométrique caractérisée par une taille de particules minérales inférieure à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [11]. L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques sur ces surfaces, l'échangeabilité des cations inter foliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

- Les argiles avec leurs faibles tailles confèrent une forte réactivité chimique et physique ainsi qu'une importante surface de contact.
- Les argiles sont des minéraux aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates dont l'unité de base est le feuillet.
- La présence des sels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques.
- Les argiles ont des propriétés chimiques du fluide hydratant.

2- Structure cristalline des argiles

La structure cristalline des argiles est fondamentalement organisée autour de deux cations centraux : le silicium (Si) et l'aluminium (Al), coordonnés par des anions oxygène (O) et des groupements hydroxyle (OH). Le silicium est au centre d'une unité tétraédrique (SiO_4)⁴⁻, tandis que l'aluminium se situe au centre d'une unité octaédrique $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]^{3-}$. La condensation de ces polyèdres primaires forme des plans bidimensionnels : les couches tétraédriques et les couches octaédriques. L'assemblage de ces plans constitue un feuillet structural élémentaire, interstratifié avec un espace interfoliaire. Cet interstice peut être vide ou contenir des cations alcalins (M^+) ou

alcalino-terreux (M^{2+}) hydratés. Ces cations interfoliaires sont faiblement liés et participent à des réactions d'échange ionique avec la phase aqueuse environnante [14].

3- Domaines d'études

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau. Sa capacité d'absorption est utilisée pour la réalisation des cosmétiques et de médicaments. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales. Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements. Les ingénieurs civils s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel. Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants.

Tableau I. 4 : Les principales utilisations de l'argile [15]

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Industrie alimentaire	Clarification et purification des vins. Décoloration des huiles. Filtration des bières
Industrie de forage	Liant et enrobage du forage. Ingrédient minéral du forage
Industries pharmaceutiques et cosmétiques	Liant des pommades. Adsorbant de matières pharmaceutiques
Industrie des colorants	Vernis et lutte thixotropie
Industrie chimique	Support des pesticides
Industrie	Décoloration des effluents de l'industrie textile
Engrais	Additif d'engrais
Production végétale	Amélioration du rendement de sol
Industrie de papier	Papier pour impression et production spéciale.

Péto chimie	Ca Péto chimie Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. Dessiccation des gaz et des vapeurs
Matériau de construction	Ingrédient du ciment catalyseur dans le raffinage du pétrole

4- Argiles et environnement

Les argiles ont des propriétés d'adsorption (et d'absorption) et une capacité à former des complexes organo-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs. Les propriétés d'adsorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique [15].

La capacité d'échange cationique (CEC ou T pour capacité totale) d'un sol est la quantité de cations que celui-ci peut retenir sur son complexe adsorbant à un pH donné. La CEC correspond donc au nombre de sites négatifs dans la matrice du sol. Chaque sol a une CEC bien précise qui correspond à la somme S des principaux cations : calcium, potassium, magnésium, sodium et ammonium appelée "somme des bases échangeables". Cette CEC est en quelque sorte le garde-manger du sol. Plus le sol est riche en argile et matière organique, plus sa CEC est importante.

5- Classification des minéraux argileux

La classification des argiles repose sur la structure et l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

- **Les minéraux de type 1.1** (feuillet à deux couches ou série Te.Oc) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.
- **Les minéraux de type 2.1** (feuillet à trois couches ou série Te.Oc. Te) : appelés aussi série à 10 Å.

Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9,3 à 15 Å.

- **Les minéraux de type 2.1.1** (feuillet à quatre couches ou série Te. Oc. Te. Oc) appelés aussi série à 14 Å. Ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace inter foliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe du chlorite d = 14 Å.

- **Minéraux inter stratifiés** : un minéral inter stratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives.

VI- ADSORPTION

1- Définition

L'adsorption est un processus interfacial de traitement, employé pour la séquestration d'une vaste diversité de contaminants toxiques au sein des matrices environnementales, ciblant principalement les phases aqueuse et gazeuse. Ce phénomène repose sur la fixation de molécules de l'adsorbat, une espèce fluide, sur la surface d'un adsorbant, un matériau solide. L'adsorption se définit par la propriété de certains solides à immobiliser des entités moléculaires à leur interface, selon une cinétique et une thermodynamique variables. Le mécanisme implique un transfert de masse de la phase fluide vers la surface solide de l'adsorbant, induisant une modification des propriétés superficielles de ce dernier et altérant l'état d'équilibre du système global [16,17].

2- Les types d'adsorption

a. Adsorption physique :

L'adsorption physique (physisorption) est un processus réversible régi par les faibles forces de van der Waals (énergie ≈ 10 kcal/mol). Elle préserve l'intégrité des molécules adsorbées [18].

b. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique (chimisorption) est irréversible, impliquant des liaisons chimiques (transfert/partage d'électrons, énergie 10-100 kcal/mol). Elle modifie l'adsorbat et forme de nouvelles espèces sur l'adsorbant [19].

3-Mécanismes d'adsorption

Rétention de solutés par l'adsorbant : deux types d'interactions énergétiques :

- Fortes ($> 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Liaisons ioniques, échange de ligands.
- Faibles ($< 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Processus d'adsorption liquide-solide en quatre étapes cinétiques [20] :

- Transfert particulaire : Rapide.
- Déplacement eau liée : Rapide (contact solide).
- Diffusion interne : Lente (gradient de concentration).
- Adsorption micropore : Très rapide.

4- pourcentage d'adsorption

Le pourcentage d'adsorption (R ou %A) quantifie l'efficacité d'un adsorbant en exprimant, sous forme de pourcentage, le rapport entre la quantité d'adsorbat retirée de la phase fluide initiale et la quantité totale d'adsorbat initialement présente, une fois que l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à l'interface adsorbant-adsorbat.

Le pourcentage d'adsorption est calculé selon la relation

$$\text{adsorption (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Avec :

C_0 : concentration initiale ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_e : concentrations à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Chapitre II :

Matériels et méthodes

Introduction

Cette étude vise à dépolluer les eaux usées des industries textiles de Tlemcen, chargées de divers colorants, en utilisant l'adsorption sur des matériaux naturels tels que la bentonite, la zéolithe et la sépiolite, afin de minimiser leur impact environnemental.

Le travail explorera l'influence de paramètres clés comme le temps de contact, la nature de l'adsorbant (colorant) et la nature de l'adsorbant sur l'efficacité du processus.

Le chapitre dédié à la méthodologie décrira précisément les matériaux et techniques employés, y compris la préparation des solutions, la détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) de chaque colorant, l'établissement de leurs courbes d'étalonnage par spectrophotométrie UV-Visible [29].

I-Technique utilisées

1- Spectrophotométrie UV-visible

Sous l'effet des radiations ultra-violet (200 – 400 nm) ou visible (400 –800 nm), les électrons périphériques des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique [21].

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi **de Beer Lambert**. Cette loi permet de définir deux grandeurs :

$$\text{Transmittance : } T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C}$$

$$\text{Absorbance : } A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergent de la solution,

ϵ : coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : concentration de la solution à analyser.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

L'instrument utilisé dans ce travail « Optizen » disponible dans le Laboratoire de Recherche Toxicomed (Figure II.1). Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 400-800 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées lors du dosage des échantillons.



Figure II. 1 : Spectrophotométrie UV-visible

2- Centrifugeuse

Les tubes de centrifugation, insérés dans les multiples emplacements de l'appareil, sont dimensionnés de manière à permettre la sédimentation des composants solides tout en facilitant la récupération de la phase liquide sus-jacente.

Ce type de dispositif peut également être utilisé pour séparer des composants constitués de pièces de densités différentes. La centrifugeuse utilisée est de type Sigma® de référence 2-16 PK (Figure II.2) disponible au laboratoire de Toxicomed de la Faculté de Médecine de l'Université de Tlemcen.



Figure II. 2 : Centrifugeuse

3- La spectrométrie d'absorption infra-rouge

L'analyse fonctionnelle de la spectrométrie d'absorption infrarouge repose sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [22].

L'étude consiste à introduire un échantillon à analyser dans l'appareil à infrarouge, qui émet ensuite des radiations qui traversent l'échantillon en balayant automatiquement une plage de fréquences et fournit un graphique représentant le pourcentage de radiations transmises en fonction du nombre d'ondes. [22].

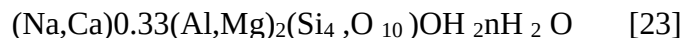
Les spectres infrarouges (IR) ont été obtenus sur une plage de fréquences allant de 4000 à 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre PerkinElmer à transformée de Fourier. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de recherche sur les macromolécules à la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen.

II. Les matériaux utilisés

1- Les adsorbants

La Bentonite

La bentonite, classée comme une argile naturelle à forte capacité d'adsorption d'eau, se compose principalement de minéraux smectites, avec une formule chimique générale de :



Elle est constituée des feuilles octaédriques et tétraédriques alternées dans un rapport de 2 :1, [24] comme illustré dans la Figure II.3, provenant de la région de Maghnia (ouest de l'Algérie, Tlemcen), elle se présente sous forme d'une poudre fine.

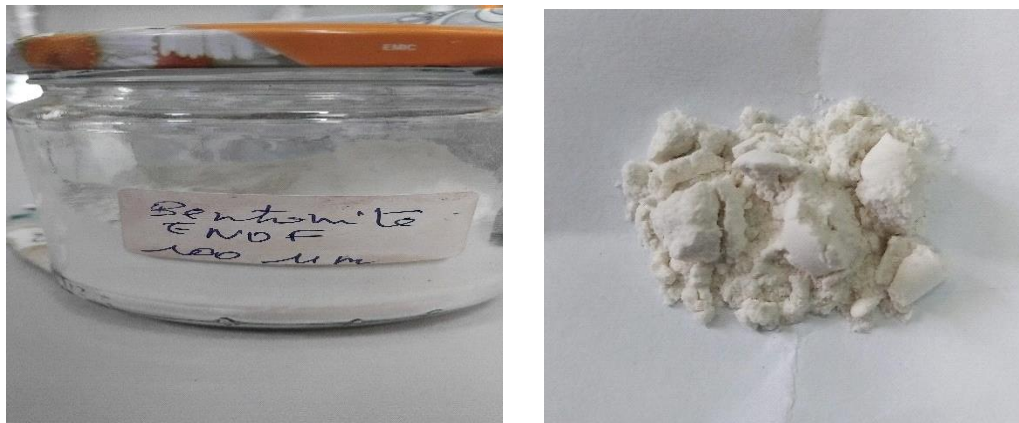


Figure II.3: La bentonite

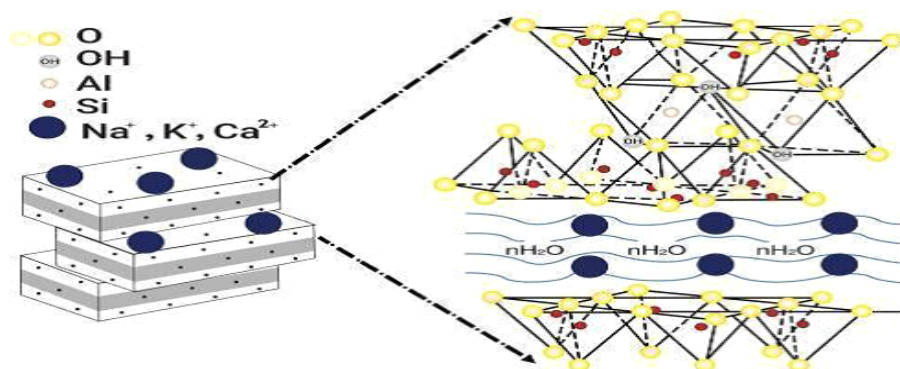


Figure II.4 : La structure de la bentonite

Sépiolite

La sépiolite est une argile fibreuse, un phyllosilicate hydraté de magnésium avec une structure 2/1 en chaînes, typiquement trouvée dans les environnements sédimentaires et caractérisée par sa faible densité [25].

La sépiolite utilisée dans notre étude est une argile abondante et peu coûteuse, sous forme d'une poudre blanche de formule chimique $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, provient de l'Algérie représentée dans la Figure II.5. Nous avons utilisé cette argile comme un adsorbant naturel pour l'élimination des colorants textiles.

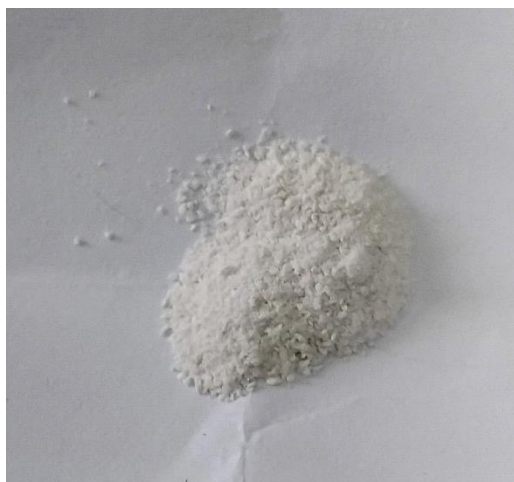


Figure II.5: La sépiolite

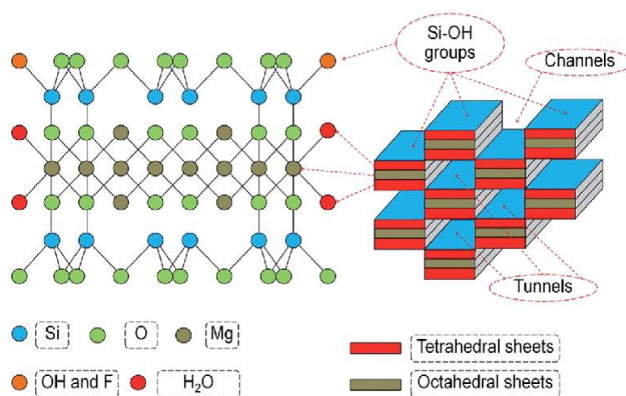


Figure II.6 : La structure de la sépiolite

Zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. [26].

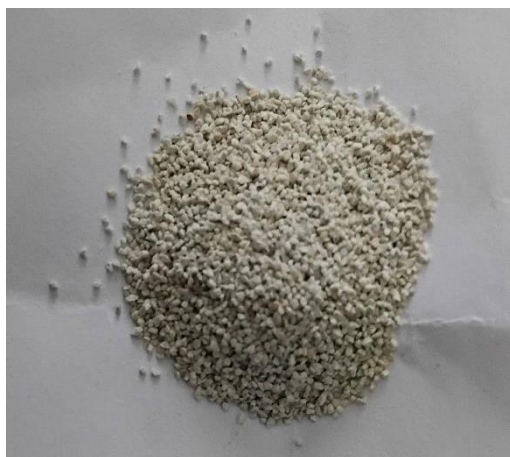


Figure II.7: La zéolithe

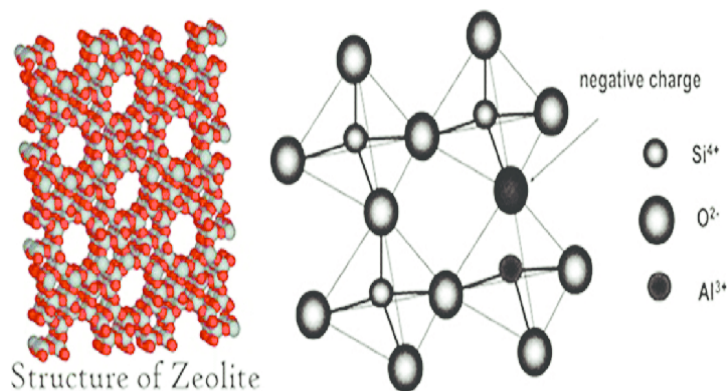


Figure II.8: Structure de zéolite

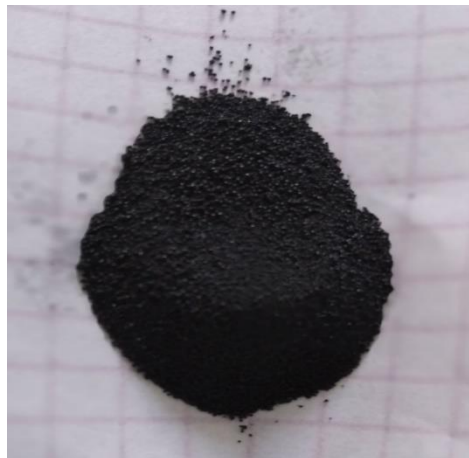
2-Les adsorbats

Les colorants basiques

Nous avons choisi trois colorants basiques : rouge basique, jaune basique et le bleu basique. Ce sont des colorants basiques qui sont utilisés principalement pour colorer la soie et la laine ainsi que quelque polyester et nylon sont des dérivés monos ou diazoïques [27]. Ces cations colorés sont des sels d'amines organiques. Ils ont une bonne solubilité dans l'eau.



(b) La poudre du colorant rouge basique



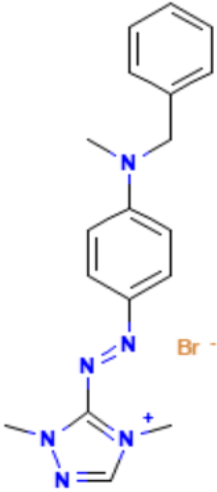
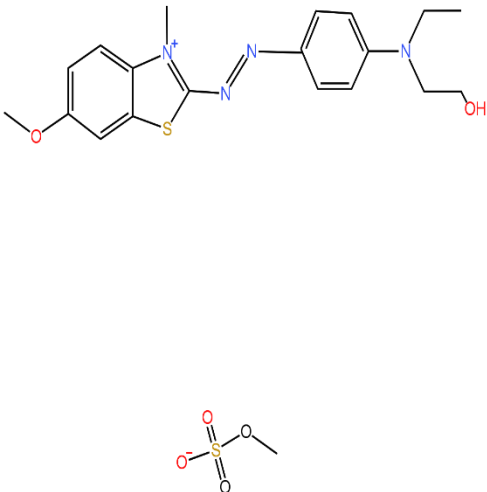
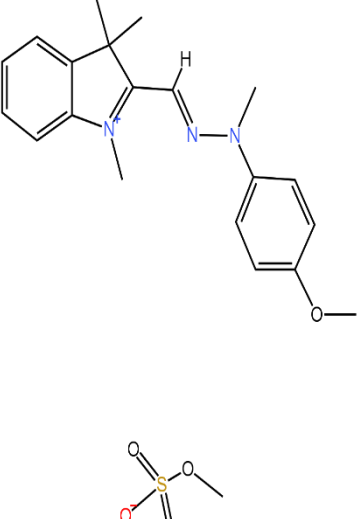
(a) La poudre du colorant bleu basique



(c) La poudre du colorant jaune basique

Figure II.9 : Les colorants basiques

Tableau II.1 : Les structures chimiques des colorants basiques

Structure chimique de rouge basique	Structure chimique de bleu basique	Structure chimique de jaune basique
		

Vert du cuve

C'est un colorant largement utilisé pour les fibres de cellulose pure ou en mélange et donnant des colorations stables. Ce colorant est réputé pour sa bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires). Le colorant de vert de cuve est largement utilisé dans le coton, le lin et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim. [28].



Figure II.10: La poudre de colorant vert de cuve

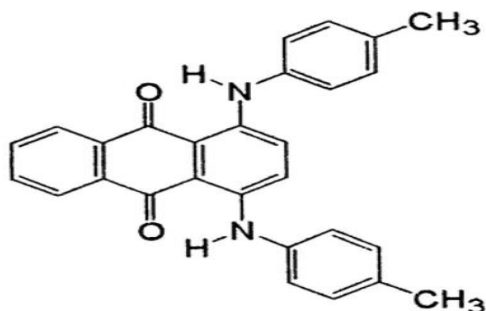


Figure II.11 : La structure chimique de colorant vert de cuve [29]

Yellow brown

Le yellow brown est sous forme de poudre jaune orange avec une structure et dénomination codée, c'est un colorant utilisé dans le domaine textile [30].



Figure II.12: La poudre de colorant yellow brown

3- Préparation des solutions

La préparation des solutions colorantes a débuté par la confection de solutions mères à une concentration nominale de 1 g/L pour chaque colorant (vert de cuve, yellow brown, jaune basique, rouge basique, bleu basique). Cette étape a impliqué la pesée rigoureuse de 0,1 g de chaque colorant, suivie de sa dissolution quantitative dans 100 mL d'eau distillée au sein de verrerie borosilicatée. L'homogénéisation des solutions mères a été assurée par agitation magnétique continue pendant 24 heures à température ambiante pour garantir une dissolution complète. Subséquemment, des volumes précisés de 2,5 mL de chaque solution mère ont été prélevés et

diluées par ajout d'eau distillée jusqu'à un volume final de 25 mL dans des fioles jaugées. Les solutions diluées ont été homogénéisées par inversion douce. L'analyse des solutions diluées a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible, impliquant le transfert d'une portion de chaque solution dans une cuve en quartz pour l'acquisition de leur spectre d'absorption.

4- Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale $\lambda_{\max}$

L'obtention de $\lambda_{\max}$ a été effectuée à partir d'un balayage d'une solution de concentration précise de chaque colorant sur le domaine du visible (400-800 nm) après nous avons tracé la courbe de l'absorbance en fonction de λ ($A=f(\lambda)$).

La figure II.13 montre l'absorbance des cinq colorants étudiés en fonction de la longueur d'onde pour la détermination de la longueur d'onde maximale pour chaque colorant qui sont regroupés sur le tableau II.2.

Tableau II.2 : La longueur d'onde d'adsorption maximale $\lambda_{\max}$ des cinq colorants

Colorant	$\lambda_{\max}$ (nm)
Bleu basique	610 nm
Rouge basique	535 nm
Jaune basique	445 nm
Yellow brown	465 nm
Vert de cuve	650 nm

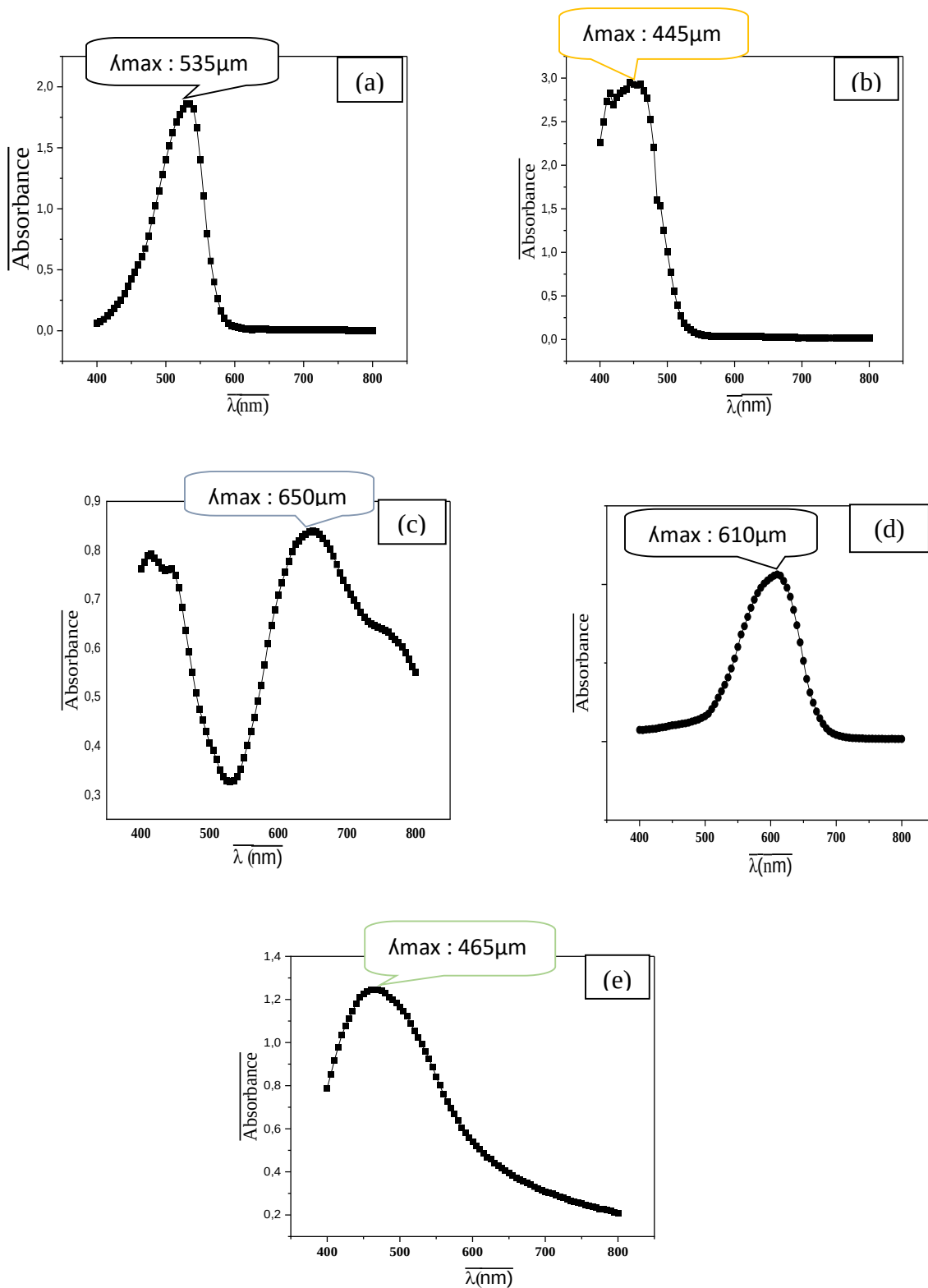


Figure II.13 : Les courbes de détermination de λ_{max} des cinq colorants
 (a): rouge basique ,(b): jaune basique,(c): vert de cuve,
 (d): bleu basique, (e): yellow brown

5- Traçage de courbe d'étalonnage

Pour établir la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), une série de solutions diluées a été préparée à partir d'une solution mère de 1 g/L des cinq colorants étudiés. Les spectres d'absorbance de ces solutions ont ensuite été mesurés sur une plage spectrale allant de 400 à 800 nm. L'analyse de la courbe d'absorbance en fonction de la longueur d'onde a permis de déterminer précisément le λ_{max} pour chaque colorant. Cette valeur caractéristique est ensuite utilisée comme paramètre clé pour le suivi et l'étude des cinétiques d'adsorption.

Pour préparer les solutions diluées, des volumes précisément déterminés de ces solutions mères ont été extraits à l'aide d'instruments de volumétrie de précision, tels que des micropipettes. Ces volumes prélevés ont été introduits dans des fioles jaugées de 25 mL, dont le volume a été ajusté à l'aide d'eau distillée, assurant ainsi l'obtention des concentrations filles souhaitées. L'homogénéisation des solutions diluées a été effectuée par agitation douce. L'analyse des solutions a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible, précédée d'un rinçage de la cuve avec la solution à mesurer afin d'éviter toute contamination croisée. L'absorbance de chaque solution fille a été quantifiée à sa longueur d'onde d'absorption maximale. Les valeurs d'absorbance obtenues pour les différentes concentrations ont été enregistrées en vue de la génération d'une courbe d'étalonnage, illustrant la relation entre l'absorbance et la concentration.

La courbe doit être linéaire selon la loi de Beer-Lambert :

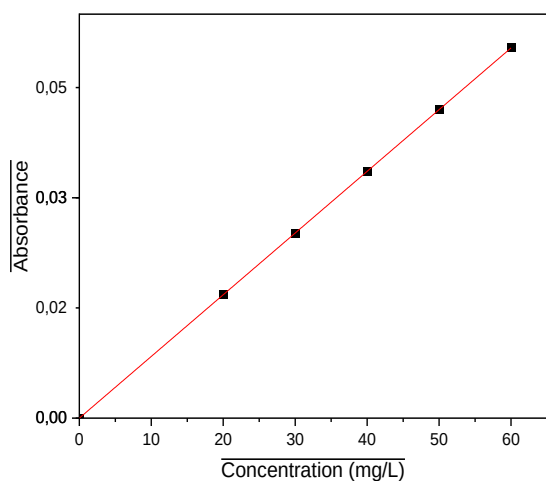
$$A = \varepsilon \times l \times C$$

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{mg.l}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

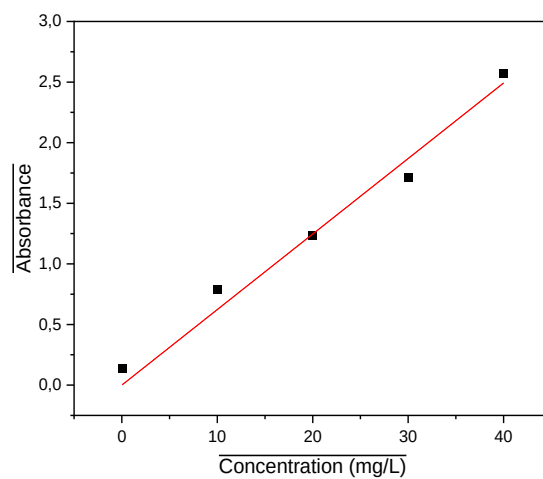
l : longueur du trajet optique (souvent 1 cm),

C : concentration (mg/L)

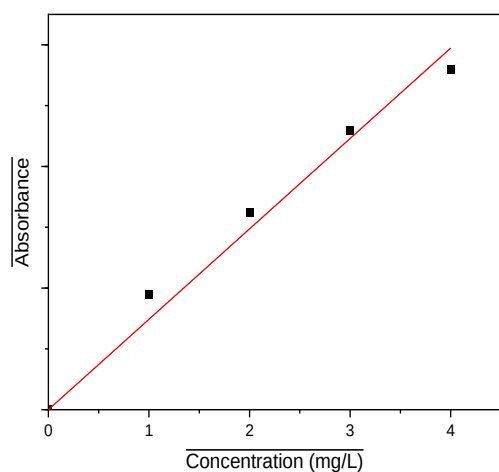
La figure II.14 présente les courbes d'étalonnage des colorants étudiés :



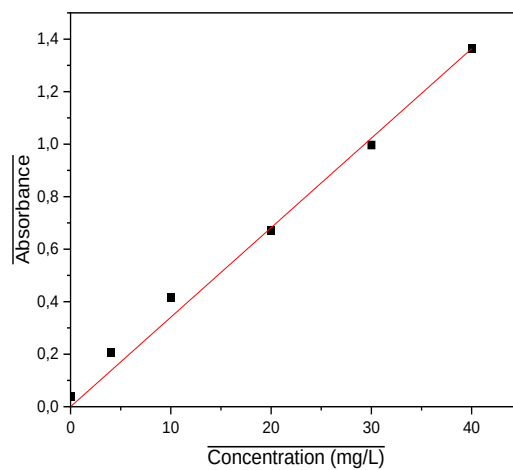
a



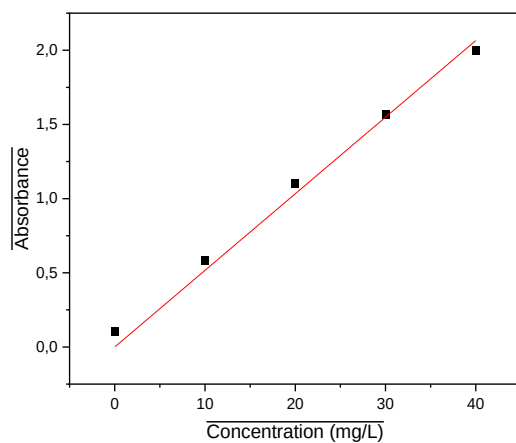
b



c



d



e

Figure II.14 : Les courbes d'étalonnage des colorants
(a): vert de cuve,(b): rouge basique ,(c) :yellow brown,
(d): jaune basique,(e): bleu basique

6- Le protocole d'adsorption des colorants par les argiles

Pour étudier l'adsorption des colorants par différentes argiles, 20 mg (0,02 g) de chaque type d'argile : zéolite, sépiolite et bentonite, sont pesés. Des solutions aqueuses de cinq colorants sont préparées à une concentration de 0,05 g/L. Pour chaque essai, 10 mL de la solution de colorant est ajouté à l'échantillon d'argile, puis le mélange est agité pendant des périodes de 4 heures, 24 heures et 48 heures. Après chaque temps d'agitation, les mélanges sont transférés dans des tubes et centrifugés afin de séparer la phase solide et liquide. Le surnageant est ensuite analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible afin de déterminer la quantité de colorant restante en solution, ce qui permet d'évaluer l'efficacité d'adsorption de chaque argile au cours du temps.

Appareillage

- Agitateur magnétique
- Un spectrophotomètre UV- visible modèle
- Cuve
- Une fiole jaugée
- Les flacons
- Balance analytique
- Micropipettes
- Les barreaux
- Eprouvette



(a) : Agitateur magnétique



(b) : Balance analytique



(c): Agitateur magnétique



(d): Micrppipette



(e): Les cuves



(f): Une Fiole jaugée de 100mL

Figure II. 15 : Les appareils utilisé

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction

L'adsorption constitue l'une des méthodes les plus étudiées pour l'élimination des colorants textiles présents dans les eaux usées industrielles. Cependant, les adsorbants couramment utilisés, tels que les matériaux synthétiques ou activés, présentent des coûts élevés et des contraintes techniques qui limitent leur application à grande échelle.

L'utilisation de matériaux naturels, en particulier les argiles, s'avère être une alternative intéressante. Grâce à leur abondance, leur faible coût, leur grande surface spécifique et leurs propriétés d'échange ionique, les argiles peuvent jouer un rôle important en tant qu'adsorbants efficaces pour le traitement des effluents colorés, tout en répondant à des exigences économiques et environnementales.

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la rétention des cinq colorants textiles vert du cuve, yellow brown, rouge basique, jaune basique, bleu basique en utilisant des adsorbants naturels tel que la sépiolite, la zéolite et la bentonite. Les adsorbants ont été caractérisés par analyse Infra-rouge puis utilisés pour l'adsorption des colorants à différents temps afin de déterminer le meilleur candidat pour chacun des cinq colorants.

I- Caractérisation des adsorbants par analyse Infra rouge

Les spectres IR des trois argiles sont représentés sur la figure III.1 :

Le spectre infrarouge de la bentonite présente :

- Des pics caractéristiques, notamment autour de 3400 cm^{-1} , associés aux vibrations des liaisons O-H, indiquant la présence d'eau et de groupes hydroxyles.
- Une bande à 1640 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation des groupements OH de l'eau d'hydratation.
- Une bande intense à 1037 cm^{-1} , correspond à la vibration d'étirement de la liaison Si-O présente dans la MMT.
- Des pics autour de $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ peuvent également indiquer la présence d'alumine intégrée dans la structure [33].

L'analyse infrarouge (IR) de la sépiolite met en évidence des caractéristiques spécifiques (Figure III.1) :

- Une large bande située entre 3693 et 3420 cm^{-1} , indiquant les vibrations d'élongation des groupements OH liés au magnésium et à l'eau de coordination.
- Une bande moyenne à 1639 cm^{-1} correspondant aux groupements OH de l'eau d'hydratation.
- La bande observée à 1000 cm^{-1} est associée aux vibrations Si-O de la structure tétraédrique.

Le spectre infrarouge (IR) de la zéolite montre :

- Une bande forte autour de 3600 cm^{-1} est liée aux vibrations d'allongement des liaisons OH, indiquant la présence d'eau et de groupes hydroxyles.
- Une bande attribuée à 1000 cm^{-1} , des bandes sont observées, correspondant aux vibrations des liaisons Si-O, indiquant la structure silicatée de la zéolite.
- Des pics aux alentours de $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ peuvent être associés aux vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O, révélant des informations sur l'organisation des atomes dans le réseau.
- Des bandes plus faibles dans la région de $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ peuvent indiquer la présence de cations échangeables dans la structure [34].

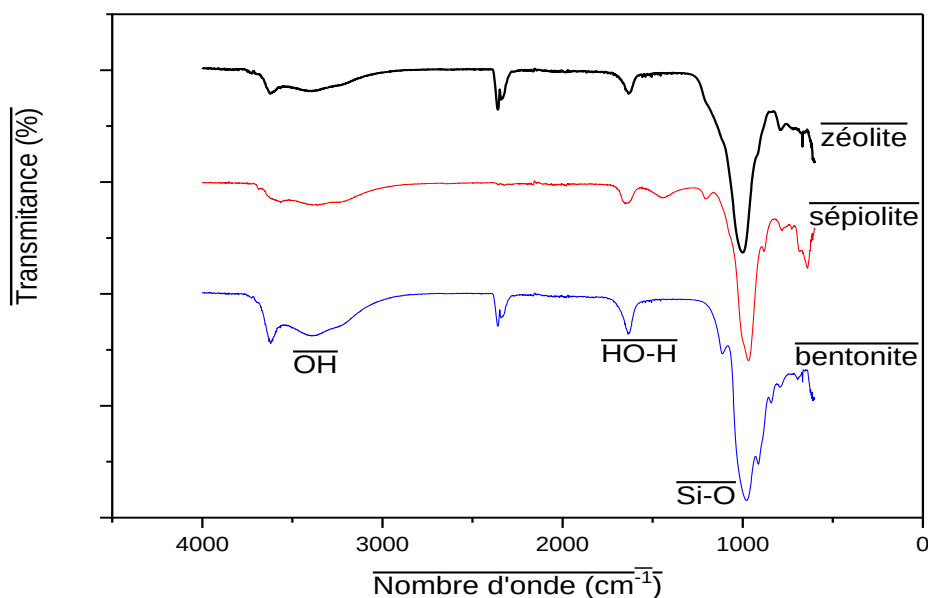


Figure III.1 : Les spectres Infrarouge des trois argiles utilisées

II- Cinétique d'adsorption et affinité colorants/argiles

L'étude cinétique sur trois temps (4h, 24h, 48h) montre des profils d'adsorption variables selon le couple colorant/argile.

II.1. Pour le vert de cuve :

Les pourcentages d'adsorption du colorant vert de cuve par les trois argiles sont représentés par les histogrammes de la Figure III.2.

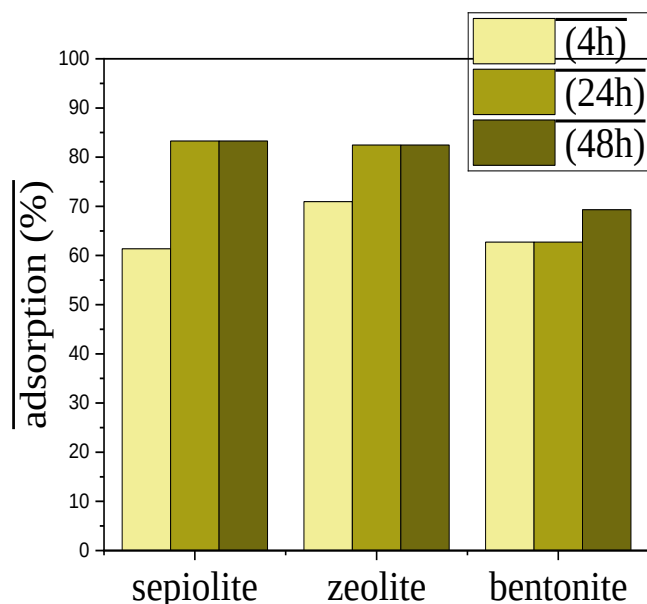


Figure III.2 : Pourcentages d'adsorption de vert de cuve par les trois argiles

On remarque que

- L'adsorption du colorant vert de cuve atteint 60% après 4h d'adsorption par la sépiolite puis atteint un maximum de rétention égal à 83 % après 24h d'adsorption.
- Pour la zéolite on remarque que l'adsorption atteint 70% après 4h de contact puis atteint son maximum de rétention qui est égal 83% après 24h.
- Pour la bentonite on remarque que l'adsorption atteint 60% après 24h d'adsorption et 75% après 48h.
- Les meilleures performances ont été obtenues avec la sépiolite et la zéolite, avec des rendements atteignant 83 % dès 24h, traduisant une cinétique rapide suivie d'une saturation des sites.

- La bentonite reste moins efficace (75 % à 48h), probablement à cause de sa structure lamellaire plus fermée, limitant l'accès du colorant aux sites internes.
- Le mécanisme dominant semble être contrôlé par la diffusion intra-particulaire au sein des pores et par des interactions de type échange ionique ou physisorption renforcée.

II.2. Pour le yellow brown :

La figure III.3 présente les pourcentages d'adsorption du colorant yellow brown par les trois argiles

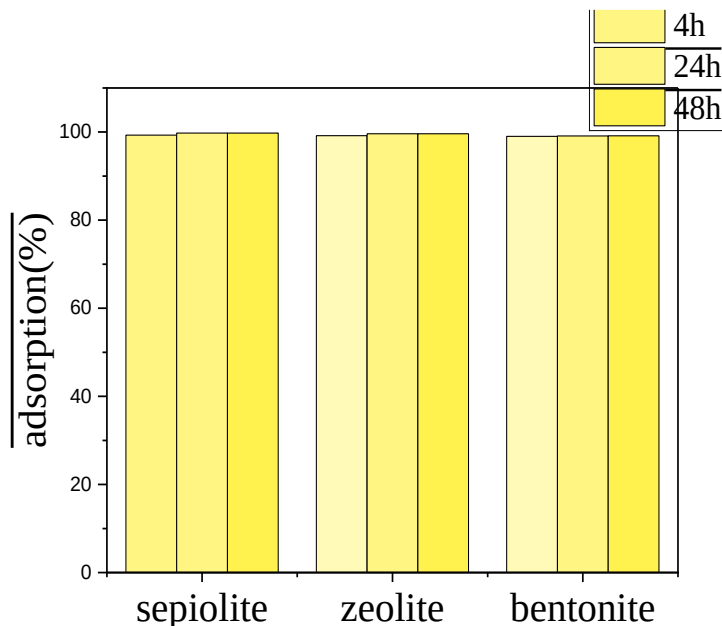


Figure III.3 : Pourcentages d'adsorption de yellow brown par les trois argiles

On remarque que

- L'adsorption du colorant yellow brown atteint 99,308% après 4h d'adsorption par la sépiolite puis atteint un maximum de rétention égal à 99,75 % après 48h d'adsorption.
- Pour la zéolite on remarque que l'adsorption atteint 99,608% après 4h de contact puis atteint son maximum de rétention qui est égal 99,624% après 24h.
- Pour la bentonite on remarque que l'adsorption atteint 99,152 % après 4h d'adsorption et 99,098 % après 24h.
- Les trois argiles affichent des taux d'adsorption exceptionnels (>98 % dès 4h), ce qui suggère que l'adsorption de ce colorant suit une cinétique quasi-instantanée.

- L'affinité élevée et rapide indique soit une faible taille moléculaire du colorant, soit une forte interaction électrostatique entre les charges de surface des argiles et les molécules du colorant.
- Les différences marginales entre les argiles montrent que la nature chimique de Yellow Brown est fortement adsorbable, indépendamment de la structure des argiles.

II.3. Pour les colorants basiques :

- **Jaune basique :**

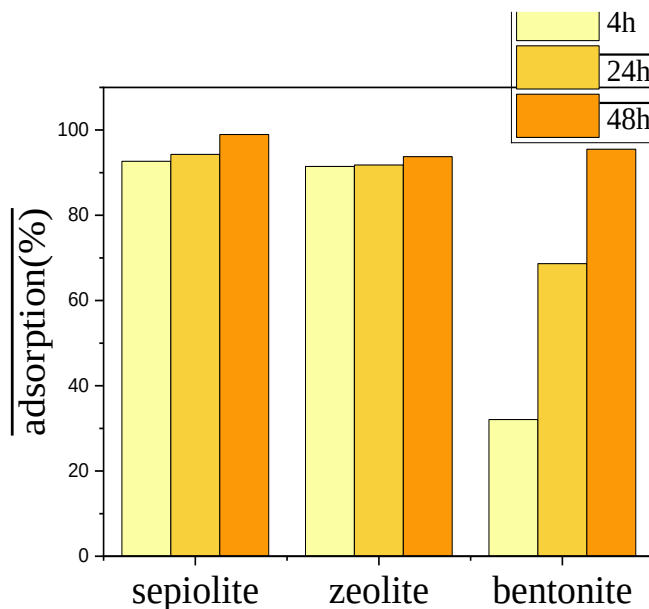


Figure III.4 : Pourcentages d'adsorption de jaune basique par les trois argiles

Les résultats de la figure III.4 montrent :

- L'adsorption du colorant jaune basique atteint 94,30% après 4h d'adsorption par la sépiolite et 98,96 % après 24h d'adsorption.
- Pour la zéolite on remarque que l'adsorption atteint 91,45 % après 4h de contact puis atteint son maximum de rétention qui est égal 93,75% après 48h.
- Pour la bentonite on remarque que l'adsorption atteint 32,06 % après 4h d'adsorption et 68,66 % après 24h et 95,51 % après 48h.

A partir de ces résultats on peut noter que :

- La sépiolite montre encore une fois la meilleure performance ($\approx 99\%$ à 24h).
- La zéolite suit ($\approx 93\%$), tandis que la bentonite atteint des valeurs significatives seulement à 48h ($\approx 95\%$).

- Ceci s'explique par la capacité de la sépiolite et de la zéolite à favoriser les échanges cationiques avec ces colorants basiques cationiques.

- **Rouge basique :**

D'après les résultats de la figure III.5 On remarque que

- L'adsorption du colorant rouge basique atteint 98,80 % après 4h d'adsorption par la sépiolite et 97,74% après 24h d'adsorption.
- Pour la zéolite on remarque su l'adsorption atteint 95,51% après 4h de contact puis atteint son maximum de rétention qui est égal 98,51 % après 48h.
- Pour la bentonite on remarque que l'adsorption attient 73,45% après 24h d'adsorption puis atteint son maximum de rétention qui est égal 81,93% après 48h.

Ces remarques indiquent que :

- La Sépiolite et la zéolite conservent leur supériorité (≈ 98 % à 24-48h), tandis que la bentonite reste plus lente et moins efficace (≈ 81 % à 48h).
- Ici encore, la structure fibreuse de la sépiolite et la microporosité ordonnée de la zéolite favorisent l'accès rapide aux sites actifs.

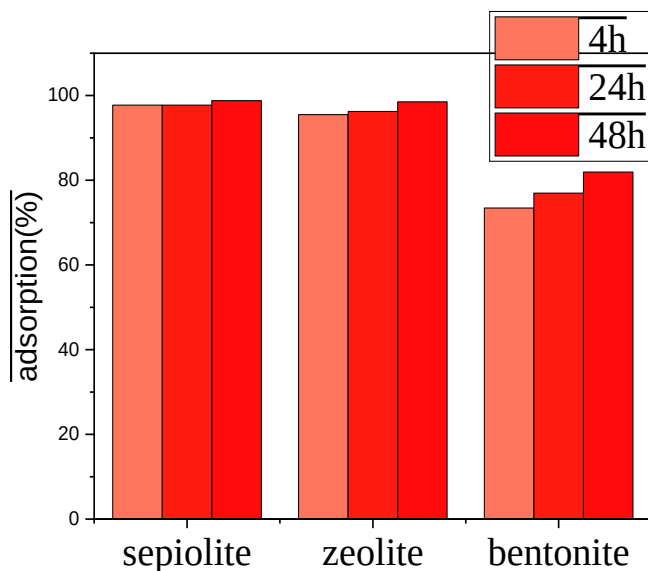
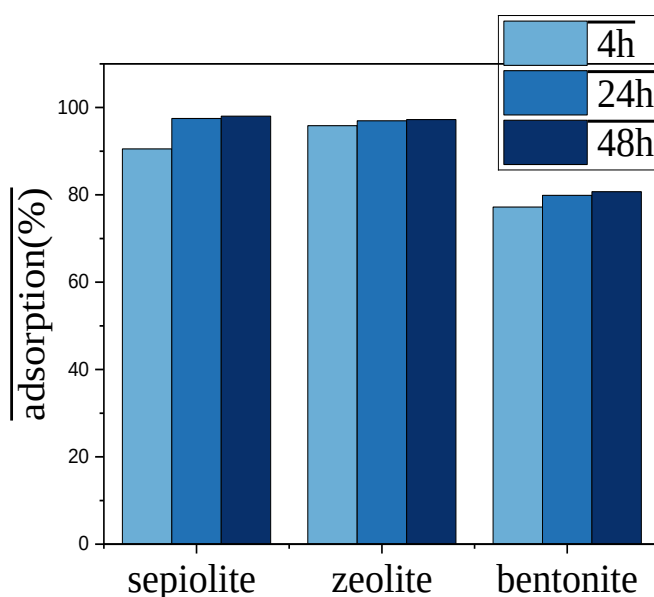


Figure III.5 : Pourcentages d'adsorption de rouge basique par les trois argiles

- **Bleu basique :**

Les résultats de la figure III.6 montrent un comportement similaire aux autres colorants basique

- L'adsorption du colorant bleu basique atteint 90,54% après 4h d'adsorption par la sépiolite puis atteint un maximum de rétention égal à 98,03 % après 48h d'adsorption.
- Pour la zéolite on remarque su l'adsorption atteint 95,84% après 4h de contact puis atteint son maximum de rétention qui est égal 97,25 % après 48h.
- Pour la bentonite on remarque que l'adsorption attient 79,88% après 24h d'adsorption et 80,74% après 48h



- **Figure III.6 : Pourcentages d'adsorption de bleu basique par les trois argiles**

III. Analyse comparative et mécanistique

En termes globaux :

- La sépiolite se démarque comme le meilleur adsorbant polyvalent, grâce à sa structure poreuse fibreuse, sa surface spécifique élevée et la présence de groupes hydroxyles réactifs facilitant la rétention des colorants polaires et cationiques.
- La zéolite, grâce à sa microporosité ordonnée et sa haute CEC, offre des performances proches pour la majorité des colorants, en particulier les basiques.
- La bentonite, malgré ses bonnes propriétés d'échange ionique, reste légèrement en retrait à cause de la diffusion plus lente des colorants au sein de ses feuillets empilés.

IV. Hypothèse sur les mécanismes d'interaction

- Pour les colorants cationiques (basique rouge, jaune, bleu) : les mécanismes d'échange cationique entre les colorants et les cations présents dans les argiles sont probablement dominants.
- Pour le vert de cuve (colorant réducteur, insoluble) et le yellow brown, l'adsorption pourrait combiner physisorption, interaction dipôle-dipôle, et liaisons hydrogène.

Conclusion partielle sur l'interprétation

Les résultats démontrent clairement la dépendance du processus d'adsorption vis-à-vis :

- De la nature chimique du colorant,
- Du temps de contact,
- De la structure poreuse et des fonctionnalités de surface des argiles.

Cette étude permet d'orienter les choix de matériaux adsorbants naturels dans les filières de traitement des effluents textiles en Algérie, avec une valorisation particulière des ressources locales.

V. Comparaison globale de l'efficacité d'adsorption des cinq colorants par les trois argiles naturelles

Afin de dégager une vue d'ensemble de la performance comparative des trois argiles (sépiolite, zéolite, Bentonite) vis-à-vis des cinq colorants testés (vert de cuve, yellow brown, jaune basique, rouge basique, bleu basique), un croisement des résultats d'adsorption a été effectué à 48 heures de temps de contact, correspondant à la condition où les systèmes sont proches de l'équilibre.

V.1. Analyse comparative des performances par colorant

La figure III.7 synthétise les pourcentages finaux d'adsorption observés pour chaque couple colorant/argile.

Observations majeures :

- Pour le yellow brown et les colorants basiques (jaune, rouge, bleu basique) : Les trois argiles affichent des performances globalement très élevées (>90 %), avec une supériorité constante de la sépiolite, suivie de la zéolite, puis de la Bentonite.
- Pour le vert de cuve : La sépiolite et la zéolite restent les meilleurs candidats (≈ 83 %), tandis que la Bentonite présente un taux légèrement plus faible (≈ 75 %).

Cette hiérarchie reste valable quel que soit le type de colorant testé, ce qui souligne le rôle déterminant de la surface spécifique, de la porosité et de la capacité d'échange cationique (CEC) dans le mécanisme d'adsorption.

V.2. Effet de la nature chimique des colorants sur leur adsorption

- Les colorants basiques cationiques (bleu, rouge, jaune basique) interagissent principalement par échange cationique avec les sites négatifs présents sur la surface des argiles. La forte affinité observée confirme la prédominance des interactions électrostatiques entre les colorants basiques (chargé positivement) et les surfaces des argiles chargées négativement [31- 32].
- Le vert de cuve, plus volumineux et moins polaire, semble adsorbé par un mécanisme combiné : physisorption, diffusion poreuse et interactions faibles de surface (liaisons hydrogène, interactions dipôle-dipôle).

Pour le yellow brown, malgré l'absence de données structurales précises, les résultats laissent supposer une bonne affinité moléculaire avec les matrices argileuses, probablement en raison d'une taille moléculaire modérée et de groupes fonctionnels favorables

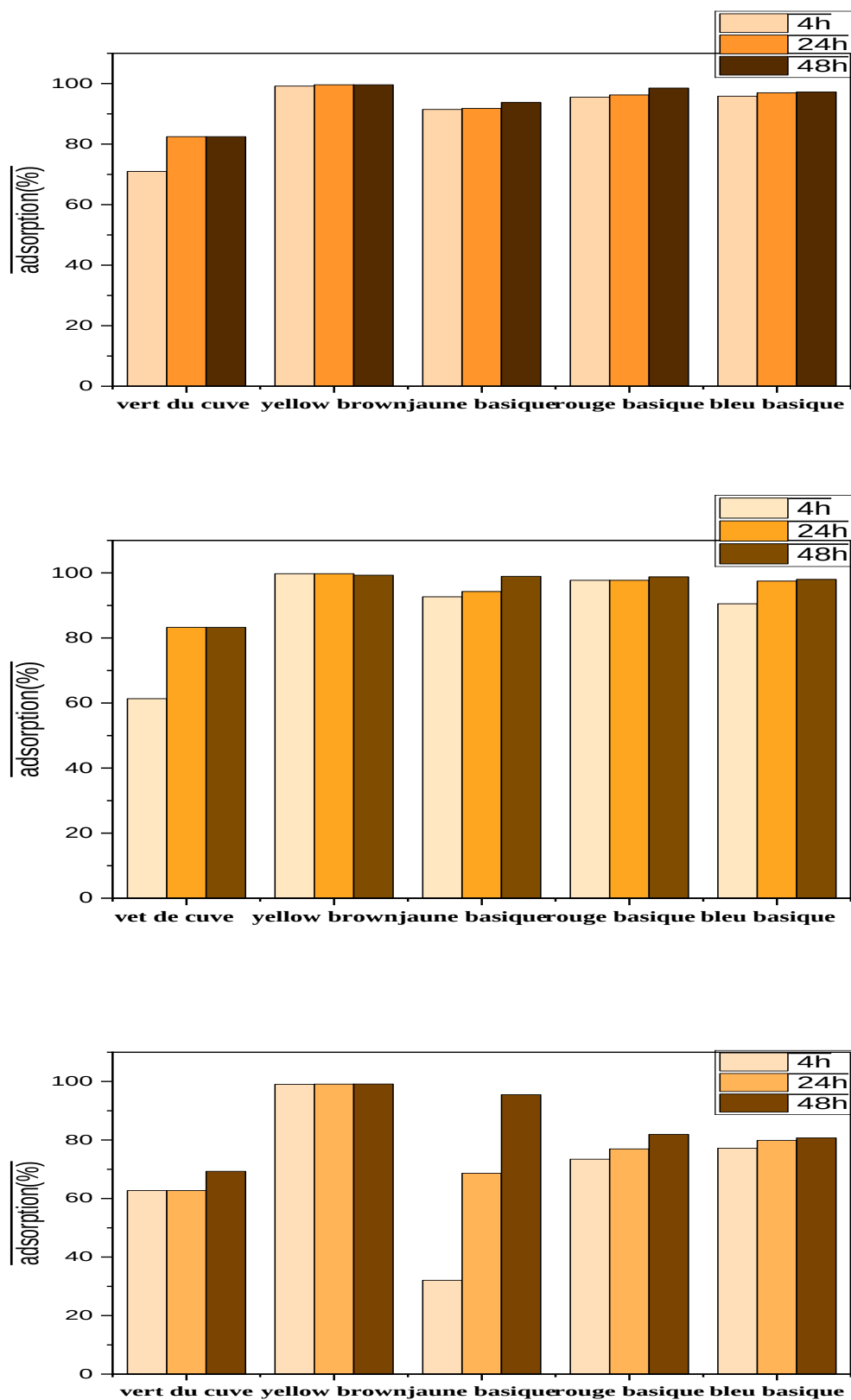


Figure III.7 : Pourcentages d'adsorption des cinq colorants par chaque argile
(a): La zéolite, (b) : La sépiolite, (c): La Bentonite

V.3. Effet du type d'argile sur l'efficacité d'adsorption

Le tableau III.1 résume les résultats de pourcentage d'adsorption des cinq colorants étudiés par les argiles

Tableau III.1. Résultats d'adsorption des colorants par les argiles

Colorant	Sépiolite	Zéolite	Bentonite
Vert de cuve	Très Bon (>80%)	Très Bon (>80%)	Moyen (75%)
Yellow brown	Excellent (~99%)	Excellent (~99%)	Très Bon (~98%)
Jaune basique	Excellent (>99%)	Très Bon (~94%)	Bon (~95%)
Rouge basique	Excellent (>98%)	Très Bon (~98%)	Moyen (~82%)
Bleu basique	Excellent (>98%)	Très Bon (~97%)	Moyen (~80%)

Interprétation :

- La sépiolite domine grâce à sa structure fibreuse hautement poreuse et sa surface spécifique très développée.
- La zéolite suit de près, bénéficiant de sa microporosité régulière et de sa forte CEC, bien adaptée aux colorants cationiques.
- La bentonite, bien qu'efficace pour certains colorants, montre des performances plus lentes et moins élevées, probablement liées à une diffusion limitée au sein de ses feuillets empilés.

VI. Recommandations applicatives

- Pour un traitement rapide et multi-colorant, la sépiolite est le meilleur choix.
- En cas de contrainte économique ou d'approvisionnement, la zéolite constitue une excellente alternative, notamment pour les colorants cationiques.
- La bentonite peut être envisagée pour des eaux faiblement chargées ou dans des systèmes à temps de contact prolongé.

Conclusion générale

Dans un contexte où la pollution des eaux par les colorants textiles constitue une menace majeure pour l'environnement et la santé publique, la recherche de solutions durables s'impose. Le présent travail a exploré l'efficacité de l'adsorption de cinq colorants (trois colorants basiques : bleu, rouge, jaune ; et deux colorants non basiques : vert de cuve et yellow brown) à l'aide de trois argiles naturelles locales : la sépiolite, la zéolite et la bentonite.

Les résultats obtenus ont permis de tirer plusieurs enseignements importants :

- L'efficacité de l'adsorption dépend fortement de la nature de l'argile utilisée. La sépiolite et la zéolite ont montré une excellente capacité d'adsorption pour la majorité des colorants, atteignant des pourcentages supérieurs à 90 % dans de nombreux cas. La bentonite, bien qu'efficace, nécessite un temps de contact plus long pour atteindre ses performances maximales.
- Le temps de contact est un facteur clé pour certains adsorbants, notamment la bentonite, où l'adsorption se poursuit au-delà de 24 h, tandis que la sépiolite et la zéolite atteignent un plateau d'efficacité plus rapidement (dès 4 h pour certains colorants comme le yellow brown).
- La nature chimique du colorant influence aussi l'adsorption. Les colorants cationiques sont plus facilement adsorbés grâce à leurs interactions électrostatiques avec les surfaces chargées négativement des argiles. En revanche, les colorants neutres ou à faible affinité (ex. : vert de cuve) montrent des résultats plus variables.

D'un point de vue pratique, cette étude confirme que les argiles locales représentent une alternative efficace, économique et écologiquement responsable pour le traitement des eaux usées contenant des colorants. Ces matériaux sont abondants, peu coûteux, facilement manipulables et potentiellement réutilisables après régénération.

En conclusion, la biosorption par les argiles naturelles s'inscrit dans une démarche de dépollution durable, offrant une solution accessible aux pays en développement face à une problématique environnementale urgente.

Références bibliographiques

- [1] S.K. logo., A. K. G. Soumi Dutta., A.Bramha Gupta, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review†, R. Soc, Chem., (2021).
- [2] Dinusha. P., Danushika C. M., Rohan S. D., Vikum. P., Renuka N. L., Chamila. G., Abidi.N, Recent advances in biopolymer-based advanced oxidation processes for dye removal applications: A review, Environmental Research, V : 215, Part 1, (2022).
- [3] CHERIFI. A., MEKHISSI. M. E. M, Contribution à l'évaluation de la pollution marine par les métaux lourds chez les algues (cas de Bouzadger) Wilaya de Ain Temouchent, (2022).
- [4] Yadav. S. C, Water Pollution: The Problems and Solutions, Science Insights, 44(2), 1245-1251, (2024).
- [5] Miquel. MG, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé- rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, (2001).
- [6] Barakat, M. A, New trends in removing heavy metals from industrial waste water, Arabian Journal of Chemistry, 4(4), 361-377, (2011).
- [7] Fu. F., & Wang. Q, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Journal of Environmental Management, 92(3), 407-418, (2011).
- [8] Mansour. H. B., Boughzala. O., Dridi. D., Barillier. D., Chekir-Ghedira. L., & Mosrati. R, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau, 24(3), 209-238, (2011).
- [9] Fayoud. N., Younssi. S. A., Tahiri. S., & Albizane. A, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood), (2015).
- [10] Malik. P. K, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: A case study of Rhodamine B, Dyes and Pigments, 56(3), 239-249, (2003).
- [11] Aksu. Z, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, Process Biochemistry, 40(3-4), 997-1026, (2005).
- [12] Robinson. T., McMullan. G., Marchant. R., & Nigam. P, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresource Technology, 77(3), 247-255, (2001).
- [13] JORA: Journal Officiel de la République Algérienne N°26.J, (2006).

- [14] Gupta. V. K., & Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342, (2009).
- [15] Bulut. Y., & Aydın. H, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194(1–3), 259–267, (2006).
- [16] Crini. G., & Badot. P.-M, Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399–447, (2008).
- [17] Wang. S., & Peng. Y, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11–24,(2010).
- [18] Mittal. A, Adsorption kinetics of removal of a basic dye (Malachite Green) from aqueous solutions using a waste material De-oiled soya, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2), 513–520,(2006).
- [19] Arias.M., Barral. M. T., Mejuto.J. C., *Chemosphere. J*, 48, 1081–1088, (2002).
- [20] Hameed. B. H., & Ahmad. A. A, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 870–875, (2009).
- [21] Rouessac. F, *Analyse chimique” 3ème édition Masson*, p. 141, (1997).
- [22] TIZAOUI. K, Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes, (2014).
- [23] Maxim. L.D., Niebo. R., McConnell. E.E, Bentonite toxicology and epidemiology a review, *Inhalation toxicology*, (2016).
- [24] Prabhu. P.P., Prabhu. B, a review on removal of heavy metal ions from waste water using natural/modified bentonite, In *MATEC Web of conferences*, EDP Sciences, (2018).
- [25] Chen. C., et al, Adsorption behavior of cadmium(II) on natural kaolinite, *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 456–463, (2010).
- [26] Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, *Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur*, INPG-EMSE, Saint-Etienne, France, (2000).
- [27] Ho. Y.S., et al, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by peat, *Journal of Hazardous Materials*, 57(1–3), 171–193, (1998).
- [28] Mansour. H., Boughzala.O., Barillier. D., Chekir-Ghedira. L., Mosrati. R, Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,

Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science 24, (2011).

[29] Mall. I. D., Srivastava. V. C., Agarwal. N. K., Mishra. I. M, Removal of congo red from aqueous solution using bagasse fly ash and activated carbon. Chemosphere, 61(4), 492–501, (2005).

[30] Gutiérrez. T. J., & Alvarez. V. A, "Biopolymer-based films and coatings for food packaging: recent advances in natural additives," Food Hydrocolloids, 79 :71–79, (2018).

[31] Djaziri. F., Salhi. D., Adsorption d'un polluant organique sur une argile brute et modifiée, Mémoire de Master en Chimie, Université Abou Beker Belkaid, Temcen, (2023).

[32] Khan. M. I., al., Adsorption studies of dyes using activated carbon and clay minerals, Journal of Hazardous Materials, (2019).

[33] Paluszkiewicz. C., M. Holtzer., and A. Bobrowski., FTIR analysis of bentonite in moulding sands, Journal of Molecular Structure, (2008).

[34] G. A. Ozin., et A. C., Arsenault, "Infrared Spectroscopy of Zeolites: A Review," Chemical Reviews, (2007).

Résumé :

La pollution des eaux par les colorants issus des rejets industriels, notamment textiles, représente un enjeu environnemental majeur en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur faible biodégradabilité. Face aux limites des procédés de traitement classiques, l'adsorption sur matériaux naturels constitue une solution alternative prometteuse, à la fois efficace, économique et respectueuse de l'environnement. Ce travail vise à évaluer les performances de trois argiles locales la sépiolite, la zéolite et la bentonite — dans l'adsorption de cinq colorants couramment utilisés dans l'industrie textile : vert de cuve, yellow brown, bleu basique, rouge basique et jaune basique. L'étude repose sur des expérimentations menées à différentes durées de contact (4 h, 24 h, 48 h), avec une analyse spectrophotométrique des concentrations résiduelles. Les résultats obtenus montrent que la sépiolite et la zéolite présentent une forte capacité d'adsorption, atteignant des pourcentages supérieurs à 90 % pour la majorité des colorants dès 4 h, tandis que la bentonite nécessite un temps de contact plus long pour atteindre des performances comparables. L'affinité d'adsorption varie également selon la nature chimique du colorant. Ces résultats confirment le potentiel des argiles naturelles locales comme adsorbants efficaces pour le traitement des eaux colorées. Ils ouvrent la voie à des applications concrètes en dépollution industrielle, dans une optique de valorisation de ressources disponibles localement.

Mots clés : Pollution de l'eau – Colorants textiles – Adsorption – Argiles naturelles – Sépiolite – Zéolite – Bentonite – Traitement des eaux – Toxicité – Biosorption

Abstract:

Water pollution caused by synthetic dyes discharged from industrial activities, particularly the textile sector, represents a major environmental concern due to their toxicity, persistence, and low biodegradability. Given the limitations of conventional treatment processes, adsorption using natural materials offers a promising alternative that is efficient, cost-effective, and environmentally friendly. This study evaluates the adsorption performance of three local clays — sepiolite, zeolite, and bentonite — for the removal of five dyes commonly used in the textile industry: vat green, yellow brown, and three basic dyes (basic blue, basic red, and basic yellow). Experimental tests were carried out at different contact times (4 h, 24 h, 48 h), with residual dye concentrations measured using UV-Visible spectrophotometry. The results show that sepiolite and zeolite exhibit excellent adsorption capacities, reaching over 90% removal for most dyes within 4 hours. Bentonite, while effective, requires a longer contact time to achieve similar performance. Adsorption efficiency also varied depending on the chemical nature of the dye. These findings highlight the strong potential of natural local clays as effective adsorbents for dye-contaminated wastewater, offering viable solutions for sustainable and low-cost industrial water treatment.

Keywords: Water pollution – Textile dyes – Adsorption – Natural clays – Sepiolite – Zeolite – Bentonite – Wastewater treatment – Toxicity – Biosorption

المخلص:

تُعد تلوث المياه الناتج عن الأصباغ الصناعية، وخاصة تلك المستخدمة في الصناعات النسيجية، من بين أبرز التحديات البيئية نظراً لسميتها، واستقرارها الكيميائي، وصعوبة تحليلها الحيوي. ونظراً لمحدودية الطرق التقليدية لمعالجة هذه الملوثات، تُمثل تقنية الامتزاز باستخدام المواد الطبيعية بديلاً واعداً، يتميز بالكفاءة، والتكلفة المنخفضة، واحترام البيئة. تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فعالية ثلاث أنواع من الطين المحلي (السيبوليت، الزيوليت، البنتونيت) في امتصاص خمسة أنواع من الأصباغ المستخدمة في الصناعات النسيجية، وهي: الأخضر القلوي، الأصفر البني، والأزرق، الأحمر، والأصفر القاعدي. تم إجراء التجارب بأزمنة تلامس مختلفة (4 ساعات، 24 ساعة، 48 ساعة) مع تحليل تركيز الأصباغ المتبقية باستخدام جهاز قياس الطيف الضوئي. أظهرت النتائج أن طيني السيبوليت والزيوليت يتمتعان بكفاءة عالية في الامتزاز، حيث تجاوزت نسب الامتصاص 90% في أغلب الحالات بعد 4 ساعات فقط، في حين تتطلب البنتونيت وقت تلامس أطول لتحقيق فعالية مماثلة. كما تبين أن طبيعة الصبغة تلعب دوراً هاماً في عملية الامتزاز. تؤكد هذه النتائج الإمكانية الكبيرة لاستخدام الطين الطبيعي المحلي كمادة ماصة فعالة لمعالجة المياه الصناعية الملوثة بالأصباغ، مع فتح آفاق جديدة نحو حلول بيئية واقتصادية مستدامة.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه – الأصباغ النسيجية – الامتزاز – الطين الطبيعي – السيبوليت – الزيوليت – البنتونيت – معالجة المياه – السمية – الامتزاز الحيوي

