

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Faculté des sciences de la nature et de la vie
Département des sciences de la mer



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de docteur (LMD) à l'université de Mostaganem

DOCTORAT 3ème cycle LMD

Filière : Hydrobiologie marine et continentale

Spécialité : Bioressources marines

Présentée par M^{me}. **BENHADDA Abir**

Thème :

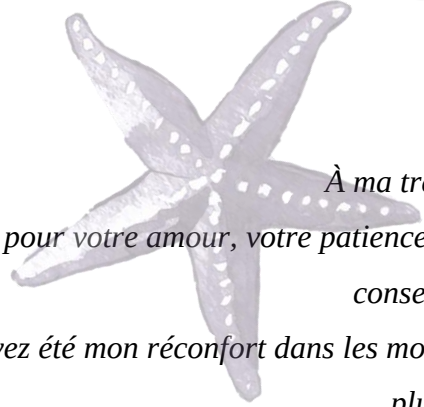
**Elaboration, caractérisation et application d'un composite à base
de produits marins pour l'élimination d'un polluant (Cu²⁺)**

Soutenue publiquement le 04 / 07 / 2026, devant le jury :

Pr. CHADLI Rabah	Président	Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Pr. EL HADJ Zoubida	Examinatrice	Université Ahmed Ben Bella d'Oran 1
Dr. BENZIDANE Dehiba	Examinatrice	Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Pr. NEMCHI Fadela	Directrice de thèse	Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Dr. BOURAHILA Sarra	Invitée d'honneur	Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Année Universitaire : 2025/2026

Dédicace



*À ma très chère famille,
Merci pour votre amour, votre patience, vos prières et tous les sacrifices que vous avez
consentis pour moi.
Vous avez été mon réconfort dans les moments de doute et ma lumière durant les jours les
plus sombres.*

*Mes parents,
Aucun mot ne pourra jamais exprimer pleinement toute la gratitude que je ressens pour tout
ce que vous avez fait pour moi.
Votre confiance, vos encouragements et votre affection inconditionnelle ont toujours été ma
plus grande force.
Cette réussite est la vôtre avant d'être la mienne.*

*Mes chères sœurs, Riheb et Hadil,
et mon frère Mohamed Ali,
Merci d'avoir toujours été à mes côtés et d'avoir apporté tant de chaleur et de force dans ma
vie.*

*À tous les amoureux de la mer et aux passionnés inspirés par la beauté et le mystère du
monde marin,
Puisse ce modeste travail refléter une petite part de l'admiration que nous portons à la mer.*

*Et à toutes les personnes qui m'ont accompagnée tout au long de cette aventure,
merci pour votre gentillesse, votre soutien et votre présence à mes côtés.*



Remerciements

Je tiens avant tout à remercier Allah, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé la force, la patience, la santé et la volonté nécessaires pour mener ce travail de thèse à son terme. Sans sa bénédiction, ce parcours n'aurait pu aboutir.

Ce travail de recherche a été réalisé principalement au sein du laboratoire Structure, Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem sous la direction du Professeur BELHAKEM Mostefa. Une partie des travaux s'est également déroulée dans le cadre des activités scientifiques du laboratoire Protection, Valorisation des Ressources Marines Littorales et Systématique Moléculaire (LPVRMLSM) sous la direction du Professeur MEZALI Karim. Cette expérience au sein des deux laboratoires m'a permis d'évoluer dans un environnement scientifique enrichissant, marqué par l'échange, l'apprentissage et le partage des connaissances.

Mes plus sincères remerciements s'adressent au Professeur NEMCHI Fadela, directrice de ma thèse, pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail. Je lui suis profondément reconnaissante pour son accompagnement rigoureux, sa disponibilité, ses conseils précieux ainsi que pour son soutien constant tout au long de cette aventure scientifique. Son expérience, son exigence et ses qualités humaines ont été pour moi une véritable source d'inspiration.

J'exprime également ma profonde gratitude au Docteur BOURAHLA Sarra pour son accompagnement scientifique, son écoute et son soutien durant la réalisation de cette thèse. Ses conseils avisés, sa disponibilité et sa générosité dans le partage de ses connaissances m'ont énormément appris et ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie vivement Professeur BELHAKEM Mostefa, directeur du laboratoire SEA2M, pour son accueil au sein du laboratoire ainsi que pour les conditions de travail favorables mises à notre disposition.

Je remercie respectueusement les membres du jury :

Professeur CHADLI Rabah, de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury ; Professeur EL HADJ Zoubida, de l'Université d'Oran 1, pour avoir accepté d'examiner ce travail ; Docteur BENZIDANE Dehiba, de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'intérêt porté à cette thèse

et pour avoir accepté d'en être examinatrice.

Je leur adresse mes sincères remerciements pour le temps consacré à l'évaluation de ce manuscrit ainsi que pour leurs remarques et suggestions constructives.

Je souhaite également remercier chaleureusement les ingénieures du laboratoire : Madame SADJI Rabiaa, Madame TAHRA Hasnia et BENHALOU Miaad, pour leur aide technique et leur gentillesse tout au long de mes travaux expérimentaux.

Je remercie également Professeur BOUCHAMA Abdelghani, directeur du plateau technique d'analyses physico-chimiques (CRAPC) de Mostaganem, pour son aide et sa contribution apportée à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble des enseignants, chercheurs, doctorants et membres des laboratoires SEA2M et LPVRMLSM, ainsi qu'à tous mes collègues avec qui j'ai eu le plaisir de partager des moments scientifiques et humains enrichissants.

Une pensée particulière est adressée à mes amies et collègues : Ahlam, Halima, Zoubida et Hadjer, pour leur présence, leur soutien moral, leur bonne humeur et tous les moments agréables partagés durant ce parcours. Je n'oublie pas non plus tous mes autres collègues et amis, marins et chimistes, qui ont contribué, de près ou de loin, à rendre cette expérience plus agréable et mémorable.

Enfin, mes pensées les plus affectueuses vont à ma famille, pour leur patience, leurs sacrifices, leur soutien indéfectible et leurs encouragements permanents. Leur amour et leur confiance ont toujours été ma plus grande force.

À toutes celles et ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, je témoigne ma profonde reconnaissance et mes plus sincères remerciements.



Résumé



Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le contexte global de la préservation des ressources hydriques à travers le développement de matériaux adsorbants d'origine marine destinés au traitement des eaux contaminées par les métaux lourds, notamment les ions de cuivre. L'objectif principal de ce travail est la valorisation de la biomasse marine locale pour l'élaboration de matériaux fonctionnels performants et durables.

La première partie de cette étude est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de six matériaux : un charbon actif issu de l'algue brune *Sargassum sp.*, une hydroxyapatite obtenue à partir du test de l'oursin violet *Paracentrotus lividus*, un composite combinant les deux matrices (1 :1) par co-broyage, présentant une surface spécifique de $340,22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ainsi que leurs formes magnétisées respectives. La magnétisation a été réalisée par co-précipitation d'oxydes de fer afin d'améliorer les processus d'adsorption.

Les matériaux élaborés ont été caractérisés par différentes techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX (MEB-EDX), l'analyse BET et la spectroscopie XPS. Ces analyses ont permis d'identifier la structure, la composition chimique et les propriétés texturales des matériaux, tout en confirmant la réussite des procédés de synthèse, notamment la formation des phases magnétiques.

La seconde partie du travail porte sur l'application des matériaux synthétisés dans l'élimination des ions cuivre en solution aqueuse. Les performances d'adsorption ont été évaluées à travers l'étude des paramètres influençant le processus ainsi que par l'analyse des cinétiques, des isothermes et des paramètres thermodynamiques. Les résultats ont montré que le composite magnétique (MCO) présente les meilleures performances d'adsorption avec une capacité maximale de 106 mg. g^{-1} et un rendement d'élimination atteignant 96,66 %, l'équilibre étant atteint après 150 min à pH=6. L'analyse cinétique a révélé une adéquation avec le modèle du pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation R^2 supérieurs à 0,99, tandis que l'étude des isothermes a montré une meilleure corrélation avec le modèle de Langmuir, suggérant une adsorption en monocouche sur des sites homogènes.

Une étude de désorption et de régénération a également été menée afin d'évaluer la stabilité et la réutilisabilité des adsorbants. Les essais effectués sur plusieurs cycles ont démontré une bonne conservation des performances, confirmant ainsi la durabilité des matériaux et leur potentiel d'application répétée dans le traitement des eaux.

En définitive, ce travail met en évidence la pertinence de l'exploitation des biomasses marines

comme sources de matériaux adsorbants écologiques, économiques et performants. Il propose une approche intégrée combinant valorisation des ressources naturelles, procédés de synthèse simples et efficacité environnementale, contribuant ainsi au développement de solutions durables pour la dépollution des eaux contaminées.

Mots clés : Biomasse marine, co-broyage, composite, adsorbants magnétiques, adsorption et ions de cuivre.

Abstract

This thesis is set within the global context of water resource preservation through the development of marine origin adsorbent materials intended for the treatment of water contaminated by heavy metals, particularly copper ions. The main objective of this work is the valorization of local marine biomass for the development of high performance and durable functional materials.

The first part of this study is dedicated to the synthesis and characterization of six materials : activated carbon derived from the brown alga *Sargassum sp.*, hydroxyapatite obtained from the test of the purple sea urchin *Paracentrotus lividus*, a composite combining the two matrices (1:1) by co-grinding presenting a specific surface area of $340.22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, as well as their respective magnetized forms. Magnetization was carried out by co-precipitation of iron oxides to enhance adsorption processes.

The developed materials were characterized by various techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with EDX analysis (SEM-EDX), BET analysis, and XPS spectroscopy. These analyzes made it possible to identify the structure, chemical composition, and textural properties of the materials, while confirming the success of the synthesis processes, particularly the formation of magnetic phases.

The second part of the work focuses on the application of the synthesized materials in the removal of copper ions from aqueous solution. The adsorption performances were evaluated through the study of the parameters influencing the process as well as the analysis of kinetics, isotherms, and thermodynamic parameters. The results showed that the magnetic composite (MCO) exhibits the best adsorption performance with a maximum capacity of $106.3 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ and an elimination efficiency reaching 96.66%, with equilibrium being achieved after 150 minutes at pH=6. The kinetic analysis revealed a fit with the pseudo-second order model, with R^2 correlation coefficients exceeding 0.99, while the isotherm study showed a better correlation with the Langmuir model, suggesting monolayer adsorption on homogeneous sites.

A desorption and regeneration study was also conducted to evaluate the stability and reusability of the adsorbents. The tests conducted over several cycles demonstrated a good retention of performance, thus confirming the durability of the materials and their potential for repeated application in water treatment.

Ultimately, this work highlights the relevance of utilizing marine biomasses as sources of ecological, economical, and efficient adsorbent materials. It proposes an integrated approach combining the valorization of natural resources, simple synthesis processes, and environmental efficiency, thereby contributing to the development of sustainable solutions for the depollution of contaminated waters.

Keywords : Marine biomass, co-grinding, composite, magnetic adsorbents, adsorption, and copper ions.

ملخص

تندرج هذه الأطروحة ضمن السياق العام الرامي إلى الحفاظ على الموارد المائية من خلال تطوير مواد مدمصة ذات أصل بحري موجهة لمعالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة، وخاصة أيونات النحاس. ويتمثل الهدف الرئيسي لهذا العمل في تجميع الكتلة الحيوية البحرية المحلية لإعداد مواد وظيفية فعالة ومستدامة.

خُصص الجزء الأول من هذه الدراسة لتحضير وتوصيف ست مواد، وهي: فحم نشط مستخلص من الطحلب البني *Sargassum sp.*، وهيدروكسي أباتيت محضر انطلاقاً من هيكل قنفذ البحر البنفسجي *Paracentrotus lividus*، بالإضافة إلى مركب يجمع بين المادتين بنسبة (1:1) بواسطة الطحن المشترك، حيث بلغت مساحته السطحية النوعية 340.22 م²/غ، إلى جانب الأشكال الممغنطة الخاصة بكل منها. وقد أنجزت عملية الممغنطة بواسطة الترسيب المشترك لأكاسيد الحديد بهدف تحسين عمليات الادمصاص.

تم توصيف المواد المحضرة باستعمال عدة تقنيات، من بينها مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، حيود الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح المقترن بتحليل (SEM-EDX) EDX، تحليل BET، ومطيافية XPS. وقد سمحت هذه التحاليل بتحديد البنية والتركيب الكيميائي والخصائص النسيجية للمواد، كما أكدت نجاح عمليات التحضير، لا سيما تشكل الأطوار المغناطيسية.

أما الجزء الثاني من العمل فقد خُصص لتطبيق المواد المحضرة في إزالة أيونات النحاس من المحاليل المائية. وتم تقييم كفاءة الادمصاص من خلال دراسة العوامل المؤثرة في العملية، إضافة إلى تحليل الحركية، ومتساويات الادمصاص، والمعاملات الترموديناميكية. وأظهرت النتائج أن المركب المغناطيسي (MCO) يحقق أفضل أداء ادمصاصي، بسعة ادمصاص قصوى بلغت 106.3 ملغ/غ، ونسبة إزالة وصلت إلى 96.66%، حيث تحقق التوازن بعد 150 دقيقة عند pH=6 كما بين التحليل الحركي توافق النتائج مع نموذج Pseudo-second ordre، بمعاملات ارتباط R^2 تجاوزت 0.99، في حين أظهرت دراسة متساويات الادمصاص توافقاً أفضل مع نموذج لانغموير (Langmuir)، مما يشير إلى حدوث ادمصاص أحادي الطبقة على مواقع متجانسة. وقد أنجزت أيضاً دراسة لإزالة الأخير وتجديد المواد بهدف تقييم استقرارها وقابليتها لإعادة الاستخدام. وأثبتت التجارب المنجزة على عدة دورات احتفاظ المواد بكفاءة جيدة، مما يؤكد استدامتها وإمكانية استخدامها المتكرر في معالجة المياه.

وفي الختام، يبرز هذا العمل أهمية استغلال الكتل الحيوية البحرية كمصادر لمواد مدمصة صديقة للبيئة، اقتصادية وفعالة . كما يقترح مقارنة متكاملة تجمع بين تثمين الموارد الطبيعية، وبساطة طرق التحضير، والفعالية البيئية، بما يساهم في تطوير حلول مستدامة لمعالجة المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: الكتلة الحيوية البحرية، الطحن المشترك، المركبات، المدمصات المغناطيسية، الادمصاص، أيونات النحاس.



Listes des tableaux, figures et abréviations



Liste des tableaux

Chapitre II : *Biomatériaux d'origine marine*

Tableau II.1. Propriétés structurales et physicochimiques des biomatériaux d'origine marine	24
--	----

Chapitre III : *Adsorption des ions cuivre (II) en milieu aqueux*

Tableau III.1. Effets toxiques du cuivre selon les organismes	45
--	----

Chapitre IV : *Procédure expérimentale.*

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés	61
---	----

Chapitre V : *Résultats et discussion*

Tableau V.1. Bandes caractéristiques des matériaux étudiés	84
Tableau V.2. Estimation de la fraction massique de magnétite	89
Tableau V.3. Estimation de la magnétisation à saturation théorique	90
Tableau V.4. Caractéristiques texturales des matériaux CA, HAP, CO, MCA, MHAP et MCO issues des analyses BET et BJH	96
Tableau V.5. Paramètres opératoires utilisés pour l'étude d'adsorption du Cu^{2+} sur CO et MCO	108
Tableau V.6. Résultats des essais de sélection du ratio massique du composite	109
Tableau V.7. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cu^{2+}	112
Tableau V.8. Paramètres cinétiques de l'adsorption du Cu^{2+} déterminés pour les trois matériaux étudiés à différentes concentrations à 308 K	117
Tableau V.9. Paramètres des modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin obtenus pour les six matériaux étudiées	120

Liste des figures

Chapitre I : *Présentation du : Sargassum sp. et Paracentrotus lividus* —

Figure I.1. Morphologie d'une algue brune : <i>Sargassum</i> sp	9
Figure I.2. Composition chimique des algues brunes	10
Figure I.3. Observation morphologique de <i>Paracentrotus lividus</i> : individu entier (à droite) et son test (à gauche)	12

Chapitre II : *Biomatériaux d'origine marine* —

Différents types de charbon actif selon leur forme : (1) charbon actif en poudre (CAP), (2) charbon actif en grains (CAG) et (3) charbon actif extrudé (CAE).	26
Figure II.2. Schéma illustratif de la classification des pores (macropores, mésopores et micropores) selon leur taille	29
Figure II.3. Représentation tridimensionnelle de la structure cristalline de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Source : Adapté de ChemTube3D (University of Liverpool)	30
Figure II.4. Principales sources marines utilisées comme précurseurs pour la synthèse de l'hydroxyapatite.	34

Chapitre III : *Adsorption des ions cuivre (II) en milieu aqueux* —

Figure III.1. Représentation schématique de la classification des isothermes d'adsorption selon Giles (types L, S, H et C)	50
Figure III.2. Schéma du cycle adsorption–désorption du Cu^{2+} et régénération des adsorbants	54

Chapitre IV : *Procédure expérimentale* —

Figure IV.1. Carte de localisation des stations de prélèvement dans la région de Mostaganem (Algérie)	62
Figure IV.2. Transformation de l'algue marine en poudre d'algue (Échelle : 2 cm) .	62

Figure IV.3. Transformation du test de <i>Paracentrotus lividus</i> en poudre (Échelle : 2 cm)	63
Figure IV.4. Schéma du protocole de préparation du charbon actif à partir de l'algue <i>Sargassum sp</i>	64
Figure IV.5. Schéma du protocole de synthèse de l'hydroxyapatite à partir du test d'oursin <i>Paracentrotus lividus</i>	65
Figure IV.6. Broyeur mécanique Fritsch Pulverisette (modèle 02.102) employé pour la préparation des composites.	66
Figure IV.7. Représentation schématique des étapes de préparation du composite et composite magnétique.	67
Figure IV.8. Spectromètre Bruker muni d'un accessoire ATR (Attenuated Total Reflectance)	68
Figure IV.9. Diffractomètre SmartLab Rigaku	69
Figure IV.10. Microscope Thermo Scientific Phenom Pharos G2.....	70
Figure IV.11. Analyseur de surface spécifique ASAP 2020 Micromeritics	71
Figure IV.12. Spectromètre XPS JEOL JPS-9030	72
Figure IV.13. Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA)	73
Figure IV.14. Spectromètre d'absorption atomique (SAA) de type ZEEnit 700 P utilisé pour la détermination du cuivre.	74
Figure IV.15. Courbe d'étalonnage des ions Cu^{2+} obtenue par spectroscopie d'absorption atomique à 324,8 nm	75
Figure IV.16. Schéma du dispositif expérimental en mode batch pour l'étude de l'adsorption du cuivre	85

Chapitre V : *Résultats et discussion*

Figure V.1. Spectres infrarouges (FTIR) des matériaux CA, HAP, CO, MCA, MHAP et MCO	87
--	----

Figure V.2. Représentation graphique des diffractogrammes des matériaux CA, MCA, HAP, MHAP, CO et MCO	91
Figure V.3. Mise en évidence expérimentale de la magnétisation et de la séparation magnétique du composite MCO sous l'effet d'un champ magnétique externe.....	91
Figure V.4. Photographie des suspensions de MCA, MHAP et MCO exposées à un champ magnétique externe	93
Figure V.5. Caractérisation élémentaire par spectroscopie EDX des matériaux synthétisés : CA (a1), MCA (a2), HAP (b1), MHAP (b2), CO (c1), et MCO (c2)	94
Figure V.6. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB): CA(a), MCA(b), HAP(c), MHAP(d), CO(e) et MCO(f)	96
Figure V.7. Isothermes d'adsorption–désorption d'azote à 77 K et distributions des tailles de pores (méthode BJH) des matériaux CA, HAP, CO, MCA, MHAP et MCO	97
Figure V.8. Points de charge nulle (pH _{pcz}) pour CA, MCA, HAP, MHAP, CO et MCO	98
Figure V.9. Spectres XPS globaux et composition atomique de surface des matériaux magnétiques (MCA, MHAP, MCO)	99
Figure V.10. Influence du temps de contact sur le taux d'élimination du Cu ²⁺ par CA, MCA, HAP et MHAP.....	100
Figure V.11. Influence de la dose sur le taux d'élimination du Cu ²⁺ par CA, MCA, HAP et MHAP	102
Figure V.12. Influence du pH sur le taux d'adsorption du Cu ²⁺ par CA, MCA, HAP et MHAP.....	104
Figure V.13. Influence de la température (218K ,308K et 318K) sur le taux d'élimination du Cu ²⁺	106
Figure V.14. Influence des différents ratios massiques HAP : CA sur l'efficacité d'adsorption du Cu ²⁺	107
Figure V.15. Représentation graphique de ln (K _d) en fonction de 1/T pour les matériaux étudiés à deux concentrations différentes.....	109

Figure V.16. Représentation des modèles de la cinétique d'adsorption des ions du Cu^{2+} des matériaux étudiées	111
Figure V.17. Type d'isothermes d'adsorption du Cu^{2+} des matériaux étudiées	116
Figure V.18. Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur les matériaux selon le modèle de Langmuir	118
Figure V.19. Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur les matériaux selon le modèle de Freundlich	121
Figure V.20. Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur les matériaux selon le modèle de Temkin	122
Figure V.21. Étude de la régénération des matériaux MHAP, MCA et MCO : efficacité de désorption et performances sur plusieurs cycles	123
Figure V.22. Spectres XPS haute résolution des régions C 1s, O 1s, P 2p des matériaux magnétisés avant et après adsorption des ions Cu^{2+}	125
Figure V.23. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) après adsorption des ions de cuivre : MCA(a), MHAP(b) et MCO(c)	127
Figure V.24. Composition élémentaire EDX après adsorption des ions de cuivre des matériaux magnétiques	128
Figure V.25. Représentation schématique des interactions impliquées dans l'adsorption du Cu^{2+} sur les matériaux magnétiques	129

Liste des abréviations

CA : Charbon actif

HAP : Hydroxyapatite

CO : Composite

MCA : Charbon actif magnétique

MHAP : Hydroxyapatite magnétique

MCO : Composite magnétique

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

OMS : Organisation mondiale de la Santé

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

MEB-EDX : Microscopie Électronique à Balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie

BET : Brunauer–Emmett–Teller

XPS : Spectroscopie photoélectronique X

pH_{pcz} : pH au point de charge zéro

Conc : Concentration

PFO : Pseudo-premier ordre

PSO : Pseudo-second ordre

D-IP : Diffusion intraparticulaire

R² : Coefficient de corrélation

PHA : Polyhydroxyalcanoates



Table des matières



Dédicace

Remerciements

Résumé

Listes des tableaux, figures et abréviations

Introduction générale

Première partie : *synthèse bibliographique*

Chapitre I : *Présentation du : Sargassum sp. et Paracentrotus lividus*

I.1. Introduction	1
I.2. Les macroalgues marines : importance écologique et scientifique.....	8
I.2.1. Le genre <i>Sargassum</i>	9
I.2.2. Composition biochimique de <i>Sargassum sp</i>	9
I.2.3. Groupements fonctionnels de <i>Sargassum</i> impliqués dans l'adsorption	11
I.3. Les échinodermes : intérêt et potentiel de valorisation.....	11
I.3.1. L'oursin violet <i>Paracentrotus lividus</i>	12
I.3.2. Composition chimique et minérale du test	12
I.3.3. Valorisation du test d'oursin dans la synthèse de matériaux calciques.....	13
I. Références bibliographiques.....	14

Chapitre II : *Biomatériaux d'origine marine*

II.1. Introduction	21
II.2. Généralités sur les biomatériaux d'origine marine	21
II.2.1. Classification chimique et biologique des biomatériaux marins	22
II.2.1.1. Polymères marins	22
II.2.1.2. Biocéramiques marines	23
II.2.1.3. Molécules bioactives marines	23
II.2.2. Propriétés structurales et physicochimiques des biomatériaux marins	25

II.2.3. Utilisation des biomatériaux marins comme précurseurs de matériaux fonctionnels	25
II.2.3.1. Les charbons actifs	26
II.2.3.1.1.Procédé de fabrication	27
II.2.3.1.2. Paramètres d'activation et influence sur les propriétés	28
II.2.3.1.3. Propriétés texturales des charbons actifs.....	29
II.2.3.2. Hydroxyapatite	30
II.2.3.2.1. Propriétés physicochimiques de l'hydroxyapatite	31
II.2.3.2.2. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite	33
II.2.3.2.3. Sources marines de synthèse de l'hydroxyapatite.....	34
II.2.4. Les composites	35
II.2.4.1. Classification des matériaux composites	35
II.2.4.2. Applications des composites dans le domaine environnemental.....	35
II.2.5. Matériaux magnétiques	36
II. Références bibliographiques	37

Chapitre III : Adsorption des ions cuivre (II) en milieu aqueux

III.1. Introduction	43
III.2. Généralités sur le cuivre.....	43

III.2.1. Propriétés physicochimiques du cuivre	43
III.2.2. Spéciation du Cu^{2+} en milieu aqueux	44
III.2.3. Toxicité du cuivre	44
III.3. Définition de l'adsorption	45
III.3.1. Types d'adsorption	45
III.3.2. Mécanismes d'adsorption du cuivre en solution aqueuse	45
III.3.3. Facteurs influençant l'adsorption du cuivre	47
III.3.4. Modélisation de l'adsorption du cuivre	47
III.3.4.1. Cinétique d'adsorption	47
III.3.4.2. Isothermes d'adsorption	49
III.3.4.3. Classification des isothermes selon Giles	50
III.3.4.4. Analyse thermodynamique du processus d'adsorption	51
III.5. Adsorbants marins pour l'élimination du cuivre	52
III.6. Désorption et régénération	53
III. Références bibliographiques	55

Chapitre IV : *Procédure expérimentale*

IV.1. Introduction	60
IV.2. Matériels et Méthodes	60
IV.2.1. Réactifs	60
IV.2.2. Polluant étudié	61
IV.2.3. Préparation des biomasses marines	62
IV.2.3.1. Préparation du charbon actif (CA)	63

IV.2.3.2. Préparation de L'Hydroxyapatite (HAP)	64
IV.2.4. Elaboration du composite (CO)	65
IV.2.5. Préparation des matériaux magnétiques	66
IV.2.6. Caractérisation.....	67
IV.2.6.1. Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	67
IV.2.6.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	68
IV.2.6.3. Microscopie Électronique à Balayage couplée à l'Analyse EDX	69
IV.2.6.4. Analyse texturale par adsorption d'azote (BET et BJH)	70
IV.2.6.5. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	71
IV.2.6.6. Détermination du point de charge nulle (pH _{PCZ})	72
IV.2.7. Détermination de la concentration en cuivre par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	72
IV.2.8. Étude de l'adsorption du cuivre	75
IV.2.9. Étude de la désorption et la régénération	76
IV. Références bibliographiques	79

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1. Introduction	82
V.2. Caractérisation des matériaux	86
V.2.1. Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	87
V.2.2. Analyse diffraction des rayons X (DRX)	87
V.2.3. Estimation semi-quantitative des propriétés magnétiques	88
V.2.3.1. Identification de la phase magnétique par DRX	88
V.2.3.2. Estimation de la taille des cristallites de Fe ₃ O ₄	89
V.2.3.3. Estimation de la fraction massique de magnétite	92
V.2.4. Microscopie électronique à balayage des matériaux (MEB)	95

V.2.5. Analyse Brunauer-Emmett-Teller (BET) des matériaux	98
V.2.6. pH de point de charge zéro (pH_{pcz})	99
V.2.7. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	100
V.3. Étude de l'adsorption du Cu²⁺	100
V.3.1. L'effet du temps de contact	102
V.3.2. Effet de la dose	104
V.3.3. Effet du pH	106
V.3.4. Effet de la température	108
V.3.5. Optimisation des conditions opératoires pour l'adsorption du Cu²⁺ par les composites CO et MCO	109
V.3.6. Analyse thermodynamique de l'adsorption des ions Cu²⁺	113
V.3.7. Étude cinétique	118
V.3.8. Étude des isothermes d'adsorption du Cu²⁺	124
V.4. Étude de la désorption et de la régénération	125
V.5. Mécanisme d'adsorption	126
V. Références bibliographiques	133

Conclusion

Annexes



Introduction Générale



La préservation des ressources hydriques constitue aujourd'hui l'un des défis environnementaux majeurs du XXI^e siècle. L'eau, élément vital au développement des écosystèmes et des sociétés humaines, subit une pression croissante liée à l'industrialisation accélérée, à l'expansion urbaine et à l'intensification des activités agricoles. Ces transformations ont conduit à une contamination progressive des milieux aquatiques par divers polluants, parmi lesquels les métaux lourds qui occupent une place particulièrement préoccupante [1–3].

Contrairement aux polluants organiques biodégradables, les métaux lourds sont persistants, non biodégradables et susceptibles de s'accumuler dans les chaînes trophiques [4]. Le cuivre (Cu^{2+}), bien qu'essentiel au métabolisme biologique à l'état de trace, devient toxique lorsque sa concentration dépasse les seuils admissibles. Une exposition excessive peut entraîner des effets néfastes sur les organismes aquatiques, perturber les fonctions enzymatiques et générer un stress oxydatif important [5,6]. Les principales sources de contamination en cuivre incluent les effluents industriels (galvanoplastie, exploitation minière, industries électroniques), les rejets agricoles ainsi que la corrosion des infrastructures hydrauliques [7].

Face à cette problématique, de nombreuses technologies de traitement des eaux ont été développées, telles que la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse ou l'électrocoagulation [8,9]. Bien que performantes, ces techniques présentent souvent des limites liées à leur coût élevé, à leur consommation énergétique importante ou à la production de boues secondaires nécessitant un traitement complémentaire [10].

Dans ce contexte, l'adsorption s'est imposée comme une alternative particulièrement attractive en raison de sa simplicité opérationnelle, de son efficacité à faible concentration et de sa flexibilité d'application [11,12]. L'efficacité de cette technique dépend néanmoins fortement de la nature et des propriétés physicochimiques de l'adsorbant utilisé [13].

Ces dernières années, une attention croissante s'est portée vers le développement d'adsorbants issus de ressources naturelles renouvelables, dans une optique de durabilité et de valorisation des biomasses locales. Les biomasses marines, en particulier, représentent une source abondante et sous-exploitée de matériaux riches en groupements fonctionnels actifs tels que les hydroxyles, carboxyles et phosphates, capables d'interagir avec les ions métalliques [14–16].

Les algues brunes du genre *Sargassum* sont reconnues pour leur teneur élevée en alginate, un polymère naturel présentant une forte affinité pour les cations divalents [17,18]. Par ailleurs, les structures calcifiées d'échinodermes marins, notamment *Paracentrotus lividus*, constituent

une source naturelle de carbonate et de calcium pouvant être transformée en hydroxyapatite, un matériau inorganique largement étudié pour ses propriétés d'adsorption des métaux lourds [19,20].

Au-delà de l'utilisation individuelle de ces matériaux, l'ingénierie des composites organo-minéraux permet d'exploiter les propriétés complémentaires de matrices carbonées et phosphatées, favorisant ainsi une synergie structurale et fonctionnelle [20]. L'introduction d'une phase magnétique, généralement à base de magnétite (Fe_3O_4), représente une avancée supplémentaire, facilitant la séparation et la récupération des adsorbants après traitement par simple application d'un champ magnétique [21,22]. Cette approche améliore significativement la réutilisabilité et la viabilité économique du procédé.

Malgré les avancées scientifiques dans ce domaine, peu d'études intègrent simultanément : la valorisation de biomasse marine locale, la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques, la magnétisation des adsorbants, et une étude mécanistique approfondie combinant cinétique, isothermes, thermodynamique et analyses de surface avancées telles que la spectroscopie XPS.

L'objectif principal de ce travail est de développer et d'évaluer six matériaux adsorbants issus de ressources marines : le charbon actif (CA) dérivé d'algues brunes, l'hydroxyapatite (HAP) obtenue à partir d'oursins marins, leur composite (CO), ainsi que leurs formes magnétisées respectives (MCA, MHAP et MCO). Cette étude vise non seulement à comparer leurs performances d'élimination du cuivre en solution aqueuse, mais également à comprendre en profondeur les mécanismes d'interaction mis en jeu.

Pour atteindre ces objectifs, une approche multidisciplinaire a été adoptée. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques analytiques (FTIR, DRX, MEB-EDX, BET, XPS) afin d'établir leurs propriétés structurales, morphologiques et chimiques. Les performances d'adsorption ont été étudiées en fonction de plusieurs paramètres opératoires (temps de contact, pH, dose, température), puis modélisées à l'aide de modèles cinétiques et isothermes classiques. Une analyse thermodynamique a permis de déterminer la nature et la spontanéité du processus, tandis qu'une étude de désorption et de régénération a évalué la stabilité et la durabilité des matériaux.

La présente thèse est structurée en plusieurs parties complémentaires, organisées de manière progressive :

Première partie : Synthèse bibliographique

Cette partie regroupe trois chapitres consacrés aux fondements théoriques et scientifiques nécessaires à la compréhension du travail réalisé. Présentant les fondements théoriques relatifs à la contamination des eaux par le cuivre, aux principes de l'adsorption ainsi qu'aux différents modèles cinétiques et isothermes. Elle aborde également les biomatériaux marins, notamment l'algue brune du genre *Sargassum*, l'oursin violet (*Paracentrotus lividus*), ainsi que les composites et les matériaux magnétisés utilisés dans le traitement des eaux.

Deuxième partie : Procédure expérimentale

Ce chapitre décrit de manière détaillée : La préparation et la synthèse des six matériaux élaborés (CA, HAP, CO, MCA, MHAP et MCO) ; les protocoles expérimentaux adoptés pour les essais d'adsorption en mode batch ; les méthodes de désorption et de régénération ; enfin, les différentes techniques de caractérisation physicochimique utilisées (IRTF, DRX, MEB-EDX, BET, XPS, pHPcz, SAA).

Troisième partie : Résultats et discussion

Ce chapitre constitue la partie essentielle scientifique de la thèse qui discute les résultats de caractérisation structurale et texturale des matériaux ; l'évaluation des performances d'adsorption des ions Cu^{2+} en fonction des paramètres opératoires ; la modélisation cinétique, isotherme et thermodynamique ; la proposition d'un mécanisme d'adsorption basé sur les analyses spectroscopiques ; l'étude de désorption et de régénération des matériaux. Et enfin, L'analyse comparative des six matériaux qui permet d'identifier les synergies structurales responsables des meilleures performances.

Conclusion générale et perspectives

Nous concluons ce travail par une synthèse des principaux résultats obtenus, mettant en évidence les contributions scientifiques de ce travail. Cette partie propose également des perspectives d'amélioration, d'optimisation et d'application à plus grande échelle, notamment dans une optique de valorisation durable des biomasses marines.

Références bibliographiques

- [1] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, clinical and environmental toxicology: volume 3: environmental toxicology*, 133-164.
- [2] C.J. Vörösmarty, P.B. McIntyre, M.O. Gessner, D. Dudgeon, A. Prusevich, P. Green, S. Glidden, S.E. Bunn, C.A. Sullivan, C.R. Liermann, P.M. Davies, Global threats to human water security and river biodiversity, *Nature* 467 (2010) 555–561. <https://doi.org/10.1038/nature09440>.
- [3] L.S. Pereira, Water, Agriculture and Food: Challenges and Issues, *Water Resour Manage* 31 (2017) 2985–2999. <https://doi.org/10.1007/s11269-017-1664-z>.
- [4] N.B. Saidon, R. Szabó, P. Budai, J. Lehel, Trophic transfer and biomagnification potential of environmental contaminants (heavy metals) in aquatic ecosystems, *Environmental Pollution* 340 (2024) 122815. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122815>.
- [5] S., A. Ahmed, S. Lodhi, S. Shukla, Copper toxicity in aquatic ecosystem: A Review, *Int. J. Fish. Aquat. Stud.* 11 (2023) 134–138. <https://doi.org/10.22271/fish.2023.v11.i4b.2835>.
- [6] W. Liao, Z. Zhu, C. Feng, Z. Yan, Y. Hong, D. Liu, X. Jin, Toxicity mechanisms and bioavailability of copper to fish based on an adverse outcome pathway analysis, *Journal of Environmental Sciences* 127 (2023) 495–507. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.06.002>.
- [7] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- [8] N.S. Nemeş, A. Negrea, M. Ciopec, P. Negrea, N. Duţeanu, D.M. Duda-Seiman, Heavy Metal Ion Removal: A Global Review of Wastewater Treatment Technologies, *International Journal of Molecular Sciences* 27 (2026) 1741. <https://doi.org/10.3390/ijms27041741>.
- [9] N.A.A. Qasem, R.H. Mohammed, D.U. Lawal, Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, *Npj Clean Water* 4 (2021) 36. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>.
- [10] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.

- [11] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ Chem Lett* 17 (2019) 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- [12] Q. Hu, L. Hao, Adsorption Technologies in Wastewater Treatment Processes, *Water* 17 (2025) 2335. <https://doi.org/10.3390/w17152335>.
- [13] S. Satyam, S. Patra, Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review, *Heliyon* 10 (2024) e29573. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29573>.
- [14] M. Bilal, T. Rasheed, J.E. Sosa-Hernández, A. Raza, F. Nabeel, H.M.N. Iqbal, Biosorption: An Interplay between Marine Algae and Potentially Toxic Elements—A Review, *Marine Drugs* 16 (2018) 65. <https://doi.org/10.3390/md16020065>.
- [15] Suresh, R., Rajendran, S., Chen, W. H., Soto-Moscoso, M., Sundaram, T., Jalil, A. A., & Rajamani Sekar, S. K. (2024). A review on algae-mediated adsorption and catalytic processes for organic water pollution remediation. *Frontiers in Materials*, 11, 1432704.
- [16] Kozyatnyk, I., Benavente, V., Weidemann, E., & Jansson, S. (2025). Adsorption of organic contaminants of emerging concern using microalgae-derived hydrochars. *Scientific Reports*, 15(1), 9059.
- [17] A. Mohammed, C. Mohammed, A. Mautner, M. Kistow, P. Chaitram, A. Bismarck, K. Ward, On the performance of Sargassum-derived calcium alginate ion exchange resins for Pb²⁺ adsorption: batch and packed bed applications, *Environ Sci Pollut Res* 31 (2024) 31224–31239. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33314-w>.
- [18] X. Gao, C. Guo, J. Hao, Z. Zhao, H. Long, M. Li, Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives, *Int J Biol Macromol* 164 (2020) 4423–4434. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046>.
- [19] M. Cescon, F. Chiefa, T. Chenet, M. Mancinelli, C. Stevanin, A. Martucci, L. Pasti, Hydroxyapatite-Based Adsorbent Materials from Aquaculture Waste for Remediation of Metal-Contaminated Waters: Investigation of Cadmium Removal, *Clean Technologies* 7 (2025) 34. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol7020034>.
- [20] M.A. Shreadah, O.E.M. Rizk, M.A. Aly-Eldeen, A.R. Rashad, M.E. Mahmoud, Removal of Some Toxic Ions from Seawater and Wastewater by Sorption onto Natural,

Synthetic Hydroxyapatite and Alginate-Hydroxyapatite Composite Nanoparticles: A Comparative Study, JEP 10 (2019) 1155–1173. <https://doi.org/10.4236/jep.2019.109069>.

[21] X. Wang, M. Yang, Y. Zhang, J. Li, H. Wang, W. Yang, G. Li, W. Tan, *Enhancing Cu^{2+} adsorption via surface functional group evolution in NaOH-treated magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ core-shell composites, Process Safety and Environmental Protection 201 (2025) 107490. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107490>.

[22] P. Kumar, A.K. Patel, R.R. Singhania, C.-W. Chen, R.G. Saratale, C.-D. Dong, Enhanced copper (II) bioremediation from wastewater using nano magnetite (Fe_3O_4) modified biochar of *Ascophyllum nodosum*, Bioresource Technology 388 (2023) 129654. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129654>.



Première partie : Synthèse bibliographique



Chapitre I : *Présentation du : Sargassum sp. et Paracentrotus lividus*

I.1. Introduction

Le milieu marin représente une source remarquable de biodiversité et de biomasse, offrant un large éventail d'organismes aux caractéristiques biologiques et structurales variées [1]. Ces ressources marines suscitent un intérêt croissant dans les domaines des biomatériaux et de la valorisation durable, en raison de leur richesse chimique et de leurs propriétés spécifiques [2].

Parmi ces organismes, les algues brunes du genre *Sargassum* occupent une place importante. Présentes dans de nombreuses zones côtières, elles se distinguent par leur composition riche en polysaccharides structuraux, en composés bioactifs et en éléments minéraux [3–5]. Cette diversité biochimique en fait une biomasse prometteuse pour différentes applications scientifiques et environnementales.

De leur côté, les oursins, notamment *Paracentrotus lividus*, sont des échinodermes largement répandus dans les zones méditerranéennes et atlantiques [6]. Leur structure externe, constituée principalement de carbonate de calcium organisé de manière particulière, présente un intérêt scientifique notable, notamment dans le cadre de la valorisation de biomatériaux d'origine marine [7].

L'étude conjointe de ces deux organismes s'inscrit ainsi dans une approche visant à mieux comprendre leurs caractéristiques biologiques et structurales, afin d'explorer leur potentiel dans des applications à visée environnementale et technologique.

I.2. Les macroalgues marines : importance écologique et scientifique

Les macroalgues marines constituent un groupe d'organismes photosynthétiques jouant un rôle essentiel dans le fonctionnement des écosystèmes côtiers. Elles participent activement à la production primaire, à la fixation du carbone et à la structuration des habitats marins [8]. En formant des peuplements denses, elles créent des microenvironnements favorables au développement de nombreuses espèces animales et végétales. En ce sens, elles sont souvent considérées comme des « espèces ingénieures », capables de modifier leur environnement et d'influencer la dynamique écologique locale [9].

Parmi ces macroalgues, les algues brunes occupent une place importante, notamment en raison de leur abondance et de leur richesse biochimique [9]. Le genre *Sargassum* fait partie des

représentants les plus étudiés de ce groupe [10]. Largement distribué dans les zones côtières tempérées et tropicales, il présente un intérêt particulier tant sur le plan écologique que dans le domaine de la valorisation des biomasses marines [10].

I.2.1. Le genre *Sargassum*

Le genre *Sargassum* occupe une place importante dans les écosystèmes côtiers. Ces algues se développent principalement sur des substrats rocheux et peuvent former des peuplements denses qui contribuent à la structuration du milieu marin [11] .

Les espèces de *Sargassum* présentent un thalle bien différencié, composé d'un axe principal, de ramifications et de structures foliacées [11]. Certaines possèdent des vésicules aérifères qui favorisent leur flottabilité et leur exposition à la lumière. Leur paroi cellulaire est riche en polysaccharides, notamment en alginate, ce qui explique l'intérêt croissant pour leur valorisation dans le domaine des biomatériaux [12].



Figure I.1. Morphologie d'une algue brune : *Sargassum* sp. (prise par BENHADDA A).

I.2.2. Composition biochimique de *Sargassum* sp.

Les algues brunes du genre *Sargassum* se distinguent par une composition biochimique riche et variée, influencée par l'espèce, la saison, les conditions environnementales et la zone géographique [13]. De manière générale, leur biomasse est principalement constituée de polysaccharides structuraux, de composés phénoliques, de protéines, de lipides et d'éléments minéraux [14].

Les polysaccharides représentent la fraction majoritaire de la matière sèche. Parmi eux, les alginates constituent le principal composant de la paroi cellulaire. Ces copolymères d'acides mannuronique et guluronique peuvent représenter environ 20 à 40 % de la matière sèche selon les espèces et les conditions de croissance. Les fucoïdanes, polysaccharides sulfatés riches en fucose, sont également présents et contribuent aux propriétés biologiques et fonctionnelles de l'algue [15].

Les composés phénoliques, notamment les phlorotannins spécifiques aux algues brunes, sont présents en quantités variables et jouent un rôle dans la protection contre le stress oxydatif et les agressions environnementales [16].

La fraction protéique est généralement modérée (environ 5 à 15 % de la matière sèche), tandis que la teneur en lipides reste relativement faible comparée aux organismes terrestres [17].

Enfin, *Sargassum* est riche en éléments minéraux, notamment en calcium, magnésium, potassium et sodium, ce qui reflète son environnement marin [18]. Cette composition minérale peut influencer ses propriétés physicochimiques et son comportement en milieu aqueux.

Cette richesse biochimique confère au *Sargassum* un potentiel important pour des applications dans le domaine des biomatériaux et de l'adsorption, en raison de la présence de groupements fonctionnels capables d'interagir avec différentes espèces chimiques [19].

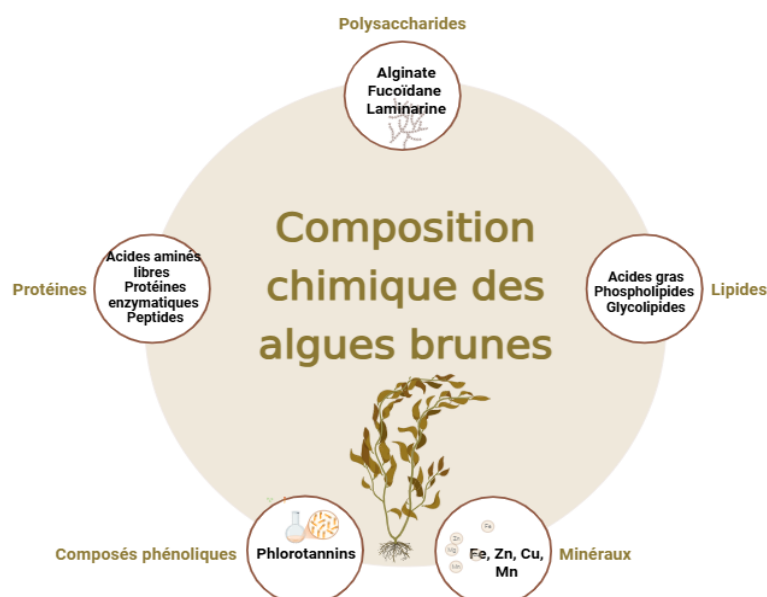


Figure I.2. Composition chimique des algues brunes (Réalisé par BENHADDA A).

I.2.3. Groupements fonctionnels de Sargassum impliqués dans l'adsorption

L'intérêt de la biomasse de *Sargassum* dans les applications environnementales est étroitement lié à la richesse de sa paroi cellulaire en groupements fonctionnels réactifs [20]. Ces fonctions chimiques, principalement portées par les polysaccharides et les composés phénoliques, jouent un rôle crucial dans les interactions avec les ions métalliques en solution [21].

Les groupements hydroxyle ($-OH$), largement présents dans les chaînes polysaccharidiques telles que les alginates et les fucoïdanes, participent aux interactions de surface, notamment par la formation de liaisons hydrogène ou par des phénomènes de coordination avec les cations métalliques [22].

Les groupements carboxyle ($-COOH$), issus des unités d'acides mannuronique et guluronique constituant l'alginate, sont particulièrement importants [23]. En fonction du pH du milieu, ces fonctions peuvent se transformer en $-COO^-$ et porter une charge négative, favorisant ainsi l'attraction et la fixation des ions Cu^{2+} par échange ionique ou par complexation [24].

Les groupements sulfatés ($-SO_3^-$), présents dans les fucoïdanes, renforcent également la charge négative de la surface et contribuent aux interactions électrostatiques avec les cations métalliques [25].

Enfin, les composés phénoliques caractéristiques des algues brunes peuvent intervenir dans la formation de complexes grâce à leurs atomes d'oxygène capables de coordonner les ions métalliques [26].

I.3. Les échinodermes : intérêt et potentiel de valorisation

Les échinodermes représentent un groupe d'organismes marins caractérisés par la présence d'un squelette interne calcifié constitué principalement de carbonate de calcium [27]. Cette structure minérale organisée leur confère des propriétés mécaniques et structurales particulières, qui suscitent un intérêt croissant dans le domaine des biomatériaux [28].

Au-delà de leur rôle écologique, ces organismes sont étudiés comme sources naturelles de matériaux minéraux pouvant être valorisés après transformation [29]. Leur composition riche en calcium et leur organisation microstructurale les rendent particulièrement intéressants comme précurseurs de matériaux fonctionnels, notamment dans des applications environnementales telles que l'adsorption de contaminants métalliques [30–32].

l'oursin violet *Paracentrotus lividus* constitue une espèce d'intérêt en raison des caractéristiques structurales et minérales de son test et de ses piquants [33].

I.3.1. L'oursin violet *Paracentrotus lividus*

L'oursin violet *Paracentrotus lividus* est un échinoderme largement répandu le long des côtes méditerranéennes et atlantiques [34]. Il vit principalement dans les zones peu profondes, sur des substrats rocheux, où il joue un rôle important dans l'équilibre des écosystèmes marins en régulant la croissance des macroalgues [35].

Son corps globulaire est protégé par une structure rigide appelée test, souvent assimilée à une coquille. Ce test est formé de plaques calcaires solidement assemblées, sur lesquelles sont fixés des piquants mobiles. Sur le plan minéral, cette structure est constituée majoritairement de carbonate de calcium, principalement sous forme de calcite magnésienne, organisée selon une architecture tridimensionnelle spécifique [36].

Cette organisation confère au squelette de l'oursin à la fois résistance mécanique et légèreté [37]. Grâce à sa composition riche en calcium et à sa microstructure naturellement organisée, le test de *P. lividus* représente une ressource intéressante pouvant être valorisée dans le domaine des biomatériaux, notamment après des traitements adaptés [38, 39].



Figure I.3. Observation morphologique de *Paracentrotus lividus* : individu entier (à droite) et son test (à gauche) (prise par BENHADDA A.).

I.3.2. Composition chimique et minérale du test

Le test de *Paracentrotus lividus* est principalement constitué de carbonate de calcium (CaCO_3), organisé sous forme de calcite magnésienne. Cette phase minérale représente la fraction majoritaire de la structure et assure la rigidité mécanique de l'organisme. La présence de magnésium substitué dans le réseau cristallin de la calcite influence les propriétés structurales et la stabilité du matériau [40, 41].

Outre le carbonate de calcium, le test contient également une faible fraction organique composée principalement de protéines et de polysaccharides. Cette matrice organique joue un rôle important dans le contrôle de la minéralisation et dans l'organisation tridimensionnelle du squelette [42]. L'association étroite entre la phase minérale et la phase organique confère au matériau une structure hiérarchique caractéristique des biomatériaux naturels [43].

Des éléments traces tels que le sodium, le potassium ou le strontium peuvent également être présents en quantités variables, en fonction des conditions environnementales [44]. Cette composition minérale et organique confère au test une structure poreuse naturelle, susceptible d'être valorisée après traitement thermique ou transformation chimique, notamment pour la production de matériaux à base de calcium [45–47].

I.3.3. Valorisation du test d'oursin dans la synthèse de matériaux calciques

La composition majoritairement calcaire du test de *Paracentrotus lividus* en fait une source naturelle intéressante de calcium pour la préparation de matériaux à base de phosphates de calcium [48]. Le carbonate de calcium présent sous forme de calcite magnésienne peut, après traitement thermique ou réaction chimique appropriée, être transformé en composés plus stables tels que l'hydroxyapatite [49].

La conversion du CaCO_3 en hydroxyapatite repose généralement sur une réaction avec une source de phosphate en milieu contrôlé [50]. Cette transformation permet de changer, en partie l'architecture poreuse naturelle du squelette tout en modifiant sa composition chimique. La structure hiérarchique initiale du test peut ainsi servir de matrice naturelle pour la formation d'un matériau minéral fonctionnel [51].

Cette approche s'inscrit dans une logique de valorisation durable des ressources marines, en exploitant une biomasse calcaire naturelle comme précurseur pour la synthèse de biomatériaux à applications environnementales ou biomédicales [52–55].

Références bibliographiques

- [1] E. Fasola, C. Santolini, B. Villa, A. Zanoletti, G. Magni, J. Pachner, F. Stefani, G. Boldrocchi, R. Bettinetti, Integrating traditional and innovative monitoring approaches to monitor the marine biodiversity in the Tyrrhenian Sea (Mediterranean sea), *Mar. Environ. Res.* 208 (2025) 107160. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2025.107160>.
- [2] Chellapandian, H., Jeyachandran, S., Park, K., & Kwak, I. S. (2025). Marine-derived functional biomaterials: advancements in biomedicine and drug delivery applications. *Natural Product Communications*, 20(6), <https://doi.org/10.1016/j.1934578X241302009>.
- [3] Gauyat, C., Gautier, A., Connan, S., Hellio, C., Reyes, A. G., Stiger-Pouvreau, V., & Kraffe, E. (2025). Lipid composition and biomass utilisation prospects of holopelagic *Sargassum* species in the French West Indies. *Journal of Applied Phycology*, 37(2), 1447-1464.
- [4] Yu, S., Ren, C., Jiang, F., Jiang, X., Zhuang, J., Pan, W., ... & Hu, C. (2025). Accurate accounting and molecular composition analysis reveal *Sargassum* beds as a major marine carbon sequestration. *Environmental Science & Technology*, 59(32), 16985-16996. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.5c02913>.
- [5] S.G. Widyaswari, M. Metusalach, K. Kasmianti, N. Amir, Nutritional Composition of *Sargassum polycystum* C. Agardh 1824 from the Spermonde Archipelago, South Sulawesi, Indonesia, *Thalass. Int. J. Mar. Sci.* 41 (2025) 51. <https://doi.org/10.1007/s41208-025-00806-6>.
- [6] L. Piacentini, O. El Idrissi, B. Monnier, A. Vela, R. Bastien, A. Aiello, V. Pasqualini, S. Ternengo, Spatio-temporal monitoring and modeling approach for the sustainable management of *Paracentrotus lividus* populations in the Mediterranean Sea, *Glob. Ecol. Conserv.* 62 (2025) e03796. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2025.e03796>.
- [7] Perricone, V., Cesarano, P., Deb, M., Lublin, D., Mutalipassi, M., Pappalardo, L., ... & Marmo, F. (2025). The microarchitectural variability in the echinoid skeleton: a 3D geometrical and stiffness characterization of *Paracentrotus lividus*. *Royal Society Open Science*, 12(6). <https://royalsocietypublishing.org/rsos/article/12/6/241439/235512>.
- [8] P.V.S. Rao, C. Periyasamy, K.S. Kumar, A.S. Rao, A Role of Algae in an Aquatic Ecosystem, in: *Algal Biotechnol.*, CRC Press, 2024.
- [9] K. Le Lann, Etude de la biodiversité des Sargassaceae (Fucales, Phaeophyceae) en milieux tempéré et tropical : écologie, chimiotaxonomie et source de composés bioactifs, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2009. <https://theses.hal.science/tel-00976868>
- [10] N. Kergosien, Valorisation comparative de macroalgues brunes proliférantes du genre *Sargassum* de l'Océan Atlantique avec des espèces industriellement exploitées, pour les domaines de l'agriculture, de la santé et du bien-être humain, Theses, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2024. <https://theses.hal.science/tel-05058326>.

- [11] A. Blanfuné, M. Verlaque, C.-F. Boudouresque, E. Rozis, T. Thibaut, Les forêts marines de France et de Méditerranée : guide de détermination des espèces-ingénieurs (Sargassaceae, Fucales, Phaeophyceae), 2022. <https://hal.science/hal-0453872>.
- [12] Zhang, S., Chen, L., Shang, N., Wu, K., & Liao, W. (2025). Recent advances in the structure, extraction, and biological activity of *Sargassum fusiforme* polysaccharides. *Marine Drugs*, 23(3), 98. <https://doi.org/10.3390/md23030098>.
- [13] C. Gauyat, A. Gautier, S. Connan, C. Hellio, A.G. Reyes, V. Stiger-Pouvreau, E. Kraffe, Lipid composition and biomass utilisation prospects of holopelagic *Sargassum* species in the French West Indies, *J. Appl. Phycol.* 37 (2025) 1447–1464. <https://doi.org/10.1007/s10811-024-03427-3>.
- [14] B. Mabate, C.D. Daub, S. Malgas, B.I. Pletschke, Characterisation of *Sargassum elegans* fucoidans extracted using different technologies : Linking their structure to α -glucosidase inhibition, *Algal Res.* 85 (2025) 103885. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2024.103885>.
- [15] Guerrero-Higareda, S., & Carrillo-Nieves, D. (2025). Green extraction cascade of UV-absorbing compounds, alginate, and fucoidan from *Sargassum* using ethanol and natural deep eutectic solvents. *Heliyon*, 11(2). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e41810>.
- [16] Mello, P. A. V. P., da Silva, C. N., & Ribeiro, B. D. (2025). Valorization of Residual Biomass from *Sargassum filipendula* for the Extraction of Phlorotannins and Pigments Using Eutectic Solvents. *Processes*, 13(5), 1345. <https://doi.org/10.3390/pr13051345>.
- [17] T. Mouga, M.M. Almeida, F.I. Pitacas, A.M. Rodrigues, C. Vitória, O. Anjos, Elemental and Nutritional Characterisation with Vibrational Spectroscopy Analysis of *Ulva sp.*, *Gracilaria multipartita*, and *Sargassum muticum*, *Appl. Sci.* 15 (2025) 4212. <https://doi.org/10.3390/app15084212>.
- [18] R.I. Adharini, S.A. Budhiyanti, P.A. Hia, A.A. Azani, S. Suadi, Exploring Chemical Compounds Diversity and Potential Applications of Four *Sargassum* Species from the South Coast of Yogyakarta, Indonesia: Implications for Blue Economy and Sustainability, *Thalass. Int. J. Mar. Sci.* 41 (2025) 154. <https://doi.org/10.1007/s41208-025-00910-7>.
- [19] Reyes Valdez, J. J., López Maldonado, E. A., Lozano Ramírez, T., Zamudio Aguilar, M. A. M., Hernández Castillo, Y., & Morales Zamudio, L. (2026). Valorisation of *Sargassum* spp. for Sustainable Environmental Applications: Polymer Reinforcer, Eco-Friendly Bricks and Carbon-Based Adsorbent. *Phycology*, 6(1), 29. <https://doi.org/10.3390/phyecology6010029>.
- [20] Chaouay, J., Bentiss, F., Zbair, M., Belattmania, Z., Sabour, B., Lamonier, J. F., ... & Jama, C. (2025). Study of mercury adsorption using biochars derived from the invasive brown seaweed “*Sargassum muticum*” as a low-cost and ecofriendly adsorbent in the aqueous phase. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 22(5), 3451-3464. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05765-8>.
- [21] Rekha, A., Srinivasan, L., Pavithra, S., Gomathi, T., Sudha, P. N., Lavanya, G., & Vidhya, A. (2023). *Biosorption efficacy studies of Sargassum wightii and its biochar on the*

removal of chromium from aqueous solution. *J Taiwan Inst Chem Eng* 105241. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105241>.

[22] Thamarai, P., Kamalesh, R., Deivayanai, V. C., Karishma, S., Saravanan, A., Yaashikaa, P. R., & Vickram, A. S. (2025). Integrating AI-based neural network modeling with experimental characterization for Cd (II) ion adsorption using *Sargassum fusiforme* biosorbent. *Environmental Research*, 123060. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.123060>.

[23] A.A. Hamdy, Biosorption of heavy metals by marine algae, *Curr. Microbiol.* 41 (2000) 232–238.

[24] Kumar, P., Patel, A. K., Singhania, R. R., Sumathi, Y., Chen, C. W., & Dong, C. D. (2025). Enhanced Copper (II) bioremediation using *Sargassum duplicatum* derived biochar from various water sources. *Energy & Environment*, 36(5), 2231–2247. <https://doi.org/10.1177/0958305X241259511>.

[25] M.G. Flores-Martínez, J.F. Louvier-Hernández, R. Patiño-Herrera, T. del Carmen Flores Flores, Eco-Friendly Beads from *Sargassum* Biomass and Biochar Reinforced with Chitosan for Removing Cr(VI) from Water, *Water. Air. Soil Pollut.* 237 (2026) 675. <https://doi.org/10.1007/s11270-026-09365-9>.

[26] Geovani R. Freitas, Melissa G.A. Vieira, Meuris G.C. Silva, Kinetic adsorption of copper ions by the residue of alginate extraction from the seaweed *sargassum filipendula*, *Chem. Eng. Trans.* 57 (2017) 655–660. <https://doi.org/10.3303/CET1757110>.

[27] A.N. Solovjev, Echinoid skeleton, *Paleontol. J.* 48 (2014) 1540–1551. <https://doi.org/10.1134/S0031030114140135>.

[28] Sea Urchins (Echinodermata: Echinoidea): Their Biology, Culture and Bioactive compounds, in: *Int. Conf. Agric. Ecol. Med. Sci. AEMS-2014 July 3-4 2014 Lond. U. K.*, International Institute of Chemical, Biological & Environmental Engineering, 2014. <https://doi.org/10.15242/IICBE.C714075>.

[29] Gorzelak, P. (2021). *Functional micromorphology of the echinoderm skeleton*. Cambridge University Press.

[30] Xu, Y., Ye, J., Zhou, D., & Su, L. (2020). Research progress on applications of calcium derived from marine organisms. *Scientific reports*, 10(1), 18425. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75575-8>.

[31] Y. Yao, C. Lian, G. Wu, Y. Hu, F. Wei, M. Yu, S. Wang, Synthesis of “sea urchin”-like carbon nanotubes/porous carbon superstructures derived from waste biomass for treatment of various contaminants, *Appl. Catal. B Environ.* 219 (2017) 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.064>.

[32] A. Medjdoub, F. Nemchi, H. Belayachi, B. Bestani, S. Bourahla, M. Belhakem, N. Benderdouche, Adsorptive potential of synthesized sea urchin-based hydroxyapatite for Supranol yellow and nickel ion recovery from aqueous media: kinetics and thermodynamic

studies, Desalination Water Treat. 252 (2022) 348–360. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28155>.

[33] Reeves, B., Beccia, M. R., Solari, P. L., Smiles, D. E., Shuh, D. K., Berthomieu, C., ... & Den Auwer, C. (2019). Uranium uptake in paracentrotus lividus sea urchin, accumulation and speciation. *Environmental science & technology*, 53(14), 7974–7983. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.8b06380>.

[34] Z. V. (ed.), Sea urchin farming in the Mediterranean Sea: The case study of *Paracentrotus lividus*, Food & Agriculture Org., n.d.

[35] Grosso, L., Rakaj, A., Fianchini, A., Tancioni, L., Vizzini, S., Boudouresque, C. F., & Scardi, M. (2022). Trophic requirements of the sea urchin *Paracentrotus lividus* varies at different life stages: comprehension of species ecology and implications for effective feeding formulations. *Frontiers in Marine Science*, 9, 865450. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.865450>.

[36] Varkoulis, A., Voulgaris, K., Zaoutsos, S., Stratakis, A., & Vafidis, D. (2020). Chemical composition and microstructural morphology of spines and tests of three common sea urchins species of the sublittoral zone of the Mediterranean sea. *Animals*, 10(8), 1351. <https://doi.org/10.3390/ani10081351>.

[37] Collard, M., Rastrick, S. P., Calosi, P., Demolder, Y., Dille, J., Findlay, H. S., ... & Dubois, P. (2016). The impact of ocean acidification and warming on the skeletal mechanical properties of the sea urchin *Paracentrotus lividus* from laboratory and field observations. *ICES Journal of Marine Science*, 73(3), 727–738. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsv018>.

[38] J. Seto, Y. Ma, S.A. Davis, F. Meldrum, A. Gourrier, Y.-Y. Kim, U. Schilde, M. Sztucki, M. Burghammer, S. Maltsev, C. Jäger, H. Cölfen, Structure-property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109 (2012) 3699–3704. <https://doi.org/10.1073/pnas.1109243109>.

[39] N. Tsafnat, J.D.F. Gerald, H.N. Le, Z.H. Stachurski, Micromechanics of Sea Urchin spines., *PLoS ONE* 7 (2012) e44140. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0044140>.

[40] A.L. Drozdov, V.V. Sharmankina, L.A. Zemnukhova, N.V. Polyakova, Chemical composition of spines and tests of sea urchins, *Biol. Bull.* 43 (2016) 521–531. <https://doi.org/10.1134/S1062359016060078>.

[41] *Paracentrotus lividus*, in: *Dev. Aquac. Fish. Sci.*, Elsevier, 2020: pp. 447–485. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819570-3.00026-3>.

[42] Y.B. Salem, S. Amri, K.M. Hammi, A. Abdelhamid, D.L. Cerf, A. Bouraoui, H. Majdoub, Physico-chemical characterization and pharmacological activities of sulfated polysaccharide from sea urchin, *Paracentrotus lividus*, *Int. J. Biol. Macromol.* 97 (2017) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.007>.

- [43] T. Dincer, S. Cakli, Chemical Composition and Biometrical Measurements of the Turkish Sea Urchin (*Paracentrotus Lividus*, Lamarck, 1816), *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 47 (2007) 21–26. <https://doi.org/10.1080/10408390600550265>.
- [44] J.B. McClintock, M.O. Amsler, R.A. Angus, R.A. Edwards, Variation in Trace Element Concentrations with Size in Sea Urchin Skeletal Components, *J. Shellfish Res.* 41 (2022) 277–281. <https://doi.org/10.2983/035.041.0213>.
- [45] H. Yu, J. Li, Z. Hou, J. Li, Y. Chen, C. Lin, Investigation on the Effect of the Multilayered Porous Structure of Sea Urchin Skeleton on Its Mechanical Behavior, *J. Bionic Eng.* 17 (2020) 469–483. <https://doi.org/10.1007/s42235-020-0038-z>.
- [46] Perricone, V., Grun, T. B., Marmo, F., Langella, C., & Candia Carnevali, M. D. (2020). Constructional design of echinoid endoskeleton: main structural components and their potential for biomimetic applications. *Bioinspiration & Biomimetics*, 16(1), 011001. <https://doi.org/10.1088/1748-3190/abb86b>
- [47] C. Dejoie, P. Martinetto, N. Tamura, *Synchrotron Radiation, Cultural Heritage, Biomineralization*, John Wiley & Sons, 2024.
- [48] M. Albéric, E.N. Caspi, M. Bennet, W. Ajili, N. Nassif, T. Azaïs, A. Berner, P. Fratzl, E. Zolotoyabko, L. Bertinetti, Y. Politi, Interplay between Calcite, Amorphous Calcium Carbonate, and Intracrystalline Organics in Sea Urchin Skeletal Elements, *Cryst. Growth Des.* 18 (2018) 2189–2201. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01622>.
- [49] S. Jamshidizadeh, N. Amrollahi Biuki, M. Zarei, Marine Bioceramic Generation for Bone Tissue Regeneration: Sea Urchin (*Echinometra mathaei*) Exoskeleton-Derived Calcium Carbonate as a Precursor for Hydroxyapatite Synthesis, Incorporated into Chitosan Based-Hydrogel and 3D-Printed PCL Scaffold for Osteogenic Differentiation, *Mar. Biotechnol.* 28 (2026) 25. <https://doi.org/10.1007/s10126-025-10555-5>.
- [50] A. Elkhenany, Innovative Marine-Sourced Hydroxyapatite, Chitosan, Collagen, and Gelatin for Eco-Friendly Bone and Cartilage Regeneration, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* (2025). <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37833>.
- [51] C. S, S. kumar B, B. P, S. K, S. Ali, R. R, Biogenic hydroxyapatite derived from waste biomaterials: Structural and biological insights towards bone regeneration, *Inorg. Chem. Commun.* 182 (2025) 115611. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115611>.
- [52] Mohanto, S., Bhunia, A., Sultana, R., Darshan, J. C., & Ahmed, M. G. (2025). Marine-derived biomaterials: an ignored building block in regenerative medicine and tissue engineering applications. In *Handbook of Research in Marine Pharmaceutics* (pp. 239-297). Apple Academic Press.
- [53] Y. Li, J. Liao, S. Li, Z. Xiao, Z. Gao, J. Fan, Y. Wang, T. Wang, Q. Zhang, C. Zhang, Z. Lin, Y. Guo, Marine materials: New hope for biomedical applications, *Cell Biomater.* 0 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.celbio.2026.100370>.

- [54] P. Senthilkumar, B.K. Saravana Kumar, G. Sivakumar, S. Selvan, J. Lee, D. Bharathi, Exploring Marine Cellulose for Sustainable Biorefinery Applications: Challenges and Emerging Opportunities, (2025). <https://doi.org/10.2139/ssrn.5157918>.
- [55] M.U. Livinus, M.O. Innocent, A. Mustapha, S.Z. Bala, M. Abdulazeez, M. Hassan, M. Abdurrazak, J.O. Akinola, K. Yusuf, A.I. Abdulhakeem, Biomaterials of marine organisms for industrial applications, in: Mar. Bioresour., Elsevier, 2026, pp. 193–208. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-36320-7.00020-X>.

Chapitre II : *Biomatériaux d'origine marine*

II.1. Introduction

Les matériaux biosourcés constituent aujourd'hui une alternative prometteuse et durable aux matériaux d'origine pétrochimique, dans le contexte de la transition vers une économie bleue et circulaire. Élaborés à partir de ressources renouvelables issues de la biomasse naturelle qu'elle soit végétale, animale ou microbienne ; ces biomatériaux contribuent à réduire la dépendance aux ressources fossiles et à limiter l'empreinte carbone des procédés industriels [1, 2].

Parmi ces matériaux, les biomatériaux d'origine marine occupent une place stratégique en raison de leurs propriétés structurelles spécifiques, notamment leur biodégradabilité, leur biocompatibilité, leur abondance et leur diversité chimique [3, 4]. Les océans constituent un réservoir majeur de biomasse, regroupant des algues, des crustacés, des mollusques ainsi que des coproduits issus de la transformation des produits halieutiques. Les composés extraits de ces organismes présentent des caractéristiques mécaniques, chimiques et biologiques remarquables, favorisant leur exploitation dans les secteurs de la santé, de l'énergie, de l'ingénierie des matériaux et de l'environnement [5, 6].

En particulier, leur potentiel en tant que précurseurs pour le développement de matériaux fonctionnels innovants suscite un intérêt croissant dans le domaine environnemental, notamment pour la dépollution des eaux, la catalyse verte et le stockage d'énergie [7, 8].

L'objectif de ce chapitre est de présenter un aperçu structuré des biomatériaux d'origine marine, en mettant en évidence leurs propriétés fondamentales ainsi que leurs applications potentielles. Après une présentation générale des biomatériaux marins et de leurs caractéristiques, une attention particulière sera accordée à leur valorisation en tant que précurseurs de matériaux fonctionnels, notamment les charbons actifs dérivés d'algues, l'hydroxyapatite issue des tests d'oursins violets, les composites hybrides ainsi que les matériaux magnétiques biosourcés combinant les deux matrices déjà citées (algues et oursins).

II.2. Généralités sur les biomatériaux d'origine marine

Les biomatériaux d'origine marine se distinguent par leur organisation moléculaire spécifique [9]. Qin et al. (2022) soulignent que ces matériaux présentent une architecture hiérarchique naturelle permettant d'optimiser leurs performances mécaniques et biologiques [10] .

Ibrahim et al. (2022) proposent une classification structurée de ces biomatériaux en différentes catégories : les biopolymères marins (alginate, ulvane, carraghénane, chitosane), les biocéramiques (carbonates de calcium, coraux) ainsi que diverses molécules bioactives d'intérêt biomédical et industriel [11]. Cette classification repose principalement sur leur composition chimique et leur origine biologique.

Cipolla et al. (2023) adopte une approche interdisciplinaire intégrant la biologie marine, la chimie des biomolécules et la science des matériaux, mettant en évidence la complexité et la richesse de ce champ de recherche [12]. Plus récemment, Wan et al. (2021) décrivent ces biomatériaux comme de véritables « building blocks » pour la conception de matériaux avancés, soulignant leur potentiel en tant que source renouvelable de matières premières stratégiques [13].

À partir de ces différentes approches conceptuelles, il apparaît essentiel d'organiser ces biomatériaux selon des critères précis, notamment leur composition chimique et leur origine biologique, afin d'établir une classification structurée permettant de mieux comprendre leur nature, leurs propriétés et leurs domaines d'application.

II.2.1. Classification chimique et biologique des biomatériaux marins

Les biomatériaux d'origine marine peuvent être classés selon deux approches complémentaires :

(i) une classification chimique, basée sur leur composition moléculaire organique et minérale, et (ii) une classification biologique, fondée sur leur origine (végétale, animale ou microbienne).

Ils sont généralement regroupés en quatre grandes classes : les polymères marins, les biocéramiques marines, les polymères microbiens et les molécules bioactives [14].

II.2.1.1. Polymères marins

Les polymères marins correspondent à des macromolécules organiques d'origine végétale, animale ou microbienne. Ils sont caractérisés par la présence de groupements fonctionnels ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$) leur conférant des propriétés physicochimiques spécifiques [13].

Cette catégorie comprend principalement :

- a. Les polysaccharides marins, tels que l'alginate, la carraghénane, l'ulvane, le fucoïdane et la chitine ainsi que son dérivé le chitosane. Ces biopolymères sont largement étudiés pour leurs propriétés gélifiantes, leur capacité d'encapsulation et leurs applications en ingénierie tissulaire et en dépollution [15].
- b. Les protéines marines, notamment le collagène de poisson, la gélatine marine et certaines fibroïnes, qui présentent une faible immunogénicité et une excellente biocompatibilité, favorisant leur utilisation en biomédecine et en régénération tissulaire [16].
- c. Les polymères microbiens marins, comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), synthétisés par des micro-organismes marins. Ces biopolyesters biodégradables présentent des propriétés thermoplastiques modulables et constituent une alternative prometteuse aux plastiques conventionnels [17].

II.2.1.2. Biocéramiques marines

Les biocéramiques marines regroupent les matériaux issus des phases minérales inorganiques des structures biologiques marines. Elles résultent de phénomènes naturels de biominéralisation et présentent une organisation cristalline hiérarchique [18].

Elles comprennent principalement :

- a. Les carbonates de calcium ($CaCO_3$) présents dans les coquilles de mollusques et les coraux, sous forme d'aragonite ou de calcite ;
- b. Les phosphates de calcium, susceptibles d'être transformés en hydroxyapatite, matériau analogue à la phase minérale osseuse ;
- c. Les silices biogéniques issues des diatomées et des éponges marines, caractérisées par une nanostructure poreuse organisée.

Ces matériaux se distinguent par leur similarité structurale avec certains tissus biologiques, ce qui explique leur intérêt en substitution osseuse, en catalyse et dans le domaine de la dépollution environnementale [19].

II.2.1.3. Molécules bioactives marines

Les molécules bioactives marines correspondent à des composés de faible masse molaire présentant une activité biologique significative. Elles sont extraites d'organismes aquatiques (algues, invertébrés, micro-organismes marins) ou de leurs symbiotes microbiens [20]. Parmi ces molécules figurent :

- a. Des peptides marins bioactifs aux propriétés antimicrobiennes, antivirales ou anticancéreuses ;
- b. Des polyphénols, alcaloïdes, terpénoïdes et stéroïdes marins dotés d'activités antioxydantes et anti-inflammatoires.

Le potentiel pharmacologique et industriel de ces composés fait des écosystèmes marins une source stratégique de nouvelles molécules d'intérêt thérapeutique et biomatériau-fonctionnel.

II.2.2. Propriétés structurales et physicochimiques des biomatériaux marins

Afin d'examiner le potentiel des biomatériaux d'origine marine, il est indispensable d'analyser leurs propriétés structurales et physicochimiques. Ces paramètres jouent un rôle déterminant dans leur performance, leur stabilité et leur valorisation dans divers domaines d'application tels que la biomédecine, l'ingénierie tissulaire, la catalyse et la dépollution environnementale [21, 22].

a. Les propriétés structurales concernent principalement

L'organisation moléculaire ou cristalline, La morphologie (fibres, particules, nanostructures), La taille des particules, La porosité et la distribution des tailles de pores, ainsi que la surface spécifique. Ces caractéristiques influencent directement l'accessibilité des sites actifs, la diffusion des espèces chimiques et les interactions surface–adsorbat.

b. Les propriétés physicochimiques incluent

La stabilité thermique, la solubilité et la stabilité en fonction du pH, la capacité d'échange ionique et en fin la présence de groupements fonctionnels réactifs ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$).

Par exemple, dans le cas des polymères marins tels que l'alginate et le chitosane, la présence de fonctions carboxylates ou amines conditionne leur capacité de complexation des ions métalliques [23]. De même, pour les biocéramiques marines, la structure cristalline et le rapport Ca/P influencent leur bioactivité et leur comportement en milieu aqueux [24].

La surface spécifique et la porosité constituent des paramètres fondamentaux pour les matériaux destinés aux applications environnementales, notamment en adsorption et en catalyse, comme le souligne la classification IUPAC relative à la caractérisation des solides poreux [25].

Le tableau 01 présente une synthèse des principales propriétés structurales et physicochimiques des biomatériaux d'origine marine, ainsi que leurs applications.

Tableau II.1. Propriétés structurales et physicochimiques des biomatériaux d'origine marine [22, 26–28].

Classe chimique	Biomatériau	Propriétés structurales	Propriétés physicochimiques	Applications principales
Polysaccharides marins	Alginate	Structure linéaire organisée en blocs M/G	Hydrophile, gélification ionique (Ca^{2+}), biodégradable	Ingénierie tissulaire, encapsulation, dépollution
	Carraghénane	Structure hélicoïdale	Forte capacité gélifiante, sensibilité au pH et aux ions	Hydrogels biomédicaux, industrie alimentaire
	Chitine / Chitosane	Structure semi-cristalline	Groupe­ments amine réactifs, biodégradabilité, activité antimicrobienne	Pansements, adsorption de métaux lourds
Protéines marines	Collagène marin	Organisation tridimensionnelle hiérarchique	Biocompatible, biodégradable, faible immunogénicité	Régénération tissulaire
Polymères microbiens	PHA	Structure thermoplastique	Biodégradable, propriétés mécaniques modulables	Bioplastiques, implants résorbables
Biocéramiques marines	Carbonate de calcium (CaCO_3)	Structure cristalline hiérarchique	Rigidité élevée, porosité naturelle	Substituts osseux, composites

	Silice biogénique	Nanostructure poreuse	Grande surface spécifique, stabilité thermique	Filtration, catalyse
Molécules bioactives marines	Peptides marins	Structure variable	Activité antimicrobienne et anticancéreuse	Applications thérapeutiques

II.2.3. Utilisation des biomatériaux marins comme précurseurs de matériaux fonctionnels

La transformation des biomasses marines repose sur des approches intégrant la chimie verte et l'ingénierie des matériaux, visant à valoriser la structure intrinsèque de la biomasse tout en introduisant de nouvelles fonctionnalités chimiques ou texturales [29]. Ces procédés permettent notamment la production de matériaux dits fonctionnels carbonés poreux, de biocéramiques modifiées et de composites hybrides destinés aux applications environnementales.

II.2.3.1. Les charbons actifs

Le charbon actif est un matériau adsorbant caractérisé par une structure carbonée amorphe ou partiellement graphitisée et par un réseau poreux développé à différentes échelles (micro-, méso- et macropores). Sa performance dépend principalement de sa surface spécifique élevée et de la présence de sites actifs capables d'interagir avec diverses espèces chimiques par adsorption physique ou chimique [30].

Les propriétés principales du charbon actif dépendent fortement : de la nature du précurseur utilisé, des conditions de carbonisation, et du procédé d'activation appliqué.

Dans ce contexte, la biomasse algale constitue un précurseur particulièrement intéressant. Sa composition riche en polysaccharides, protéines et minéraux favorise la formation d'une structure poreuse après traitement thermique et chimique [31]. De plus, l'abondance, la rapidité de croissance et le caractère renouvelable des algues renforcent leur potentiel pour la production de matériaux adsorbants durables destinés au traitement des eaux contaminées en tant que charbon actif à base d'algue [32].



Figure II.1. Différents types de charbon actif selon leur forme : (1) charbon actif en poudre (CAP), (2) charbon actif en grains (CAG) et (3) charbon actif extrudé (CAE).

II.2.3.1.1. Procédé de fabrication

La production du charbon actif à partir de biomasse algale repose sur une transformation thermique progressive visant à modifier la structure interne et la composition chimique du matériau. Elle comprend généralement deux étapes principales : la carbonisation et l'activation (chimique ou physique) [33, 34].

a. La carbonisation

La carbonisation consiste à soumettre la biomasse algale à un traitement thermique à haute température (généralement entre 600 et 800 °C) sous atmosphère inerte (azote ou argon) afin d'éviter toute combustion. Cette étape permet l'élimination des composés volatils et conduit à la formation d'un charbon brut majoritairement constitué de carbone. Toutefois, à ce stade, la surface spécifique et la porosité restent limitées [35].

b. L'activation

L'activation vise à développer la structure poreuse du matériau et à augmenter significativement sa surface spécifique. Deux approches principales sont utilisées :

❖ Activation chimique

Dans l'activation chimique, le matériau carboné est imprégné d'un agent activateur tel que KOH, ZnCl₂ ou H₃PO₄, suivi d'un traitement thermique. Les réactions entre la matrice carbonée et l'agent chimique induisent une réorganisation structurale et la formation d'un réseau poreux développé [36].

Cette méthode permet généralement d'obtenir une microporosité élevée et des surfaces spécifiques importantes, parfois supérieures à 1000 m²·g⁻¹, selon les conditions opératoires [36]. Une fois le traitement terminé, le solide est rincé afin d'éliminer les traces résiduelles du réactif, puis séché.

❖ Activation physique

L'activation physique est réalisée à haute température (800–1000 °C) sous atmosphère contrôlée contenant des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone et. La réaction de gazéification partielle du carbone entraîne la formation et l'élargissement des pores [36]. Le matériau obtenu présente une texture poreuse hiérarchisée, incluant micropores, mésopores et macropores, conformément à la classification IUPAC [37].

II.2.3.1.2. Paramètres d'activation et influence sur les propriétés

Les propriétés finales du charbon actif dépendent fortement des conditions d'activation appliquées lors de sa synthèse. Les principaux paramètres influençant la structure poreuse, la surface spécifique et la chimie de surface sont [38, 39]:

- La température d'activation
- La durée du traitement
- La nature de l'agent activateur
- Le rapport d'imprégnation
- La composition du précurseur

Une augmentation de la température favorise le développement de la porosité mais peut également entraîner une diminution du rendement en raison d'une consommation excessive de carbone. De même, le choix de l'agent activateur conditionne la distribution des tailles de pores et la chimie de surface du matériau. Ainsi, les performances adsorbantes résultent d'une interaction complexe entre la nature de la biomasse algale et les paramètres opératoires appliqués.

a. Effet de la température d'activation

La température d'activation joue un rôle déterminant dans l'évolution de la matrice carbonée. L'augmentation de la température intensifie les réactions entre le carbone et l'agent activant, favorisant ainsi la formation et l'élargissement progressif des pores. Toutefois, au-delà d'un seuil critique, une température excessive peut entraîner une consommation importante de la matière carbonée, provoquant une diminution du rendement et une modification défavorable de la distribution poreuse [40] .

b. Influence du temps de traitement

La durée d'activation constitue également un paramètre clé dans la structuration du charbon actif. Un temps d'activation insuffisant limite les réactions de gazéification ou de déshydratation, restreignant ainsi le développement des micropores. À l'inverse, une activation prolongée peut provoquer un élargissement excessif des pores existants et conduire à une transition vers une structure davantage mésoporeuse ou macroporeuse [38].

c. Rôle de l'agent activateur et du rapport d'imprégnation

Dans le cas de l'activation chimique, la nature de l'agent activateur influence fortement les mécanismes de formation de la porosité. Les agents alcalins, notamment le KOH, favorisent généralement le développement d'une microporosité élevée, tandis que certains agents acides tels que H_3PO_4 conduisent à des structures plus larges et à une porosité hiérarchisée tels que les mésopores [41].

Le rapport d'imprégnation (rapport masse agent activateur / masse précurseur) détermine l'intensité des réactions chimiques et le degré d'ouverture de la structure poreuse. Un dosage inadéquat peut conduire soit à une activation incomplète, soit à une dégradation excessive de la matrice carbonée [42].

d. Impact de la nature du précurseur algal

La composition intrinsèque du précurseur constitue un facteur déterminant. Dans le cas de la biomasse algale, la proportion relative de polysaccharides, protéines et composés minéraux influence directement la structure obtenue après traitement thermique [43].

La présence d'hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre peut conduire à l'introduction de fonctions de surface spécifiques, améliorant les interactions adsorbant–adsorbat et conférant au matériau des propriétés catalytiques ou électrochimiques améliorées [44].

Ainsi, les performances finales du charbon actif résultent d'une interaction complexe entre la nature du précurseur et les conditions opératoires appliquées.

II.2.3.1.3. Propriétés texturales des charbons actifs

La structure poreuse constitue le paramètre fondamental gouvernant les performances du charbon actif. Elle dépend directement des conditions de carbonisation et d'activation

appliquées lors de la synthèse [45]. Selon la classification IUPAC, la porosité des solides est répartie en trois catégories principales [46] :

a. Micropores (diamètre < 2 nm)

Principaux contributeurs à la surface spécifique, responsables de l'adsorption des petites molécules.

b. Mésopores (2–50 nm)

Facilitent la diffusion des espèces adsorbées vers les micropores internes ; adaptés aux molécules de taille intermédiaire.

c. Macropores (> 50 nm)

Jouent un rôle de transport et d'accessibilité vers la structure interne.

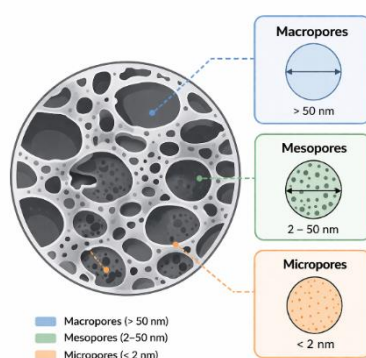


Figure II.2. Schéma illustratif de la classification des pores (macropores, mésopores et micropores) selon leur taille (Réalisé par BENHADDA A).

Les principales propriétés texturales incluent [46]:

- Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) : détermine le nombre de sites d'adsorption disponibles ;
- Volume poreux total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) : correspond au volume total occupé par les pores ;
- Distribution des tailles de pores : paramètre crucial pour l'adaptation du matériau à la nature du polluant ciblé.

II.2.3.2. Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) est un phosphate de calcium cristallin appartenant à la famille des apatites. Elle présente une structure hexagonale et un rapport molaire Ca/P théorique de 1,67 [47].

Elle constitue le composant minéral principal des tissus durs, tels que l'os et les dents chez les vertébrés, ce qui explique son importance dans le domaine des biomatériaux pour les applications orthopédiques et dentaires [9].

L'hydroxyapatite se distingue par : Une biocompatibilité élevée ; une bioactivité importante et une capacité à favoriser l'ostéointégration.

Ces propriétés la rendent particulièrement adaptée aux matériaux de substitution osseuse et aux applications en génie tissulaire [48]. Par ailleurs, ses propriétés d'échange ionique et sa stabilité chimique expliquent également son intérêt croissant dans le domaine de la depolution environnementale, notamment pour l'adsorption des métaux lourds [51].

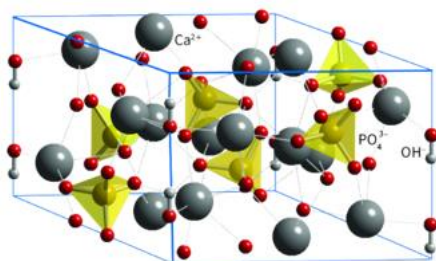


Figure II.3. Représentation tridimensionnelle de la structure cristalline de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Source : Adapté de ChemTube3D (University of Liverpool).

II.2.3.2.1. Propriétés physicochimiques de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) présente un ensemble de propriétés physicochimiques qui expliquent son intérêt aussi bien dans le domaine médical que dans le domaine environnemental [49].

a. Structure cristalline et substitution ionique

Sa structure hexagonale appartient au groupe d'espace $P6_3/m$ et permet l'incorporation de divers ions dans son réseau cristallin, tels que Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} ou CO_3^{2-} [49]. Cette capacité de substitution ionique influence directement : la solubilité, la stabilité chimique, la bioactivité, et les propriétés mécaniques.

b. Réactivité de surface et capacité d'échange ionique

La surface de l'hydroxyapatite comporte des groupements hydroxyle et phosphate capables d'interagir avec des espèces ioniques en solution [50]. Cette propriété favorise : les mécanismes d'échange ionique, l'adsorption de métaux lourds, et la précipitation de composés secondaires. Cette réactivité explique son utilisation croissante dans le traitement des eaux contaminées par Pb^{2+} , Cd^{2+} ou Cu^{2+} [51].

c. Surface spécifique et morphologie

La surface spécifique et la morphologie des particules dépendent fortement de la méthode de synthèse (précipitation, sol-gel, hydrothermale). Une taille nanométrique augmente la surface active et améliore les performances d'adsorption [47, 52].

La porosité et la taille des cristallites influencent également la cinétique d'interaction avec les espèces dissoutes.

d. Stabilité chimique et comportement en fonction du pH

L'hydroxyapatite présente une stabilité élevée en milieu neutre et légèrement basique. Toutefois, sa solubilité augmente en milieu acide, ce qui peut être exploité dans certaines applications environnementales [53].

Ce comportement dépend du rapport Ca/P, du degré de cristallinité et des substitutions ioniques présentes dans la structure.

II.2.3.2.2. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être synthétisée par différentes approches chimiques et physicochimiques permettant d'ajuster sa cristallinité, sa morphologie, sa taille de particules ainsi que sa surface spécifique. Le choix de la méthode dépend des propriétés recherchées et du domaine d'application envisagé, qu'il soit biomédical ou environnemental [50, 52].

a. Méthode de précipitation chimique

La précipitation chimique est la méthode la plus couramment utilisée en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa facilité de mise en œuvre [54].

Elle repose sur la réaction en solution aqueuse entre une source de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et une source de phosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3PO_4).

Le contrôle du pH (généralement basique, $\text{pH} > 9$) est essentiel pour favoriser la formation de la phase hydroxyapatite et éviter la formation de phases secondaires telles que le phosphate tricalcique ou la brushite.

Les paramètres influençant les propriétés finales incluent :

Le rapport molaire Ca/P, la température, la vitesse d'agitation, et la vitesse d'addition des réactifs.

Ces facteurs conditionnent la taille des particules, la morphologie et le degré de cristallinité du matériau obtenu [47].

b. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel permet d'obtenir une homogénéité chimique élevée à l'échelle moléculaire [55].

Elle consiste à préparer une solution contenant les précurseurs de calcium et de phosphore, suivie de réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un gel. Après séchage et calcination, on obtient une hydroxyapatite fine, généralement nanocristalline.

Cette approche permet : un contrôle précis de la composition, une grande pureté chimique, et une distribution homogène des éléments.

Elle est particulièrement adaptée à la production de poudres nanométriques destinées aux applications biomédicales.

c. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est réalisée dans un autoclave à température et pression contrôlées. Elle favorise la croissance de cristaux bien définis et améliore la cristallinité du matériau [56].

Cette méthode permet d'obtenir des morphologies spécifiques telles que : nanorods, nanoplaquettes, et structures hiérarchisées.

Elle est particulièrement utilisée lorsque des propriétés structurales précises sont requises [64].

d. Méthode biomimétique

Inspirée des mécanismes naturels de biominéralisation, la synthèse biomimétique consiste à former l'hydroxyapatite dans des conditions proches du milieu physiologique ($\approx 37^\circ\text{C}$, pH contrôlé) [57].

Elle permet d'obtenir une apatite faiblement cristalline, une structure proche de l'apatite biologique, et une réactivité de surface accrue.

Cette méthode est particulièrement adaptée aux applications en ingénierie tissulaire et aux revêtements bioactifs.

e. Méthode par voie solide (traitement thermique)

La voie solide repose sur le mélange direct de précurseurs solides contenant du calcium et du phosphore, suivi d'un traitement thermique à haute température ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Cette méthode permet d'obtenir des phases cristallines stables, mais elle offre généralement un contrôle limité sur la taille des particules et la morphologie finale [58].

II.2.3.2.3. Sources marines de synthèse de l'hydroxyapatite

Les milieux marins représentent une source diversifiée de matériaux minéralisés pouvant servir de précurseurs pour la synthèse de l'hydroxyapatite. Ces ressources se distinguent par leur richesse en composés calciques issus de phénomènes naturels de biominéralisation [59]. Selon leur origine et leur structure, elles peuvent être transformées par différentes méthodes afin d'obtenir la phase apatite [60]. Les principales sources marines exploitables à cette fin sont présentées dans le schéma suivant.

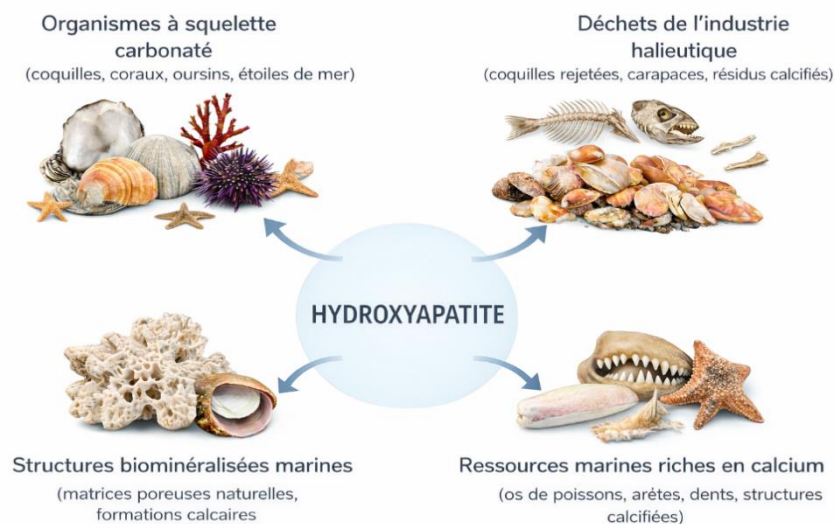


Figure II.4. Principales sources marines utilisées comme précurseurs pour la synthèse de l'hydroxyapatite (Réalisé par BENHADDA A).

II.2.4. Les composites

Un matériau composite est un matériau constitué de l'association d'au moins deux composants de nature différente, combinés de manière à former un système unique présentant des propriétés améliorées par rapport à celles de chaque constituant pris séparément [61]. Contrairement aux alliages ou aux solutions homogènes, les différentes phases d'un composite restent distinctes au sein de la structure finale.

En général, un matériau composite est composé d'une phase continue appelée matrice, qui assure la cohésion de l'ensemble et protège les autres constituants, et d'une phase dispersée appelée renfort, qui apporte des propriétés spécifiques telles que la résistance mécanique, la rigidité ou d'autres fonctionnalités ciblées [62]. L'intérêt principal de cette association réside dans la synergie entre les phases : la matrice permet le transfert des contraintes et la stabilité du système, tandis que le renfort améliore les performances globales du matériau.

Ainsi, les matériaux composites représentent une stratégie d'ingénierie visant à concevoir des matériaux adaptés à des applications exigeantes, en combinant de manière contrôlée les avantages de plusieurs constituants [19].

II.2.4.1. Classification des matériaux composites

Les matériaux composites peuvent être classés selon plusieurs critères décrits dans les ouvrages de science des matériaux [63] :

a. Selon la nature de la matrice

Les composites peuvent être à matrice polymérique, céramique ou métallique. La matrice constitue la phase continue du matériau et détermine en grande partie son comportement global, notamment sa résistance chimique, thermique et mécanique.

b. Selon la nature du renfort

Le renfort peut être sous forme de fibres, de particules ou de charges dispersées. Il est responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques, telles que la rigidité et la résistance.

c. Selon l'architecture structurale

Les composites peuvent présenter des renforts orientés, aléatoires ou stratifiés.

L'organisation du renfort influence le transfert des contraintes et les performances finales du matériau [64].

II.2.4.2. Applications des composites dans le domaine environnemental

Dans le domaine environnemental, les matériaux composites sont principalement développés pour le traitement des milieux contaminés. L'association de différentes phases fonctionnelles permet d'améliorer la capacité d'adsorption, la sélectivité vis-à-vis des polluants et la stabilité du matériau en conditions réelles [72].

Les composites à base de charbon actif et d'hydroxyapatite sont particulièrement étudiés pour l'élimination des métaux lourds et des composés organiques, grâce à la complémentarité entre adsorption physique et interactions ioniques [73]. Par ailleurs, les composites magnétiques facilitent la récupération du matériau après utilisation, ce qui optimise l'efficacité du procédé [74]. Ces systèmes sont également explorés pour la dépollution des eaux, la stabilisation des sols contaminés et le traitement des effluents industriels [72].

II.2.5. Matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont des solides capables de réagir à un champ magnétique externe en développant une aimantation [65]. Ce comportement provient des moments magnétiques associés aux électrons, en particulier ceux qui ne sont pas appariés. Selon l'organisation de ces moments au sein du matériau, on distingue plusieurs types de comportements magnétiques,

notamment : diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique [75].

Dans les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques, les moments magnétiques peuvent s'orienter de manière collective, ce qui permet l'apparition d'une aimantation spontanée en dessous d'une température caractéristique appelée température de Curie [66]. À l'échelle nanométrique, certains oxydes de fer, tels que Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, présentent un comportement super paramagnétique : ils s'aimantent fortement sous l'effet d'un champ appliqué mais ne conservent pas d'aimantation résiduelle après sa suppression [67]. Cette propriété est particulièrement exploitée dans les applications environnementales, notamment pour la séparation magnétique des matériaux après traitement [68].

II.2.5.1. Composites magnétiques à application environnementale

Les composites magnétiques sont largement étudiés pour le traitement des eaux contaminées [69]. Ils associent une phase magnétique, généralement à base d'oxydes de fer, à un matériau adsorbant tel que le charbon actif ou l'hydroxyapatite. Cette combinaison permet d'assurer la rétention des polluants tout en facilitant la récupération du matériau par simple application d'un champ magnétique [70].

Ces systèmes sont principalement utilisés pour l'élimination des métaux lourds et des composés organiques, en combinant adsorption et séparation magnétique efficace [71].

Références bibliographiques

- [1] European Commission, A Sustainable Bioeconomy for Europe: Strengthening the Connection Between Economy, Society and the Environment, Publications Office of the European Union (2021).
- [2] A.K. Mohanty, S. Vivekanandhan, J.M. Pin, M. Misra, Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations, *Science* 362 (2018) 536–542. <https://doi.org/10.1126/science.aat9072>.
- [3] C. Zhang, P.L. Show, S.H. Ho, J.S. Chang, Marine biomaterials for biomedical applications: A review, *Mar. Drugs* 20 (2022) 123. <https://doi.org/10.3390/md20020123>.
- [4] J. Venkatesan, S. Anil, S.K. Kim, M.S. Shim, Marine biomaterials as potential building blocks for tissue engineering applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 183 (2021) 610–627. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.087>.
- [5] S.K. Kim, E. Mendis, Bioactive compounds from marine processing byproducts – A review, *Food Res. Int.* 39 (2006) 383–393. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.10.010>.
- [6] J.W. Blunt, B.R. Copp, R.A. Keyzers, M.H.G. Munro, M.R. Prinsep, Marine natural products, *Nat. Prod. Rep.* 35 (2018) 8–53. <https://doi.org/10.1039/C7NP00052A>.
- [7] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A. Witek-Krowiak, Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review, *Chem. Eng. J.* 270 (2015) 244–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.135>.
- [8] H.M. Ibrahim, E.M.R. El-Zairy, A. El-Shafei, Marine biopolymers: Classification, properties and biomedical applications, *Polymers* 14 (2022) 4567. <https://doi.org/10.3390/polym14214567>.
- [9] S.K. Kim, *Marine Biomaterials: Characterization, Isolation and Applications*, CRC Press, 2013.
- [10] R. Jayakumar, M. Prabakaran, S.V. Nair, H. Tamura, Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.11.001>.
- [11] S.K. Kim, K. Chojnacka, *Marine Biomaterials: Isolation, Characterization and Applications*, Wiley-VCH, 2015.

- [12] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.
- [13] K.Y. Lee, D.J. Mooney, Alginate: Properties and biomedical applications, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 106–126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>.
- [14] V.L. Campo, D.F. Kawano, D.B. da Silva, I. Carvalho, Carrageenans: Biological properties and applications, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 167–180. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.020>.
- [15] J.H. Fitton, Therapies from fucoidan; multifunctional marine polymers, *Mar. Drugs* 9 (2011) 1731–1760. <https://doi.org/10.3390/md9101731>.
- [16] M.D. Shoulders, R.T. Raines, Collagen structure and stability, *Annu. Rev. Biochem.* 78 (2009) 929–958. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833>.
- [17] M. Koller, Biodegradable and biocompatible polyhydroxyalkanoates (PHA): Applications in medicine, *Bioengineering* 5 (2018) 24. <https://doi.org/10.3390/bioengineering5010024>.
- [18] S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates in nature and medicine, *Materials* 8 (2015) 7193–7206. <https://doi.org/10.3390/ma8105347>.
- [19] H. Ehrlich, Biogenic silica in marine organisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 87 (2010) 2123–2134. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2721-0>.
- [20] J.W. Morse, R.S. Arvidson, The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals, *Earth-Sci. Rev.* 58 (2002) 51–84.
- [21] S. Bose, M. Roy, A. Bandyopadhyay, Recent advances in bone tissue engineering scaffolds, *Trends Biotechnol.* 30 (2012) 546–554. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.07.005>.
- [22] J.W. Blunt, B.R. Copp, R.A. Keyzers, M.H.G. Munro, M.R. Prinsep, Marine natural products, *Nat. Prod. Rep.* 35 (2018) 8–53. <https://doi.org/10.1039/C7NP00052A>
- [23] A.M.S. Mayer, et al., Marine pharmacology in 2016–2017: Marine compounds with antibacterial, antidiabetic, antifungal, anti-inflammatory, and anticancer activities, *Mar. Drugs* 18 (2020) 5. <https://doi.org/10.3390/md18010005>.
- [24] S.K. Kim, E. Mendis, Bioactive compounds from marine processing by-products – A review, *Food Res. Int.* 39 (2006) 383–393. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.10.010>.

- [25] J. Venkatesan, B. Lowe, S.K. Kim, Marine-derived biomaterials for tissue engineering applications, *Mar. Drugs* 13 (2015) 6354–6372. <https://doi.org/10.3390/md13106354>.
- [26] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [27] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.
- [28] S.V. Dorozhkin, Bioceramics of calcium orthophosphates, *Biomaterials* 31 (2010) 1465–1485. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.050>.
- [29] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Sustainable porous carbons with superior performance, *ChemSusChem* 4 (2011) 1667–1676. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100443>.
- [30] L. Dai, D.W. Chang, J.B. Baek, W. Lu, Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage, *Small* 8 (2012) 1130–1166. <https://doi.org/10.1002/smll.201101594>.
- [31] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198506980.001.0001>.
- [32] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, 2006. <https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50000-5>.
- [33] A.L. Ahmad, M.M. Loh, J.A. Aziz, Preparation and characterization of activated carbon from algae, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.063>.
- [34] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A. Witek-Krowiak, Agricultural waste-derived adsorbents for water treatment, *Chem. Eng. J.* 270 (2015) 244–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.135>.
- [35] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11 (2007) 1966–2005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>.
- [36] M. Sevilla, A.B. Fuertes, The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon* 47 (2009) 2281–2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>.

- [37] M. Thommes, et al., Physisorption of gases for surface area and pore size evaluation, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [38] K.S.W. Sing, et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [39] A.C. Lua, T. Yang, Effects of activation temperature on the textural and chemical properties of activated carbon prepared from pistachio-nut shells, *J. Colloid Interface Sci.* 274 (2004) 594–601. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.001>.
- [40] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11 (2007) 1966–2005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>.
- [41] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, 2006. <https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50000-5>.
- [42] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization, *Carbon* 47 (2009) 2281–2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>.
- [43] M.A. Yahya, Z. Al-Qodah, C.W.Z. Ngah, Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 46 (2015) 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>.
- [44] A.L. Ahmad, M.M. Loh, J.A. Aziz, Preparation and characterization of activated carbon from algae, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.063>.
- [45] L. Dai, D.W. Chang, J.B. Baek, W. Lu, Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage, *Small* 8 (2012) 1130–1166. <https://doi.org/10.1002/sml.201101594>.
- [46] M. Thommes, et al., Physisorption of gases for the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [47] K.S.W. Sing, et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [48] J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, 1994. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22387-4>.

- [49] S.V. Dorozhkin, Bioceramics of calcium orthophosphates, *Biomaterials* 31 (2010) 1465–1485. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.050>.
- [50] S. Bose, M. Roy, A. Bandyopadhyay, Recent advances in bone tissue engineering scaffolds, *Trends Biotechnol.* 30 (2012) 546–554. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.07.005>.
- [51] Y. Chen, et al., Hydroxyapatite for environmental remediation, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 12345–12356.
- [52] S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine, *Materials* 8 (2015) 7193–7206. <https://doi.org/10.3390/ma8105347>.
- [53] J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, 1994. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22387-4>.
- [54] R.Z. LeGeros, Calcium phosphate-based osteoinductive materials, *Chem. Rev.* 108 (2008) 4742–4753. <https://doi.org/10.1021/cr800427g>.
- [55] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Pazouki, Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by hydroxyapatite, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5808–5814. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.147>.
- [56] Y. Chen, et al., Hydroxyapatite-based materials for environmental remediation, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 12345–12356.
- [57] M. Sadat-Shojai, M. Atai, A. Nodehi, L.N. Khanlar, Hydroxyapatite nanorods: Synthesis and biomedical applications, *Acta Biomater.* 9 (2013) 7591–7621. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>.
- [58] S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine, *Materials* 8 (2015) 7193–7206. <https://doi.org/10.3390/ma8105347>.
- [59] M. Sadat-Shojai, M. Atai, A. Nodehi, L.N. Khanlar, Hydroxyapatite nanorods: synthesis and biomedical applications, *Acta Biomater.* 9 (2013) 7591–7621. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>.
- [60] J.C. Elliott, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, 1994. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22387-4>.

- [61] D.M. Liu, Q. Yang, T. Troczynski, W.J. Tseng, Structural evolution of sol–gel-derived hydroxyapatite, *Biomaterials* 23 (2002) 1679–1687. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00518-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00518-0)
- [62] M.H. Fathi, A. Hanifi, V. Mortazavi, Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder, *J. Mater. Process. Technol.* 202 (2008) 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.006>.
- [63] J. Wang, L.L. Shaw, Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles by hydrothermal method, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 665–671. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02931.x>.
- [64] L. Yubao, C.P.A.T. Klein, K. de Groot, Preparation and characterization of nanostructured hydroxyapatite, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 5 (1994) 252–255. <https://doi.org/10.1007/BF00058974>.
- [65] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- [66] M. Böhner, Resorbable biomaterials as bone graft substitutes, *Injury* 41 (2010) S113–S116. <https://doi.org/10.1016/j.injury.2010.04.024>.
- [67] S. Mann, *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, 2001. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198508823.001.0001>.
- [68] H.A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, 1989. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195049770.001.0001>.
- [69] S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine, *Materials* 8 (2015) 7193–7206. <https://doi.org/10.3390/ma8105347>.
- [70] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 10th ed., Wiley, 2018.
- [71] K.K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering*, 3rd ed., Springer, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74365-3>.

Chapitre III : *Adsorption des ions cuivre (II) en milieu aqueux*

III.1. Introduction

La contamination des ressources hydriques par les métaux lourds constitue un enjeu environnemental majeur [1]. Le cuivre, largement utilisé dans les secteurs de la métallurgie, de l'électroplacage, de l'industrie électrique et de l'agriculture, est fréquemment retrouvé dans les effluents industriels [2, 3]. Bien qu'il soit un oligoélément essentiel à faible concentration, une présence excessive d'ions Cu^{2+} dans l'eau peut entraîner des effets toxiques pour les organismes aquatiques et représenter un risque majeur pour la santé humaine [4, 5].

^[154]La nécessité de réduire les concentrations en cuivre dans les eaux usées a conduit au développement de différentes méthodes de traitement, parmi lesquelles l'adsorption s'est imposée comme une approche efficace et économiquement intéressante [6]. Dans ce chapitre, une attention particulière sera d'abord portée au cuivre en tant que polluant étudié, en présentant ses principales caractéristiques et son comportement en milieu aqueux. Les notions fondamentales relatives au phénomène d'adsorption seront ensuite exposées afin d'expliquer les différents mécanismes d'élimination.

III.2. Généralités sur le cuivre

III.2.1. Propriétés physicochimiques du cuivre

Le cuivre (Cu) est un métal de transition de numéro atomique 29 et de masse molaire $63,55 \text{ g.mol}^{-1}$ [7]. Il est reconnu pour sa grande conductivité électrique et thermique, ce qui explique son utilisation étendue dans les secteurs industriel et technologique [8].

En milieu aqueux et en conditions oxydantes, le cuivre se retrouve principalement sous forme d'ion divalent Cu^{2+} , qui constitue l'espèce la plus stable [9]. Cet ion possède une forte capacité de coordination avec différents ligands contenant de l'oxygène, de l'azote ou du soufre, ce qui favorise la formation de complexes en solution [10].

Le comportement chimique du cuivre dépend fortement du pH, de la composition du milieu et des conditions d'oxydoréduction, facteurs qui influencent sa mobilité et sa biodisponibilité [11]

III.2.2. Spéciation du Cu^{2+} en milieu aqueux

La distribution des espèces du cuivre en solution aqueuse est contrôlée par plusieurs paramètres, notamment le pH, la concentration en métal, la force ionique ainsi que la présence de ligands inorganiques et organiques [12, 13].

En milieu acide, le cuivre est majoritairement présent sous forme libre Cu^{2+} , qui constitue l'espèce dominante en solution. Lorsque le pH augmente, des réactions d'hydrolyse conduisent à la formation progressive d'espèces hydroxylées telles que CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$ et d'autres complexes hydroxo [14].

À des valeurs de pH plus élevées, la solubilité du cuivre diminue en raison de la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$, pouvant entraîner une précipitation partielle ou totale selon les conditions du milieu [14].

La présence d'anions inorganiques tels que les carbonates et les chlorures, ainsi que de la matière organique dissoute, peut modifier significativement la spéciation du cuivre en solution en favorisant la formation de complexes solubles [15].

III.2.3. Toxicité du cuivre

Le cuivre est un oligoélément essentiel intervenant dans plusieurs processus biologiques, notamment comme cofacteur enzymatique [16]. Toutefois, lorsque sa concentration dépasse les seuils physiologiques, il peut devenir toxique pour les organismes aquatiques ainsi que pour l'être humain [17]. Sa toxicité est principalement associée à des phénomènes de stress oxydatif, à la perturbation des échanges ioniques cellulaires et à l'altération de l'activité enzymatique [18]. En milieu aqueux, la forme libre Cu^{2+} est généralement considérée comme la plus biodisponible et la plus toxique [3].

Tableau III.1. Effets toxiques du cuivre selon les organismes [5, 19–21].

Organisme / Système	Effets principaux	Mécanisme impliqué	Concentrations critiques
Poissons	Altération des branchies, troubles respiratoires	Perturbation des échanges ioniques et stress oxydatif	$\mu\text{g.L}^{-1}$ à mg.L^{-1} selon l'espèce
Invertébrés aquatiques	Réduction de la croissance et de la reproduction	Inhibition enzymatique	Très sensibles à faibles concentrations
Plantes aquatiques	Diminution de la photosynthèse	Interférence avec les systèmes enzymatiques	Variable selon le pH
Humain (exposition chronique)	Troubles hépatiques et digestifs	Accumulation et stress oxydatif	OMS : 2 mg.L^{-1} (eau potable)
Humain (exposition aiguë)	Nausées, vomissements	Irritation gastro-intestinale	$> 3 \text{ mg.L}^{-1}$ (variable)

III.3. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physicochimique de surface au cours duquel des espèces moléculaires ou ioniques, appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un matériau solide ou liquide, appelé adsorbant. Ce processus se traduit par une accumulation de ces espèces à l'interface, entraînant une concentration plus élevée à la surface que dans la phase fluide environnante.

Il s'agit d'un phénomène interfacial gouverné par des interactions entre les particules adsorbées et les sites actifs présents à la surface du matériau [21]. L'adsorption est généralement considérée comme un processus d'équilibre dynamique : à l'interface, des molécules s'adsorbent tandis que d'autres se désorbent simultanément [19].

III.3.1. Types d'adsorption

L'adsorption physique, ou physisorption, repose sur des interactions faibles entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, telles que les forces de Van der Waals ou les interactions

électrostatiques [22]. Ces interactions ne modifient pas la nature chimique de l'espèce adsorbée et restent généralement réversibles. L'énergie mise en jeu est relativement faible, ce qui permet la formation de plusieurs couches successives à la surface du solide. Ce type d'adsorption est fortement influencé par les propriétés texturales du matériau, notamment sa surface spécifique et sa porosité [23].

À l'inverse, l'adsorption chimique, ou chimisorption, implique la formation de liaisons chimiques ou de complexes entre les espèces adsorbées et les sites actifs de la surface [24]. Les interactions sont alors plus fortes et souvent plus spécifiques. L'énergie d'interaction est plus élevée que dans le cas de la physisorption, et le phénomène est généralement limité à la formation d'une monocouche [22]. Dans le contexte de l'élimination des ions métalliques tels que Cu^{2+} , la chimisorption peut se produire par complexation avec des groupements fonctionnels ou par des mécanismes d'échange ionique [24].

Dans de nombreux systèmes réels, notamment lors de l'élimination des ions métalliques en solution aqueuse, le mécanisme d'adsorption ne peut pas être attribué exclusivement à la physisorption ou à la chimisorption [25]. Il s'agit souvent d'un phénomène mixte, où des interactions physiques et chimiques interviennent simultanément. Par exemple, une attraction électrostatique initiale peut favoriser le rapprochement de l'ion métallique vers la surface, suivie d'une interaction plus spécifique telle qu'une complexation ou un échange ionique [26]. Cette adsorption dite mixte reflète la complexité des interactions à l'interface solide/liquide et dépend des caractéristiques du matériau ainsi que des conditions du milieu, notamment le pH et la composition ionique [27].

III.3.2. Mécanismes d'adsorption du cuivre en solution aqueuse

L'élimination du Cu^{2+} par adsorption peut résulter de plusieurs mécanismes intervenant simultanément [27–30]:

- a. Interaction électrostatique : attraction entre les ions Cu^{2+} et une surface chargée négativement, dépendante du pH.
- b. Échange ionique : substitution des ions présents à la surface ou dans la structure de l'adsorbant par les ions Cu^{2+} .
- c. Complexation de surface : formation de liaisons de coordination entre Cu^{2+} et les groupements fonctionnels ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, PO_4^{3-}).
- d. Précipitation locale : formation d'hydroxydes peu solubles à pH élevé contribuant à la rétention du cuivre.

Dans la majorité des systèmes, ces mécanismes coexistent et participent conjointement au processus global d'adsorption.

III.3.3. Facteurs influençant l'adsorption du cuivre

L'efficacité de l'élimination du Cu^{2+} par adsorption dépend de plusieurs paramètres physicochimiques qui influencent les interactions à l'interface solide/liquide [31–33] :

a. pH de la solution

Paramètre déterminant, il contrôle à la fois la charge de surface de l'adsorbant et la spéciation du cuivre. À pH faible, la compétition avec les ions H^+ peut limiter l'adsorption, tandis qu'à pH plus élevé, la rétention du cuivre est généralement favorisée jusqu'à la limite de précipitation.

b. Concentration initiale en cuivre

Une augmentation de la concentration accroît la force motrice du transfert de masse, mais peut conduire à la saturation progressive des sites actifs.

c. Temps de contact

L'adsorption est généralement rapide au début en raison de la disponibilité des sites, puis ralentit à mesure que l'équilibre est approché.

d. Température

Elle influence la cinétique et la nature du processus.

III.3.4. Modélisation de l'adsorption du cuivre

L'analyse du phénomène d'adsorption repose sur des modèles mathématiques permettant de décrire la vitesse du processus et l'équilibre atteint entre la phase solide et la phase liquide [34]. Ces modèles constituent des outils essentiels pour interpréter les données expérimentales et mieux comprendre la nature des interactions mises en jeu [35, 36].

III.3.4.1. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'évaluer la vitesse de fixation du Cu^{2+} sur la surface de l'adsorbant et d'identifier les étapes limitantes du processus (diffusion externe, diffusion intraparticulaire ou interaction de surface) [37].

a. Modèle du pseudo-premier ordre

Il suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites disponibles [38]. Ce modèle est généralement adapté aux premières étapes du processus.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_t - \left(\frac{K_1 t}{2.303}\right) \quad (\text{Éq. III. 1})$$

Q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : quantité de soluté adsorbée à un temps t (mg/g)

K_1 : constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min)

b. Modèle du pseudo-second ordre

Il considère que la vitesse dépend de la quantité adsorbée et des sites actifs restants [38]. Il est souvent associé à des mécanismes impliquant des interactions plus spécifiques entre l'ion métallique et la surface.

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{K_2 Q_e^2}\right) + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{Éq.II.2})$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

K_2 : constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

t : temps de contact (min)

c. Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber–Morris)

Dans les systèmes d'adsorption en phase liquide, le transfert du soluté vers les sites actifs peut être contrôlé par un phénomène de diffusion à l'intérieur des pores du matériau. Ce mécanisme est décrit par le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [39].

$$Q_t = K_{int} t^{0.5} + C \quad (\text{Éq.III.3})$$

Où Q_t (mg/g) représente la quantité adsorbée à l'instant t , K_{int} est la constante de diffusion intraparticulaire, et C : est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Ce modèle permet d'identifier le rôle de la diffusion intraparticulaire dans la vitesse d'adsorption. Si la droite passe par l'origine, cette diffusion est l'étape dominante ; dans le cas contraire, d'autres phénomènes participent aussi au processus.

III.3.4.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes décrivent la relation entre la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre et sa concentration résiduelle en solution à température constante. Elles permettent d'analyser la capacité d'adsorption et la nature des interactions à l'interface solide/liquide [40]. Et qui repose sur différents modèles mathématiques tels que :

a. Isotherme de Langmuir [41]

Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche sur une surface homogène comportant un nombre fini de sites identiques. Il suppose également l'absence d'interactions entre les espèces adsorbées. Il permet d'estimer la capacité maximale théorique du matériau.

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_{eq}}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (\text{Éq.III.4})$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_{\max}$: capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K_L : constante de Langmuir (L/mg), liée à l'affinité entre adsorbant et adsorbat

C_{eq} : concentration du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)

b. Isotherme de Freundlich [42]

Il s'agit d'un modèle empirique adapté aux surfaces hétérogènes. Il suppose que les sites d'adsorption présentent des énergies différentes et que la capacité d'adsorption augmente de manière non linéaire avec la concentration

$$Q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Éq.III.5})$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_{eq} : concentration à l'équilibre du soluté (mg/L)

K_F : constante de Freundlich (mg/g)

n : constante d'intensité d'adsorption

c. Isotherme de Temkin [43]

Le modèle de Temkin tient compte des interactions adsorbant–adsorbat. Il suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le taux de recouvrement de la surface, en raison

des interactions entre les espèces adsorbées. Contrairement au modèle de Langmuir, il ne considère pas l'énergie d'adsorption comme constante.

$$Q_e = B \cdot \ln(A \cdot C_{eq}) \qquad \text{(Éq.III.6)}$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_{eq} : concentration à l'équilibre du soluté (mg/L)

A : constante de Temkin (L/g), liée à l'équilibre de liaison

B : constante liée à la chaleur d'adsorption

III.3.4.3. Classification des isothermes selon Giles [44]

La classification proposée par Giles et collaborateurs constitue une approche descriptive permettant d'interpréter la forme expérimentale des isothermes d'adsorption. Contrairement aux modèles mathématiques, cette classification repose sur l'analyse graphique de la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en solution à température constante.

Les isothermes sont regroupées en quatre grandes catégories principales : L, S, H et C.

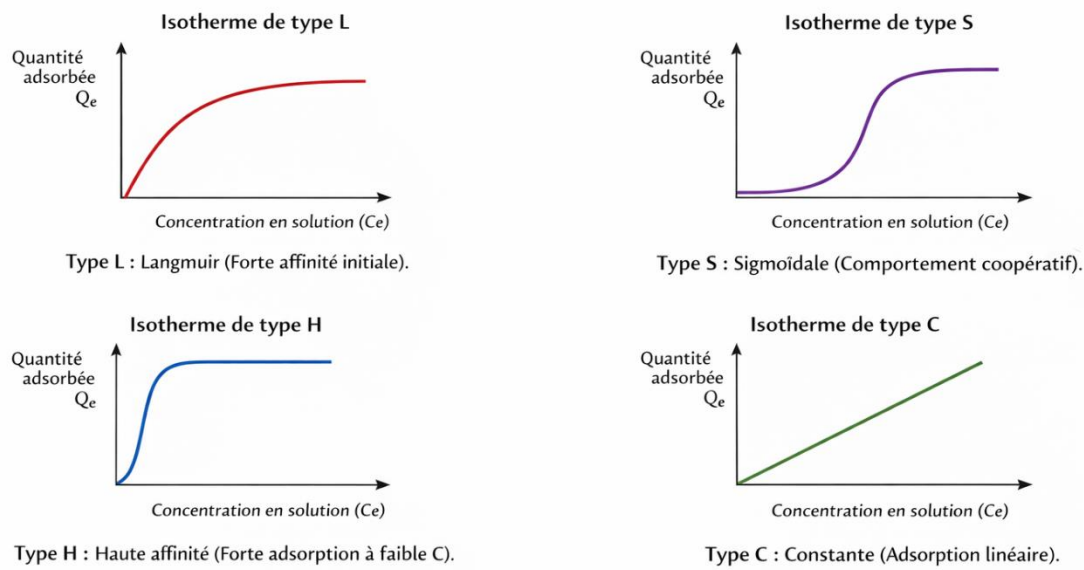


Figure III.1. Représentation schématique de la classification des isothermes d'adsorption selon Giles (types L, S, H et C) [44].

• **Type L (Langmuir)**

Cette forme est caractérisée par une courbe concave vers l'axe des concentrations, indiquant une forte affinité initiale entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle suggère généralement une adsorption progressive menant à une saturation des sites actifs.

• **Type S (Sigmoïdale)**

La courbe présente une forme sigmoïde, traduisant une faible adsorption aux faibles concentrations suivie d'une augmentation plus marquée. Ce comportement peut indiquer des interactions coopératives entre molécules adsorbées.

• **Type H (Haute affinité)**

Elle se distingue par une pente initiale très élevée, traduisant une interaction très forte entre l'adsorbant et l'adsorbat, même à faible concentration.

• **Type C (Constante)**

Cette isotherme présente une relation linéaire, suggérant une partition constante entre la phase solide et la phase liquide sans saturation apparente des sites.

III.3.4.4. Analyse thermodynamique du processus d'adsorption [45]

L'approche thermodynamique constitue un outil fondamental pour interpréter la nature et la faisabilité du phénomène d'adsorption. L'analyse thermodynamique permet de déterminer si l'adsorption est spontanée, d'identifier son caractère énergétique (endothermique ou exothermique) et d'apprécier les modifications structurales survenant à l'interface solide/liquide [46].

La variation de l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG°) est le premier paramètre considéré. Elle est déterminée à partir de la constante d'équilibre du système selon la relation [37] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_d \quad (\text{Éq.III.8})$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Éq. III. 9})$$

Avec

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Éq. III. 10})$$

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg. L⁻¹).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg. L⁻¹).

V : volume de la solution (mL).

m : masse de l'adsorbant (g).

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°) est obtenue à partir de l'équation de Van't Hoff [47] :

$$\ln K_d = \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \quad (9)$$

K_d : Coefficient de distribution.

ΔH : Enthalpie (en joules par mole).

ΔS : Entropie ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T: Température absolue (en kelvins).

R: Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

III.5. Adsorbants marins pour l'élimination du cuivre

Les biomatériaux marins suscitent aujourd'hui un intérêt croissant en tant qu'adsorbants pour l'élimination du cuivre (Cu^{2+}) en milieu aqueux, en raison de leur abondance, de leur caractère renouvelable et de leurs propriétés physicochimiques spécifiques. Parmi ces matériaux, le charbon actif dérivé d'algues, en particulier du genre *Sargassum*, se distingue par sa structure poreuse développée ainsi que par la présence de groupements fonctionnels tels que les fonctions carboxyles et hydroxyles, qui favorisent l'adsorption des ions métalliques [48]. Parallèlement, l'hydroxyapatite issue de sources marines, notamment des tests d'oursins, présente une forte affinité pour les métaux lourds grâce à des mécanismes d'échange ionique entre Ca^{2+} et Cu^{2+} ainsi qu'à des interactions de surface [49, 50]. Dans une approche synergique, la combinaison de ces deux matériaux sous forme de composites charbon actif/hydroxyapatite permet d'associer la grande surface spécifique du charbon actif à la réactivité chimique de l'hydroxyapatite, conduisant ainsi à une amélioration notable des performances d'adsorption [51]. De plus, l'intégration d'une phase magnétique, généralement constituée d'oxydes de fer tels que Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [52], confère à ces adsorbants une propriété supplémentaire particulièrement intéressante, à savoir leur récupération aisée par application d'un champ magnétique, ce qui facilite leur séparation du milieu traité et leur réutilisation. Ainsi, ces matériaux hybrides, combinant adsorption efficace et séparation magnétique, apparaissent

comme des solutions prometteuses et durables pour la dépollution des eaux contaminées par le cuivre.

III.6. Désorption et régénération

La régénération des adsorbants est une étape essentielle dans les procédés d'adsorption, car elle permet de restaurer leurs performances et de les réutiliser, réduisant ainsi les coûts et l'impact environnemental. Elle repose sur la désorption, c'est-à-dire le détachement des espèces adsorbées de la surface du matériau sous l'effet de conditions appropriées [53].

La désorption est généralement réalisée par voie chimique, en utilisant des solutions acides ou basiques capables de modifier le pH ou la force ionique du milieu, ce qui entraîne la rupture des interactions entre l'adsorbant et les ions métalliques [54]. Dans le cas du cuivre, ce processus implique principalement des mécanismes d'échange ionique, de protonation des groupements fonctionnels de surface ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), ainsi que la rupture des interactions physicochimiques adsorbant-adsorbat [55, 56]. D'autres méthodes, telles que la régénération thermique, électrochimique ou assistée (ultrasons), peuvent également être utilisées, bien qu'elles puissent entraîner une modification partielle de la structure du matériau [57].

L'efficacité de la régénération dépend de plusieurs facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, le type de polluant et les conditions opératoires. Un adsorbant performant doit conserver une capacité d'adsorption élevée après plusieurs cycles d'utilisation [58]. Dans ce contexte, les matériaux magnétiques présentent un avantage important, car ils peuvent être facilement récupérés par application d'un champ magnétique, facilitant ainsi leur réutilisation [59].

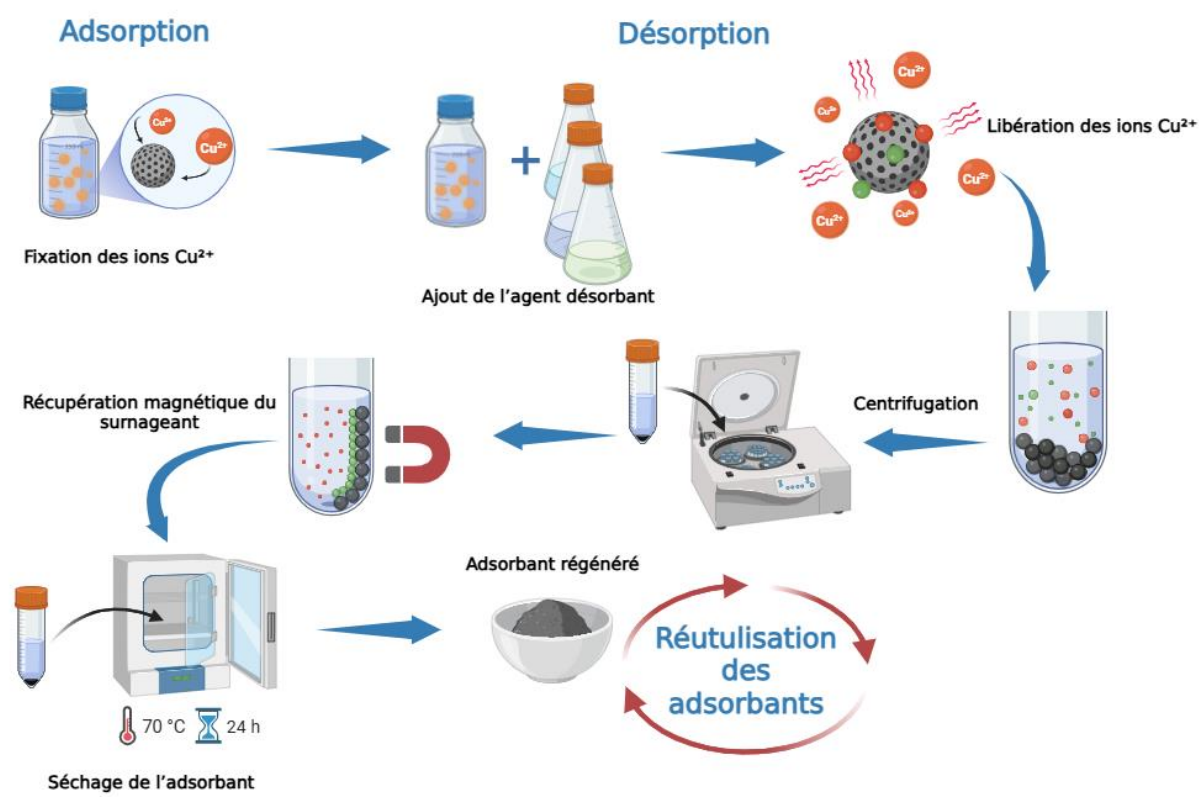


Figure III.2. Schéma du cycle adsorption–désorption du Cu^{2+} (Réalisé par BENHADDA A).

Références bibliographiques

- [1] S. Kotnala, S. Tiwari, A. Nayak, B. Bhushan, S. Chandra, C.R. Medeiros, H.D.M. Coutinho, Impact of heavy metal toxicity on the human health and environment, *Sci. Total Environ.* 987 (2025) 179785. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179785>.
- [2] M. Pan, P. Mu, X. Zhang, Current status of copper tailings resource utilization: technology, problems and challenges, *China Min. Mag.* (2025). <https://doi.org/10.12075/j.issn.1004-4051.20250622>. [3] B. Ashish, K. Neeti, K. Himanshu, Copper toxicity: a comprehensive study, *Res. J. Recent Sci.* ISSN 2277 (2013) 2502.
- [4] . S., A. Ahmed, S. Lodhi, S. Shukla, Copper toxicity in aquatic ecosystem: A Review, *Int. J. Fish. Aquat. Stud.* 11 (2023) 134–138. <https://doi.org/10.22271/fish.2023.v11.i4b.2835>.
- [5] N. Malhotra, T.-R. Ger, B. Uapipatanakul, J.-C. Huang, K.H.-C. Chen, C.-D. Hsiao, Review of Copper and Copper Nanoparticle Toxicity in Fish, *Nanomaterials* 10 (2020) 1126. <https://doi.org/10.3390/nano10061126>.
- [6] M.A. Alsharif, Understanding Adsorption: Theories, Techniques, and Applications, in: *Adsorpt. - Fundam. Mech. Appl.*, IntechOpen, 2025. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1008865>.
- [7] M.E. Wieser, T.B. Coplen, Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* (2021). <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>.
- [8] R. Vignesh Babu, S. Kanagaraj, Effect of different processing techniques on hardness, electrical and thermal conductivity of Copper/Carbon nanotube composites for industrial applications, *Diam. Relat. Mater.* 120 (2021) 108634. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108634>.
- [9] A. Carolin, S. Kumar, P. Saravanan, Removal of Copper Ions from Wastewater: A Review, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 20 (2023) 3885. <https://doi.org/10.3390/ijerph20053885>.
- [10] M. Denoyer, S. Masaldan, S. La Fontaine, M.A. Cater, Copper Coordination Compounds as Biologically Active Agents, *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020) 3965. <https://doi.org/10.3390/ijms21113965>.

- [11] R.J. Reeder, M.A.A. Schoonen, A. Lanzirrotti, Metal Speciation and Its Role in Bioaccessibility and Bioavailability, *Rev. Mineral. Geochem.* 64 (2006) 59–113. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.64.3>.
- [12] N.V. Plyasunova, M. Wang, Y. Zhang, M. Muhammed, Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions II. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Cu^{2+} at 298.15 K, *Hydrometallurgy* 45 (1997) 37–51. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00073-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00073-4).
- [13] K.J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner, Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands Part 2: The Cu^{2+} -OH⁻, Cl⁻, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 895–950. <https://doi.org/10.1351/pac200779050895>.
- [14] A.J. Paulson, D.R. Kester, Copper(II) ion hydrolysis in aqueous solution, *J. Solut. Chem.* 9 (1980) 269–277. <https://doi.org/10.1007/BF00644552>.
- [15] V. Sarathy, H.E. Allen, Copper complexation by dissolved organic matter from surface water and wastewater effluent, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 61 (2005) 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.01.006>.
- [16] T. Tsang, C.I. Davis, D.C. Brady, Copper biology, *Curr. Biol.* 31 (2021) R421–R427. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2021.03.054>.
- [17] S. Rana, Copper Toxicity, in: StatPearls, StatPearls Publishing, Treasure Island (FL), 2023. <https://europepmc.org/article/nbk/nbk557456>.
- [18] L.M. Gaetke, C.K. Chow, Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients, *Toxicology* 189 (2003) 147–163. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(03\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(03)00159-8).
- [19] C.A. Flemming, J.T. Trevors, Copper toxicity and chemistry in the environment: a review, *Water. Air. Soil Pollut.* 44 (1989) 143–158. <https://doi.org/10.1007/BF00228784>.
- [20] S., A. Ahmed, S. Lodhi, S. Shukla, Copper toxicity in aquatic ecosystem: A Review, *Int. J. Fish. Aquat. Stud.* 11 (2023) 134–138. <https://doi.org/10.22271/fish.2023.v11.i4b.2835>.
- [21] E. Pinto, T.C.S. Sigaud-Kutner, M.A.S. Leitao, O.K. Okamoto, D. Morse, P. Colepiccolo, Heavy Metal-Induced Oxidative Stress in Algae, *J. Phycol.* 39 (2003) 1008–1018. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.2003.02-193.x>.

- [22] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, 2013.
- [23] F. Nemchi, E.D.P. Organiques, I.P.D.A. Marines, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2012. DOI : 8fb8efc7-48dc-4a66-8e42-c5cfe850d041.
- [24] R. Arora, Adsorption of Heavy Metals—A Review, Mater. Today Proc. 18 (2019) 4745–4750. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.462>.
- [25] A. Sharma, R. Kumar, P. Singh, Enhanced metal ion adsorption using ZnO-MXene nanocomposites with machine learning-based performance prediction, Sci. Rep. 15 (2025) 324. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-00324-8>.
- [26] M. Ali, S. Khan, R. Ahmed, Investigating adsorption of aqueous heavy metals through isotherms and kinetics with Zn-Co-Fe/LDH for remarkable removal efficiency, Appl. Water Sci. 15 (2025) 2390. <https://doi.org/10.1007/s13201-025-02390-9>
- [27] M. Ali, S. Khan, R. Ahmed, Investigating adsorption of aqueous heavy metals through isotherms and kinetics with Zn-Co-Fe/LDH for remarkable removal efficiency, Appl. Water Sci. 15 (2025) 2390. <https://doi.org/10.1007/s13201-025-02390-9>
- [28] S. Roy, P. Das, A. Mukherjee, Removal of heavy metals from binary and multicomponent adsorption systems using various adsorbents – a systematic review, RSC Adv. 13 (2023) 15660–15689. <https://doi.org/10.1039/D3RA01660A>.
- [29] M. Ali, S. Khan, R. Ahmed, Investigating adsorption of aqueous heavy metals through isotherms and kinetics with Zn-Co-Fe/LDH for remarkable removal efficiency, Appl. Water Sci. 15 (2025) 2390. <https://doi.org/10.1007/s13201-025-02390-9>
- [30] M.A. Al-Ghouti, H. Alabdouli, A. Khraisheh, Bio-adsorption of heavy metals from aqueous solution using the ZnO-modified date pits, Sci. Rep. 13 (2023) 50278. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50278-y>
- [31] X. Li, H. Deng, J. Zhou, A. Touqeer, W. Li, Adsorption mechanism of Cu(II) and Pb(II) by starch biochar co-modified with plant extract and chitosan, Int. J. Biol. Macromol. 320 (2025) 145971. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.145971>.
- [32] S. Ahmed, M. Hassan, A. El-Sayed, Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solutions using low-cost, eco-friendly natural and modified potato peels, Environ. Monit. Assess. 197 (2025) 13762. <https://doi.org/10.1007/s10661-025-13762-8>.

- [33] Y. Liu, J. Wang, Competitive adsorption of heavy metals from aqueous solution onto sodium alginate gel beads, *New J. Chem.* 49 (2025) 4730–4742. <https://doi.org/10.1039/D4NJ04730C>
- [34] S.S. Fiyadh, S.M. Alardhi, M. Al Omar, M.M. Aljumaily, M.A. Al Saadi, S.S. Fayaed, S.N. Ahmed, A.D. Salman, A.H. Abdalsalm, N.M. Jabbar, A. El-Shafi, A comprehensive review on modelling the adsorption process for heavy metal removal from waste water using artificial neural network technique, *Heliyon* 9 (2023) e15455. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15455>.
- [35] A. Ibrahim, M. Hassan, S. El-Naggar, Evaluating and Selecting Kinetic and Isotherm Models for Copper and Nickel Removal Using Cow Bone Char as an Adsorbent via Excel Solver Functions, *Int. J. Mol. Sci.* 26 (2025) 4316. <https://doi.org/10.3390/ijms26094316>
- [36] M. Rahman, S. Islam, A. Karim, Effective Removal of Copper(II) Ion from Polluted Water Using Ferric Oxide-Chitosan Composite: Kinetic, Equilibrium and Adsorption Mechanism Studies, *Water Air Soil Pollut.* 235 (2024) 7627. <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07627-y>.
- [37] S. Bourahla, F. Nemchi, H. Belayachi, A. Belayachi, C. Harrats, M. Belhakem, Removal of the AO7 dye by adsorption on activated carbon based on grape marc: equilibrium, regeneration, and FTIR spectroscopy, *J. Iran. Chem. Soc.* 20 (2023) 669–681. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02705-6>.
- [38] K.N. Benkhemkhem, S. Bourahla, H. Belayachi, F. Nemchi, M. Belhakem, Study of the adsorption isotherm of 2-mercaptobenzothiazole by activated carbon based on grape marc: linear and non-linear method, *J. Dispers. Sci. Technol.* 0 (n.d.) 1–13. <https://doi.org/10.1080/01932691.2024.2340680>.
- [39] F. Nemchi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, L. Duclaux, Enhancement of Ni²⁺ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2337–2345. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.027>.
- [40] Q. Hu, L. Hao, Q. Pei, Y. Zhang, A state-of-the-art review of explicit multicomponent isotherm models for the modeling of equilibrium data: From fundamentals to applications, *Sep. Purif. Technol.* 363 (2025) 132202. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132202>.
- [41] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

- [42] H. Freundlich, H. Kroepelin, Über die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclische Verbindungen. IV., Z. Für Phys. Chem. 122U (1926) 39–48. <https://doi.org/10.1515/zpch-1926-12204>.
- [43] T.M. I, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, Acta Physiochim URSS 12 (1940) 327–356.
- [44] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc. Resumed (1960) 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>.
- [45] G.N. Lewis, M. Randall, Thermodynamics and the free energy of chemical substances, McGraw-Hill, 1923.
- [46] M. A., Thermodynamics Approach in the Adsorption of Heavy Metals, in: J.C. Moreno Piraján (Ed.), Thermodyn. - Interact. Stud. - Solids Liq. Gases, InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/21326>.
- [47] E.C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J.C. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, J. Mol. Liq. 273 (2019) 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>.
- [48] Y. Huang, H. Li, R. Xing, X. Chen, Y. Sun, M. Tian, R. Zhang, X. Wang, X. Wang, R. Li, L. Chen, H. Zhang, Z. Yu, Q. Su, C. Cheng, The application of marine bioactive composite materials in environmental remediation, Desalination 602 (2025) 118629. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.118629>.
- [49] A. Naseer, A. Hamid, M. Ghauri, A. Nasrullah, J. Iqbal, N.S. Shah, S. Rafiq, M. Irfan, N. Muhammad, Lignin/alginate/hydroxyapatite composite beads for the efficient removal of copper and nickel ions from aqueous solutions, Desalination Water Treat. 184 (2020) 199–213. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25356>.
- [50] M. Francoeur, Optimisation des conditions d'élaboration de charbons actifs à partir de biomasses (*Sargassum* (sp) et *Galaba calophilum* L.) pour l'adsorption et la dégradation de polluants émergents., PhD Thesis, Université des Antilles (UA)-Pôle Guadeloupe, 2022. <https://hal.science/tel-03992722/> (accessed August 16, 2025).

- [51] V. Jayant, R. Kumar, P. Tyagi, M. Yusuf, 7 - Grinding and milling (mechanochemical) methods: An excellent greener approach to develop sustainable materials, in: L. Prasad, S.A. Khan, A.K. Jain, R.S. Varma (Eds.), *Green Chem.*, Elsevier, 2025: pp. 133–168. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-21990-0.00007-9>.
- [52] G.C. Ispas, R. Manea, R.I. Brazdis, A.M. Baroi, T. Fistos, R.C. Fierascu, M.F. Raduly, Iron Oxide/Phosphatic Materials Composites with Potential Applications in Environmental Protection, *Materials* 13 (2020) 5034. <https://doi.org/10.3390/ma13215034>.
- [53] M. Vakili, S. Deng, T. Li, Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 1261–1274. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0714-9>
- [54] R. Kumar, P. Singh, A review on regeneration of adsorbent and recovery of metals: Adsorbent disposal and regeneration mechanism, *S. Afr. J. Chem. Eng.* 50 (2024) 45–62. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.07.006>
- [55] A.F. de Almeida Neto, M.G.A. Vieira, M.G.C. da Silva, Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent, *J. Water Process Eng.* 3 (2014) 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.014>.
- [56] M. Vega, C. Tapia, J. Valenzuela, Study of Biosorption/Desorption of Copper from Solutions Leached from Soils Contaminated by Mining Activity Using *Lessonia berteroana* Alga Biomass, *Minerals* 16 (2026) 88. <https://doi.org/10.3390/min16010088>
- [57] S. Yadav, N. Sharma, A. Dalal, P. Panghal, A.K. Sharma, S. Kumar, Cutting-edge regeneration technologies for saturated adsorbents: a systematic review on pathways to circular wastewater treatment system, *Environ. Monit. Assess.* 197 (2025) 215. <https://doi.org/10.1007/s10661-025-13657-8>.
- [58] L. Zhang, Y. Chen, H. Wang, Competitive Adsorption of Metal Ions by Lignocellulosic Materials: A Review of Applications, Mechanisms and Influencing Factors, *ChemEngineering* 12 (2025) 70. <https://doi.org/10.3390/chemengineering12030070>
- [59] M. Rahman, S. Ahmed, T. Islam, Nanocomposite Adsorbents for Heavy Metal and Dye Removal: Performance, Mechanisms, and Regeneration Challenges, *Heat Transfer* (2025). <https://doi.org/10.1002/htj.70243>.



Deuxième partie : Procédure expérimentale



Chapitre IV : *Procédure expérimentale*

IV.1. Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des travaux expérimentaux réalisés dans le cadre de cette étude. Il décrit les matières premières utilisées, les différentes étapes de préparation des matériaux de bases ainsi que les protocoles adoptés pour la synthèse des matériaux développés.

Une attention particulière est accordée aux conditions opératoires mises en œuvre lors de l'élaboration du charbon actif et de l'hydroxyapatite issus de biomasse marine, du composite ainsi que des matériaux magnétiques correspondants. Les paramètres de synthèse, les traitements thermiques et les procédures expérimentales sont détaillés afin de garantir la clarté notre travail de recherche.

Par ailleurs, les techniques de caractérisation employées pour analyser les propriétés structurales, texturales, chimiques et morphologiques des matériaux sont présentées afin d'évaluer leurs performances.

IV.2. Matériels et Méthodes

IV.2.1. Réactifs

Tous les réactifs utilisés dans cette étude sont de qualité analytique, comme détaillé dans le tableau **IV.1** ci-dessous obtenus de Si ma-Aldrich, à l'exception de l'acide chlorhydrique (HCl, 37 %), fourni par Honeywell Fluka™.

Tableau IV.1 Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés.

Réactifs	Formule chimique	Numéro CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté	Solubilité
Sulfate de cuivre(II) pentahydraté	CuSO ₄ ·5H ₂ O	7758-99-8	249,69	≥98 %	320 g/L (20 °C)
Hydrogénophosphate de diammonium	NH ₄ H ₂ PO ₄	7783-28-0	132,07	98 %	106,7 g/100 mL (100 °C)
Solution de chlorure de fer(III)	FeCl ₃	7705-08-0	162,20	45 %	920 g/L
Sulfate de fer(II) heptahydraté	FeSO ₄ ·7H ₂ O	7782-63-0	278,01	≥99 %	400 g/L
Hydroxyde de sodium	NaOH	1310-73-2	40,00	≥97 %	1 260 g/L (20 °C)
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	7664-38-2	98,00	≥85 %	850 g/L (20 °C)
Acide nitrique	HNO ₃	7697-37-2	63,01	70 %	1,413 g/mL (20 °C)

IV.2.2. Polluant étudié

Le cuivre (Cu²⁺) a été choisi comme polluant dans cette étude en raison de son utilisation très répandue dans l'industrie et de sa présence fréquente dans les eaux usées. Comme présenté dans le chapitre III, ses propriétés et ses caractéristiques ont été citées afin de mieux comprendre son comportement en milieu aquatique. Bien que le cuivre soit un oligo-élément essentiel à faible concentration, il peut présenter une toxicité significative pour les organismes aquatiques, perturber l'équilibre des écosystèmes et représenter un risque pour la santé humaine lorsqu'il est présent à des niveaux élevés. Dans ce contexte, cette étude vise à améliorer la compréhension de son élimination à partir d'un effluent pollué et à proposer des solutions efficaces pour réduire son impact sur l'environnement.

IV.2.3. Préparation des biomasses marines

Deux espèces marines abondantes ont été sélectionnées comme matières premières : l'algue brune *Sargassum sp.* et l'oursin violet *Paracentrotus lividus*. Les échantillons ont été collectés

manuellement sur les plages de Sidi Madjdoub et de Stidia respectivement, situées dans la région de Mostaganem (figure IV.1).

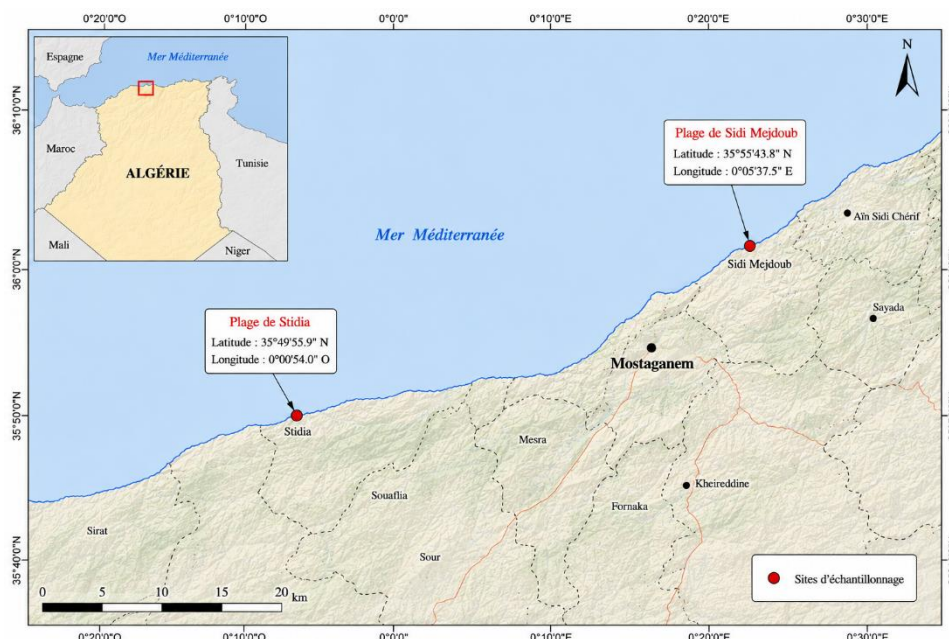


Figure IV.1. Carte de localisation des stations de prélèvement dans la région de Mostaganem (Algérie).

Après la collecte, les biomasses ont été soigneusement lavées à l'eau de mer afin d'éliminer les sédiments, les débris organiques et les particules étrangères. Elles ont ensuite été rincées abondamment à l'eau distillée pour éliminer les sels résiduels susceptibles d'influencer les étapes ultérieures de synthèse.

Les échantillons ont été séchés à l'air libre pendant une semaine, dans des conditions ambiantes. Afin d'assurer une élimination complète de l'humidité résiduelle, les algues ont subi un séchage complémentaire à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures.

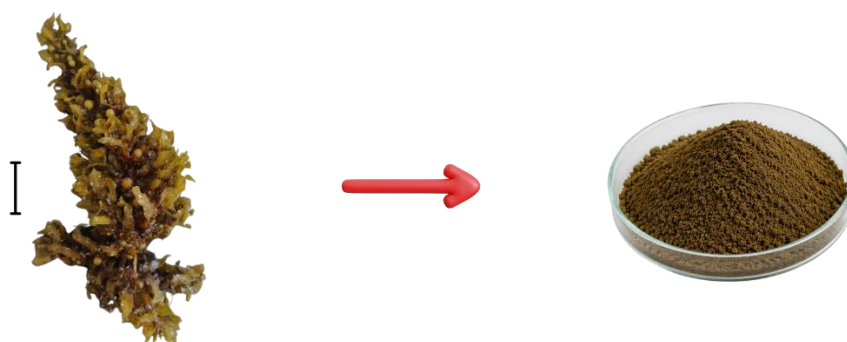


Figure IV.2. Transformation de l'algue marine en poudre d'algue (Échelle : 2 cm).

Concernant les oursins, une séparation manuelle a été effectuée afin d'isoler le test des piquants et des parties internes. Seul le test a été retenu pour les étapes de transformation ultérieures. Les matériaux séchés ont ensuite été broyés mécaniquement et tamisés pour obtenir une poudre fine d'une granulométrie moyenne d'environ 0,071 mm, garantissant une meilleure homogénéité lors des traitements chimiques.



Figure IV.3. Transformation du test de *Paracentrotus lividus* en poudre (Échelle : 2 cm).

L'élaboration de l'ensemble des matériaux synthétisés dans cette partie, à savoir le charbon actif, l'hydroxyapatite, leur composite ainsi que leurs formes magnétiques, a été réalisée conformément aux protocoles établis au Laboratoire de Structure, Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M).

IV.2.3.1. Préparation du charbon actif (CA)

Le charbon actif a été préparé à partir de la poudre de *Sargassum sp.* par activation chimique à l'acide phosphorique [1]. Cette méthode a été choisie pour favoriser le développement d'une structure poreuse et augmenter la surface spécifique du matériau final [2].

La poudre algale a été imprégnée avec une solution d'acide phosphorique concentrée (70 %) pendant 150 minutes à 170 °C [2,3]. Cette étape permet la déshydratation partielle de la biomasse et la formation de liaisons favorisant le développement ultérieur de la porosité.

Après imprégnation, le matériau a été filtré puis séché à 80 °C pendant une nuit afin d'éliminer l'excès d'humidité. Il a ensuite été soumis à une pyrolyse dans un four à moufle à 650 °C pendant 1 heure sous atmosphère contrôlée. Cette étape thermique entraîne la carbonisation de la biomasse et la formation d'un réseau poreux développé [2]. Les différentes étapes de préparation du charbon actif sont présentées dans la figure IV.4 ci-après.

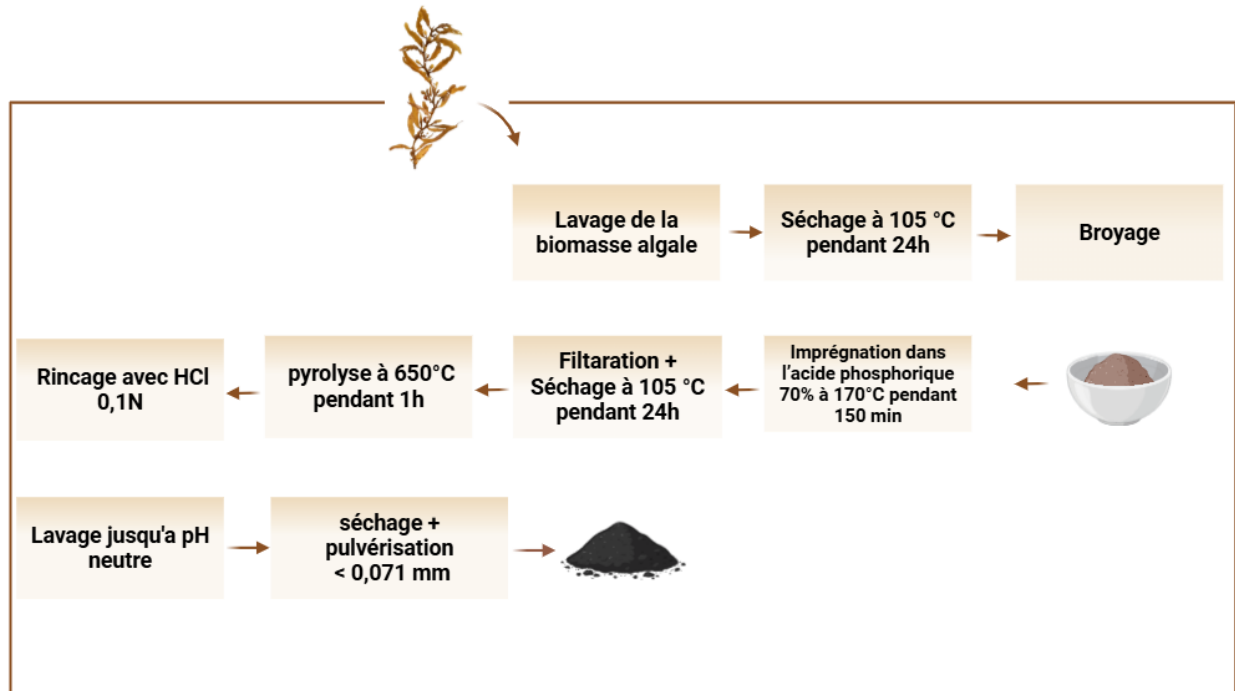


Figure IV.4. Schéma du protocole de préparation du charbon actif à partir de l'algue *Sargassum sp* (Réalisé par BENHADDA A).

Le produit obtenu a été lavé avec une solution d'HCl 0,1 N, puis rincé à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre. Le charbon actif a finalement été séché, broyé et conservé sous forme de poudre fine [4].

IV.2.3.2. Préparation de L'Hydroxyapatite (HAP)

L'hydroxyapatite a été synthétisée selon une méthode de précipitation chimique à partir de la poudre du test d'oursin. Une solution contenant 20 g de poudre de test dans 100 mL d'eau distillée a été mélangée à 12 g de phosphate monoammonique, de manière à maintenir un rapport molaire Ca/P proche de 1,67, correspondant à la stœchiométrie de l'hydroxyapatite [5].

Le mélange a été agité pendant 72 heures à température ambiante afin de favoriser la réaction entre le carbonate de calcium et la source de phosphate [6]. Le pH du milieu a été ajusté et stabilisé à l'aide d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH), condition essentielle pour la formation de la phase apatite [7].

Par la suite, le précipité obtenu a été filtré et lavé jusqu'à neutralité afin d'éliminer les ions résiduels. Ce dernier a ensuite été séché pendant 24 heures, puis soumis à un traitement thermique à 900 °C pendant 3 heures. Cette calcination permet d'améliorer la cristallinité et la stabilité de l'hydroxyapatite formée [5].

Le matériau final a été broyé et tamisé afin d'obtenir une poudre homogène. Ces différentes étapes, déjà citées et développées, sont représentées ci-dessous dans la figure IV.5.

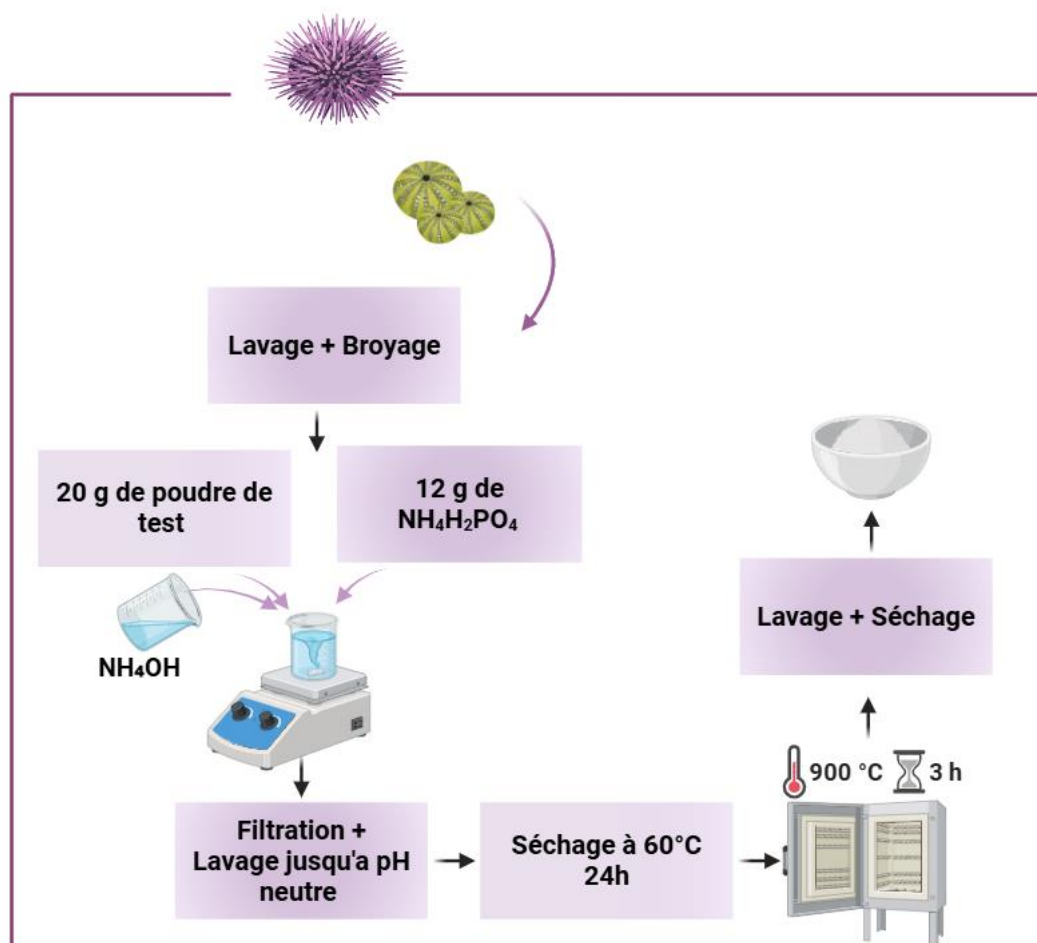


Figure IV.5. Schéma du protocole de synthèse de l'hydroxyapatite à partir du test d'oursin *Paracentrotus lividus* (Réalisé par BENHADDA A).

IV.2.4. Élaboration du composite (CO)

Le composite a été obtenu par co-broyage mécanique du charbon actif (CA) et de l'hydroxyapatite (HAP) à l'aide d'un broyeur Fritsch Pulverisette (modèle 02.102) (figure IV.6). Plusieurs composites ont été préparés en faisant varier le rapport massique CA/HAP (1:10, 1:1 et 10:1). Les mélanges ont ensuite été broyés pendant 2 heures [8].

Ce procédé mécanique favorise une dispersion homogène des deux phases et peut induire des modifications texturales et structurales à l'interface des particules. Cette méthode présente l'avantage d'être simple, économique et respectueuse de l'environnement, puisqu'elle ne nécessite ni solvants supplémentaires ni traitements chimiques complexes [9–11].



Figure IV.6. Broyeur mécanique Fritsch Pulverisette (modèle 02.102) employé pour la préparation des composites.

IV.2.5. Préparation des matériaux magnétiques

La magnétisation des matériaux synthétisés a été réalisée par co-précipitation d'ions ferreux et ferriques [12,13]. Un mélange de FeCl_3 (Fe^{3+}) et FeSO_4 (Fe^{2+}) a été dissous dans 400 mL d'eau distillée et agité à 70 °C pendant 10 minutes sous agitation magnétique (600 rpm) [14].

Les matériaux (CA, HAP et CO) ont ensuite été introduits dans la solution ferrique déjà préparé afin de permettre l'incorporation des espèces ferreuses. Une solution de NaOH 5 M a été ajoutée goutte à goutte sous agitation continue, conduisant à la formation d'un précipité noir correspondant à des particules d'oxydes de fer (Fe_3O_4) [15,16]. Le solide obtenu a été filtré, lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité, puis séché. Cette étape confère aux matériaux une magnétisation facilitant leur récupération après utilisation en milieu aqueux.

Les matériaux obtenus ont été identifiés et codifiés sous les appellations suivantes :

MCA : Charbon actif magnétique ;

MHAP : Hydroxyapatite magnétique ;

Et MCO : Composite magnétique, correspondant aux différents matériaux magnétiques élaborés. Le protocole de synthèse est schématiquement représenté dans la figure IV.7.

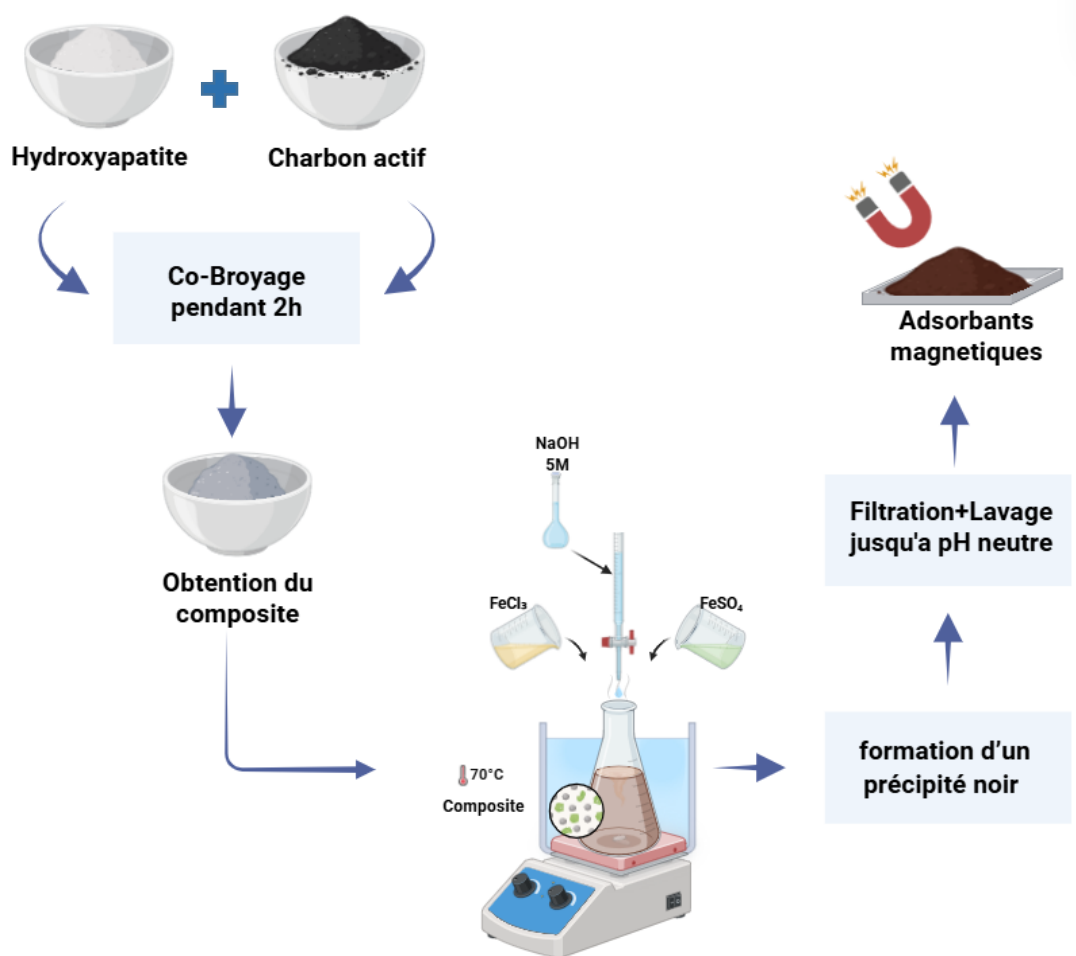


Figure IV.7. Représentation schématique des étapes de préparation du composite et composite magnétique (Réalisé par BENHADDA A).

IV.2.6. Caractérisation

Dans le but d'établir une corrélation entre la structure des matériaux synthétisés et leurs performances dans l'adsorption du cuivre, un ensemble de techniques de caractérisation physicochimique complémentaires a été mis en œuvre :

IV.2.6.1. Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique de caractérisation couramment utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels présents dans les matériaux solides. Elle repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les liaisons chimiques d'un échantillon [17]. Lorsque la fréquence du rayonnement incident correspond à la fréquence de vibration d'une liaison moléculaire, une absorption est observée.

Les différentes bandes d'absorption obtenues dans le spectre infrarouge permettent d'identifier les fonctions chimiques et d'analyser les interactions de surface. Cette technique est adaptée à l'étude des matériaux carbonés, des phosphates de calcium ainsi qu'à la mise en évidence des liaisons métal-oxygène dans les matériaux magnétisés.

Les spectres IRTF ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker équipé d'un accessoire ATR (Attenuated Total Reflectance) (figure IV.8), dans la gamme spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} .



Figure IV.8. Spectromètre Bruker muni d'un accessoire ATR (Attenuated Total Reflectance) (image prise par BENHADDA A.).

IV.2.6.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) constitue une méthode essentielle pour l'étude de la structure cristalline des matériaux [18]. Lorsque les rayons X monochromatiques interagissent avec un solide cristallin, ils sont diffractés par les plans atomiques selon des directions spécifiques. L'intensité du rayonnement diffracté est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction (2θ), produisant un diffractogramme caractéristique du matériau.

Le phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg [19]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{(\beta \cdot \cos\theta)} \quad (\text{Éq. IV. 1})$$

Où

d représente la distance interréticulaire entre deux plans cristallins,

θ l'angle d'incidence,

λ la longueur d'onde du rayonnement X

et n l'ordre de diffraction.

L'analyse des pics de diffraction permet d'identifier les phases cristallines présentes, d'évaluer le degré de cristallinité et d'estimer la taille moyenne des cristallites.

Les analyses DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre SmartLab Rigaku (figure IV.9), dans une plage angulaire comprise entre 20° et 60° (2θ), avec un pas de $0,02^\circ$. L'identification des phases a été effectuée par comparaison avec les fichiers standards de diffraction [20,21].



Figure IV.9. Diffractomètre SmartLab Rigaku (image prise par BENHADDA A.).

IV.2.6.3. Microscopie Électronique à Balayage couplée à l'Analyse EDX (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant d'observer la morphologie de surface des matériaux avec une résolution élevée. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, générant différents signaux détectés pour produire une image détaillée de la topographie [22].

Le couplage avec l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) permet d'obtenir une caractérisation élémentaire qualitative et semi-quantitative. Cette technique repose sur l'émission de rayons X caractéristiques lorsque les électrons incidents excitent les atomes de l'échantillon.

Les analyses MEB-EDX ont été réalisées à l'aide d'un microscope Thermo Scientific Phenom Pharos G2 (figure IV.10).

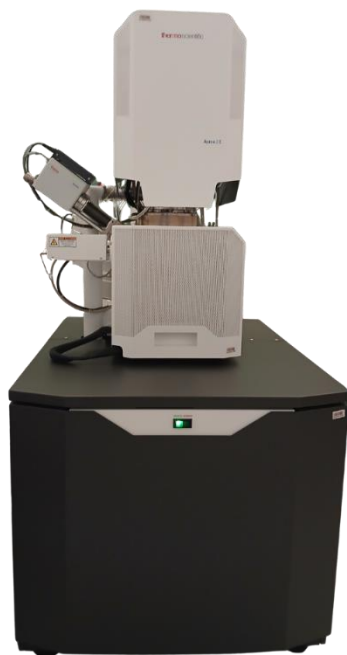


Figure IV.10. Microscope Thermo Scientific Phenom Pharos G2 (image prise par BENHADDA A.).

IV.2.6.4. Analyse texturale par adsorption d'azote (BET et BJH)

L'analyse texturale des matériaux a été réalisée par adsorption–désorption d'azote à 77 K. Cette technique permet de caractériser les propriétés de surface des matériaux, notamment la surface spécifique, le volume poreux ainsi que la distribution des tailles de pores.

La surface spécifique, le volume poreux et le diamètre moyen des pores des différents adsorbants ont été déterminés selon la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET), basée sur le modèle d'adsorption multicouche d'un gaz sur une surface solide [23], à l'aide d'un analyseur de type ASAP 2020 de Micromeritics.

La distribution des tailles de pores a été évaluée à partir des isothermes d'adsorption–désorption en appliquant la méthode de Barrett–Joyner–Halenda (BJH) [24], couramment utilisée pour l'analyse des matériaux mésoporeux (figure IV.11).



Figure IV.11. Analyseur de surface spécifique ASAP 2020 de Micromeritics (image prise par BENHADDA A.).

IV.2.6.5. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface permettant de déterminer la composition chimique et les états d'oxydation des éléments présents dans les premiers nanomètres du matériau. Elle repose sur l'effet photoélectrique : l'irradiation de l'échantillon par des rayons X qui provoque l'éjection d'électrons dont l'énergie cinétique est mesurée [25].

L'énergie de liaison des électrons émis permet d'identifier les éléments présents et d'analyser leurs environnements chimiques. Cette technique est particulièrement utile pour étudier les interactions de surface et confirmer la présence des phases ferriques dans les matériaux magnétisés.

Les analyses XPS ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre JEOL JPS-9030 (figure IV.12) utilisant une source Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV).



Figure IV.12. Spectromètre XPS JEOL JPS-9030 (image prise par BENHADDA A.).

IV.2.6.6. Détermination du point de charge nulle (pH_{PCZ})

Le point de charge nulle (pH_{PCZ}) correspond à la valeur du pH pour laquelle la surface de l'adsorbant présente une charge nette nulle. Ce paramètre est essentiel pour interpréter les phénomènes d'adsorption, car la charge de surface du matériau varie en fonction du pH du milieu. Lorsque le pH est inférieur au pH_{PCZ} , la surface est globalement positive, tandis qu'elle devient négative lorsque le pH est supérieur au pH_{PCZ} , influençant ainsi l'adsorption des espèces ioniques.

Le pH_{PZC} a été déterminé par la méthode du pH-drift [26]. Une masse de 0,15 g d'adsorbant a été introduite dans 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M). Le pH initial a été ajusté entre 2 et 12 à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Après agitation pendant 48 heures, le pH final a été mesuré. Le pH_{PZC} a été obtenu à partir du point d'intersection entre les courbes pH final et pH initial.

IV.2.7. Détermination de la concentration en cuivre par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La détermination quantitative des ions cuivre en solution a été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA), technique de référence en analyse des métaux traces en milieu liquide. Cette méthode est largement utilisée en chimie analytique pour la détermination des éléments métalliques en raison de sa sensibilité, de sa sélectivité et de sa fiabilité [27].

Le principe de la SAA repose sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des atomes libres à l'état fondamental. Lorsqu'une solution contenant l'élément à analyser est introduite dans une flamme ou un four graphite, elle est d'abord nébulisée puis vaporisée. Les espèces métalliques sont alors transformées en atomes libres. Ces atomes absorbent un rayonnement monochromatique émis par une lampe à cathode creuse spécifique à l'élément étudié [28,29].

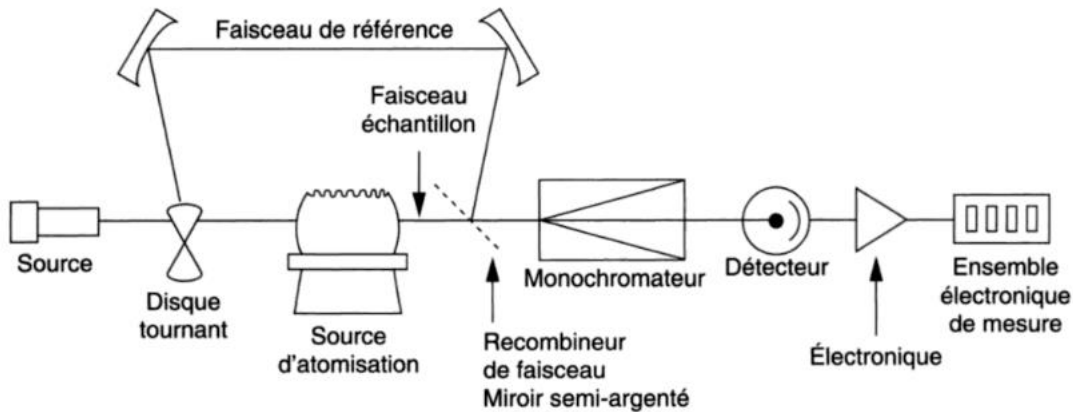


Figure IV.13. Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA) [29].

La quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration de l'élément présent dans l'échantillon, selon la loi de Beer-Lambert [27] :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Éq. IV. 2})$$

Où :

A représente l'absorbance ;

ε le coefficient d'absorption molaire ;

l la longueur du trajet optique et

C la concentration de l'élément.

Dans cette étude, les mesures ont été effectuées à une longueur d'onde caractéristique du cuivre (324,8 nm) à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique ZEEnit 700 P (figure IV.14), permettant une détection sélective des ions Cu^{2+} en solution. La SAA présente l'avantage d'offrir une excellente précision analytique, même à faibles concentrations, ce qui la rend particulièrement adaptée aux études d'adsorption des métaux lourds.



Figure IV.14. Spectromètre d'absorption atomique (SAA) de type ZEEnit 700 P utilisé pour la détermination du cuivre.

Le suivi des concentrations en cuivre a été réalisé par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) à 324,8 nm. Une courbe d'étalonnage a été établie afin de relier l'absorbance à la concentration en Cu^{2+} (figure IV.15). La relation obtenue présente une excellente linéarité ($A = 0,1568 C$; $R^2 = 0,999$), ce qui confirme la précision des mesures dans la gamme étudiée. Cette équation a ensuite servi à déterminer les concentrations résiduelles après adsorption, permettant le calcul des capacités d'adsorption et des rendements d'élimination.

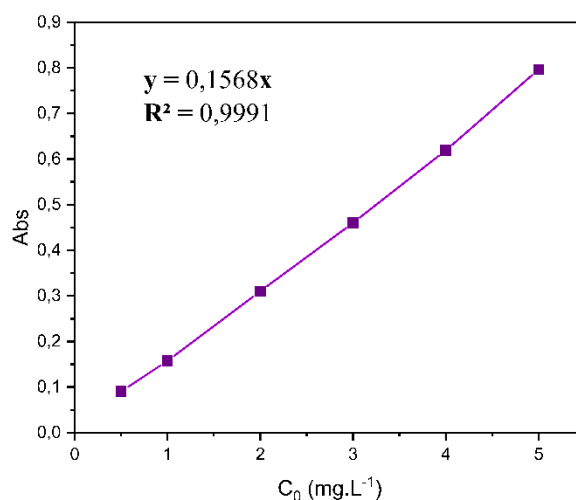


Figure IV.15. Courbe d'étalonnage des ions Cu^{2+} obtenue par spectroscopie d'absorption atomique à 324,8 nm.

IV.2.8. Étude de l'adsorption du cuivre

Nous avons évalué l'efficacité des matériaux synthétisés pour l'élimination des ions cuivre en solution aqueuse à travers des essais réalisés en mode batch. Cette étude a permis d'analyser l'influence des différents paramètres opératoires (le temps de contact, la dose, le pH et la température) ainsi que la capacité de régénération des adsorbants, notamment le charbon actif (CA), l'hydroxyapatite (HAP), le composite (CO) et leurs formes magnétisées (MCA, MHAP, MCO).

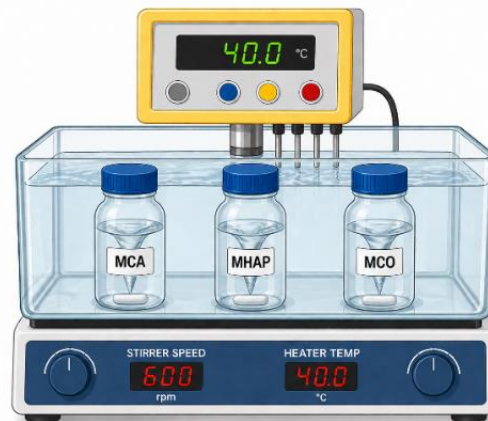


Figure IV.16. Schéma du dispositif expérimental en mode batch pour l'étude de l'adsorption du cuivre.

Une solution mère de cuivre a été préparée par dissolution du sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau ultrapure, puis diluée pour obtenir des solutions de concentrations comprises entre 10 et 90 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les solutions ont été légèrement acidifiées à l'acide nitrique, et le pH ajusté à l'aide de solutions diluées d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium.

Les essais ont été réalisés en mode batch dans des flacons de 50 mL contenant 25 mL de solution et une masse déterminée d'adsorbant, sous agitation magnétique à température contrôlée. Après agitation, les phases solides ont été séparées et filtrées à l'aide de filtres seringues de 0,45 μm puis sur papier filtre Whatman n°1, avant d'être analysés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) à une longueur d'onde de 324,8 nm à l'aide d'un appareil ZEEnit 700 P (figure IV.14), afin de déterminer la concentration résiduelle en cuivre.

La capacité d'adsorption à l'équilibre a été calculée selon la relation [30] :

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_{eq})}{M} V \quad (\text{Éq. IV. 3})$$

C_0 et $C_{\text{éq}}$ représentent respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

V est le volume (mL) ;

Et m est la masse (mg).

L'influence des paramètres opératoires a été étudiée en faisant varier le temps de contact (5 à 240 min), la dose d'adsorbant ($0,4$ à 4 g.L^{-1}), le pH (2 à 8) et la température (25, 35 et 45°C). Les données expérimentales ont ensuite été exploitées à l'aide de modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire) et d'isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich et Temkin), complétés par la classification de Giles, afin de décrire le comportement du système et d'identifier les mécanismes d'adsorption.

IV.2.9. Étude de la désorption et la régénération

La désorption du cuivre adsorbé a été réalisée à l'aide de différents agents éluants (eau, HCl, NaCl, NaOH). Une masse de 150 mg d'adsorbant saturé a été mise en contact avec 150 mL de solution éluante sous agitation pendant 120 minutes à 45°C . Le pourcentage de désorption a été calculé selon [31]:

$$\text{Désorption (\%)} = \left(\frac{\text{Quantité désorbée}}{\text{Quantité adsorbée}} \right) \times 100 \quad (\text{Éq. IV. 4})$$

Dans le prolongement de cette étape, la régénération des matériaux magnétisés (MCA, MHAP, MCO) a été étudiée à travers plusieurs cycles successifs adsorption–désorption. Après chaque cycle d'adsorption et de désorption, les adsorbants ont été lavés, séchés pendant 24 h, puis réutilisés, afin d'évaluer la stabilité de leurs performances et leur aptitude à être recyclés.

Références bibliographiques

- [1] O. Moreno-Anguiano, J.J. Alvarado-Flores, J.G. Rutiaga-Quñones, F. Márquez-Montesino, M. Rojas-López, J.R. Rangel-Méndez, L.F. Pintor-Ibarra, Feasibility and properties of activated carbons obtained from *Sargassum* spp. *Algal Res.* 91 (2025) 104219. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2025.104219>.
- [2] F. Nemchi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, L. Duclaux, Enhancement of Ni²⁺ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2337–2345. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.027>.
- [3] Neme, I., Gonfa, G., & Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. *Heliyon*, 8(12), e11940. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11940>.
- [4] F. Nemchi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, L.C. de Minorval, Adsorption of Supranol Yellow 4GL from Aqueous Solution onto Activated Carbons Prepared from Seawater Algae, *Adsorpt. Sci. Technol.* 30 (2012) 81–95. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.30.1.81>.
- [5] A. Medjdoub, F. Nemchi, H. Belayachi, B. Bestani, S. Bourahla, M. Belhakem, N. Benderdouche, Adsorptive potential of synthesized sea urchin-based hydroxyapatite for Supranol yellow and nickel ion recovery from aqueous media: kinetics and thermodynamic studies, *Desalination Water Treat.* 252 (2022) 348–360.
- [6] V. Naubnome, A. Prihanto, W.W. Schmahl, Y.M. Pusparizkita, R. Ismail, J. Jamari, A.P. Bayuseno, Chemical precipitation of nanocrystalline hydroxyapatite with calcium carbonate derived from green mussel shell wastes and several phosphorus sources, *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 11 (2025) 101154. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2025.101154>.
- [7] Lee, I. H., Lee, J. A., Lee, J. H., Heo, Y. W., & Kim, J. J. (2020). Effects of pH and reaction temperature on hydroxyapatite powders synthesized by precipitation. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 57, 56–64. <https://doi.org/10.1007/s43207-019-00004-0>.

- [8] C. Zapata-Massot, Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche, Theses, Institut National Polytechnique (Toulouse), 2004. <https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04604610>.
- [9] Baláž, P. (2008). Mechanochemistry in minerals engineering. In *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74855-7_5.
- [10] M. Bassyouni, M.S. Zahid, F.A. Alabdullah, Sustainable Approaches to Nanomaterial synthesis Using Mechanical Grinding Methods, *Int. J. Ind. Sustain. Dev.* (2026). <https://doi.org/10.21608/ijisd.2026.446142.1094>.
- [11] S. K. Sharma, P. Singh, Grinding and milling (mechanochemical) methods: An excellent greener approach to develop sustainable materials, in: *Green Chemistry*, Elsevier, 2025, pp. 133–168. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-21990-0.00007-9>.
- [12] A.R. Trifoi, E. Matei, M. Râpă, A.-C. Berbecaru, C. Panaitescu, I. Banu, R. Doukeh, Coprecipitation nanoarchitectonics for the synthesis of magnetite: a review of mechanism and characterization, *React. Kinet. Mech. Catal.* 136 (2023) 2835–2874. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02514-9>.
- [13] H. Al-Madhagi, V. Yazbik, W. Abdelwahed, L. Alchab, Magnetite Nanoparticle Coprecipitation Synthesis, Characterization, and Applications: Mini Review, *BioNanoScience* 13 (2023) 853–859. <https://doi.org/10.1007/s12668-023-01113-1>.
- [14] H. Kennaz, Synthèse et caractérisation de nanoparticules magnétiques hybrides, (2017). <https://dspace.univ-annaba.dz/handle/123456789/2108>.
- [15] M.M. Ba-Abbad, A. Benamour, D. Ewis, A.W. Mohammad, E. Mahmoudi, Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles with Different Shapes Through a Co-Precipitation Method and Their Application, *JOM* 74 (2022) 3531–3539. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05380-3>.
- [16] J. Labrag, M. Abbadi, A. Oulguidoum, A. Laghzizil, J.-M. Nunzi, S. Sauvé, Magnetic Fe₃O₄-Hydroxyapatite materials as adsorbents for the removal of metals from water, *Nanotechnol. Environ. Eng.* 8 (2023) 167–175. <https://doi.org/10.1007/s41204-022-00292-8>.
- [17] Y. Gong, X. Chen, W. Wu, Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: Material characterization and mechanism investigation, *Adv. Sample Prep.* 11 (2024) 100122. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100122>.

- [18] Szymanski, N. J., Fu, S., Persson, E., et al. (2024). Integrated analysis of X-ray diffraction patterns and pair distribution functions for machine-learned phase identification. *npj Computational Materials*, 10, 45. <https://doi.org/10.1038/s41524-024-01230-9>.
- [19] Bragg, W. H. (1913). The reflection of X-rays by crystals (II). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 89(610), 246–248. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0082>.
- [20] S.N. Kabekkodu, A. Dosen, T.N. Blanton, PDF-5+: a comprehensive Powder Diffraction FileTM for materials characterization, *Powder Diffr.* 39 (2024) 47–59. <https://doi.org/10.1017/S0885715624000150>.
- [21] Kabekkodu, S. N., Dosen, A., & Blanton, T. N. (2024). PDF-5+: a comprehensive Powder Diffraction FileTM for materials characterization. *Powder Diffraction*, 39(2), 47–59. <https://doi.org/10.1017/S0885715624000150>.
- [22] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. springer.
- [23] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [24] Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [25] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, 2019.
- [26] J.S. Noh, J.A. Schwarz, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interface Sci.* 130 (1989) 157–164. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6).
- [27] M.A. Farrukh, *Atomic Absorption Spectroscopy*, BoD – Books on Demand, 2012.
- [28] J.E. Cantle, *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier, 1986.
- [29] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*, Editions TECHNIP, 2001.

[30] S. Bourahla, F. Nemchi, H. Belayachi, A. Belayachi, C. Harrats, M. Belhakem, Removal of the AO7 dye by adsorption on activated carbon based on grape marc: equilibrium, regeneration, and FTIR spectroscopy, *J. Iran. Chem. Soc.* 20 (2023) 669–681. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02705-6>.

[31] K.N. Benkhemkhem, S. Bourahla, H. Belayachi, F. Nemchi, M. Belhakem, Sonocatalytic degradation of 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) in aqueous solution by a green catalyst Maghnite-H⁺, *Iran. J. Catal.* 14 (2024). <http://oiccpres.com/ijc/article/view/3707>.



Troisième partie : Résultats et discussion



Chapitre V : Résultats et discussion

V.1. Introduction

Ce chapitre présente et discute les résultats obtenus au cours de cette étude. Les six matériaux élaborés : le charbon actif (CA), l'hydroxyapatite (HAP), le composite (CO) ainsi que leurs formes magnétisées (MCA, MHAP et MCO) sont analysés et comparés afin de mieux comprendre leur comportement et leurs performances.

Dans un premier temps, les résultats de caractérisation sont examinés pour vérifier la réussite des procédés de synthèse et mettre en évidence les principales propriétés structurales et texturales des matériaux. L'effet de la magnétisation et de la combinaison des phases organique et minérale est également discuté.

Ensuite, les performances d'adsorption des ions cuivre (Cu^{2+}) sont étudiées en fonction des différents paramètres expérimentaux. Les données obtenues sont interprétées à l'aide des modèles cinétiques, isothermes et thermodynamiques afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre le cuivre et les matériaux synthétisés.

Enfin, la stabilité et la réutilisabilité des adsorbants sont évaluées à travers les essais de désorption et de régénération, afin d'estimer leur potentiel d'application dans le traitement des eaux contaminées.

V.2. Caractérisation des matériaux

L'analyse des propriétés structurales et texturales des matériaux synthétisés constitue une étape essentielle pour comprendre leur comportement en adsorption. Les différentes techniques utilisées ont permis d'identifier les groupements fonctionnels, les phases cristallines, la morphologie de surface ainsi que les caractéristiques poreuses des six matériaux étudiés.

V.2.1. Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF des six matériaux (CA, MCA, HAP, MHAP, CO et MCO) mettent clairement en évidence les caractères chimiques propres aux matrices carbonées et apatite, ainsi que l'effet de la magnétisation (figure V.1). Pour le charbon actif (CA), une large bande autour de 3400 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (O–H), tandis que les bandes situées vers 2920 et 2850 cm^{-1} traduisent la présence de liaisons C–H aliphatiques. La bande observée dans la zone $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ est associée aux fonctions carbonyles (C=O),

et la contribution située vers $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations aromatiques C=C, confirmant la nature carbonée aromatisée du matériau. Dans la région $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, les vibrations C–O sont bien visibles et peuvent se superposer à des contributions de groupements phosphatés résiduels issus de l'activation à l'acide phosphorique [1,2]. Après magnétisation (MCA), les principales bandes du CA restent présentes, indiquant que la modification n'altère pas les fonctions de surface, mais l'apparition et/ou le renforcement d'une bande dans la région $570\text{--}630\text{ cm}^{-1}$, attribuée aux vibrations Fe–O, confirme l'intégration d'une phase magnétique [3,4].

Pour l'hydroxyapatite (HAP), les bandes dominantes correspondent aux groupements phosphate, avec des pics intenses autour de $1040\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ (modes ν_3/ν_1 du PO_4^{3-}) et autour de $603/565\text{ cm}^{-1}$ (mode ν_4 du PO_4^{3-}), ce qui confirme la formation de la structure apatite. La présence d'une bande autour de 874 cm^{-1} indique une substitution partielle par des carbonates, typique des apatites d'origine biologique [5–7]. Dans le MHAP, ces bandes phosphatées sont conservées, tandis que la zone $570\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ deviennent plus marquée, traduisant la contribution Fe–O et confirmant une magnétisation sans modification notable de la charpente apatite [8].

Le composite (CO) présente simultanément les bandes caractéristiques du CA (notamment les contributions liées aux fonctions organiques) et celles de la HAP (bandes PO_4^{3-}), confirmant la coexistence des deux phases au sein du matériau [9]. Enfin, le composite magnétisé (MCO) conserve ces signatures tout en montrant une intensification de la bande Fe–O ($570\text{--}630\text{ cm}^{-1}$), attestant de l'intégration efficace de la phase magnétique [10]. Ainsi, l'ensemble des spectres confirme à la fois la présence des groupements fonctionnels impliqués dans l'adsorption et la réussite de la magnétisation, tout en préservant l'identité chimique des matériaux initiaux.

Tableau V.1 Bandes caractéristiques des matériaux étudiés.

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution des bandes
CA	~3400	ν O–H (hydroxyles, eau adsorbée)
	2920 – 2850	ν C–H aliphatique
	1620 – 1640	ν C=O (carbonyles)
	1550 – 1600	ν C=C
	1000 – 1200	ν C–O (alcools, éthers, esters)
MCA	~3400	ν O–H
	2920 – 2850	ν C–H aliphatique
	570 – 630	ν Fe–O (phase magnétique)
HAP	3800 – 3200	ν O–H structural
	1040 – 960	ν_3, ν_1 (PO ₄ ³⁻)
	603 – 565	ν_4 (PO ₄ ³⁻)
	~874	ν CO ₃ ²⁻ (substitution carbonatée)
MHAP	1040 – 960	ν PO ₄ ³⁻
	603 – 565	ν PO ₄ ³⁻
	570 – 630	ν Fe–O (magnétisation)
CO	3400	ν O–H
	1550 – 1600	ν C=C aromatique
	1040 – 960	ν PO ₄ ³⁻
MCO	3400	ν O–H
	1040 – 960	ν PO ₄ ³⁻
	570 – 630	ν Fe–O

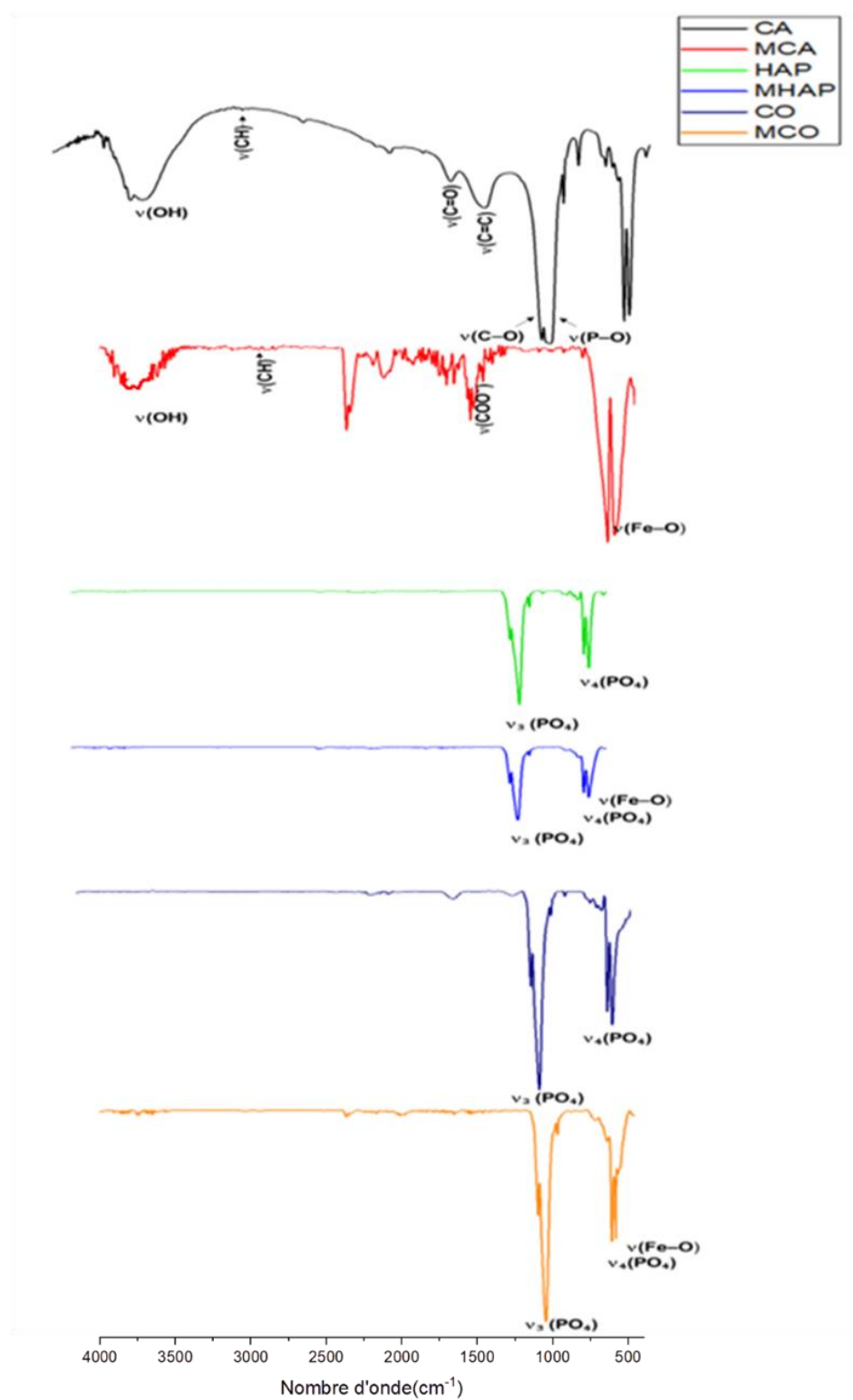


Figure V.1. Spectres infrarouges des matériaux CA, HAP, CO, MCA, MHAP et MCO.

V.2.2. Analyse diffractogrammes des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X des six matériaux synthétisés (CA, MCA, HAP, MHAP, CO et MCO) sont présentés dans la figure V.2. L'analyse des diagrammes met clairement en évidence des différences structurales entre les phases carbonées, minérales et magnétisées. Le charbon actif (CA) présente un large halo diffus centré autour de $2\theta \approx 20\text{--}26^\circ$, caractéristique d'une structure essentiellement amorphe. Cette bande large est généralement attribuée aux plans graphitiques désordonnés de type (002), traduisant un faible degré d'organisation cristalline, typique des carbones activés issus de biomasse algale. L'absence de pics nets confirme la nature majoritairement non cristalline du matériau [11,12].

En revanche, l'hydroxyapatite (HAP) montre des pics fins et bien définis, révélateurs d'une structure cristalline organisée. Les réflexions observées à $2\theta \approx 25,8^\circ, 31,8^\circ, 32,9^\circ, 34,1^\circ, 39,9^\circ, 46,9^\circ, 49,5^\circ$ et $53,3^\circ$ correspondent respectivement aux plans (002), (211), (112), (300), (310), (222), (213) et (004) de la phase hexagonale de l'hydroxyapatite, en accord avec la fiche standard JCPDS 09-0432. L'intensité et la netteté de ces pics traduisent un bon degré de cristallinité, confirmant l'efficacité de la méthode de synthèse suivie du traitement thermique [13,14].

Le composite (CO) présente simultanément le fond diffus associé au carbone amorphe et les réflexions caractéristiques de l'hydroxyapatite, ce qui confirme la coexistence des deux phases au sein du matériau hybride. L'absence de nouveaux pics indique que le procédé de co-broyage mécanique n'a pas engendré de transformation structurale ni de formation de phases secondaires indésirables [9].

Pour le matériau MCA, en plus du halo amorphe du carbone, un pic intense apparaît autour de $2\theta \approx 35,5^\circ$, correspondant au plan (311) de la magnétite (Fe_3O_4), conformément à la référence JCPDS 19-0629. La présence de cette réflexion confirme l'incorporation réussie de la phase magnétique dans la matrice carbonée [10,15]. De manière similaire, les diffractogrammes de MHAP et de MCO révèlent la coexistence des pics de l'hydroxyapatite et de ceux attribués à la magnétite, notamment autour de $35\text{--}36^\circ, 40^\circ, 49\text{--}50^\circ$ et 57° , correspondant aux plans cristallins caractéristiques de Fe_3O_4 [4,8,16]. Aucun déplacement significatif des pics de l'apatite n'est observé après magnétisation, ce qui suggère que l'introduction des particules d'oxyde de fer s'effectue principalement en surface sans altérer la structure cristalline du réseau apatite.

Dans l'ensemble, l'analyse par diffraction des rayons X confirme la nature amorphe du charbon actif, la cristallinité élevée de l'hydroxyapatite, la bonne intégration des phases au sein des

composites et la formation effective d'une phase magnétique stable. Ces résultats valident ainsi la réussite des procédés de synthèse et démontrent que la magnétisation n'entraîne pas de modification structurale indésirable des matrices initiales.

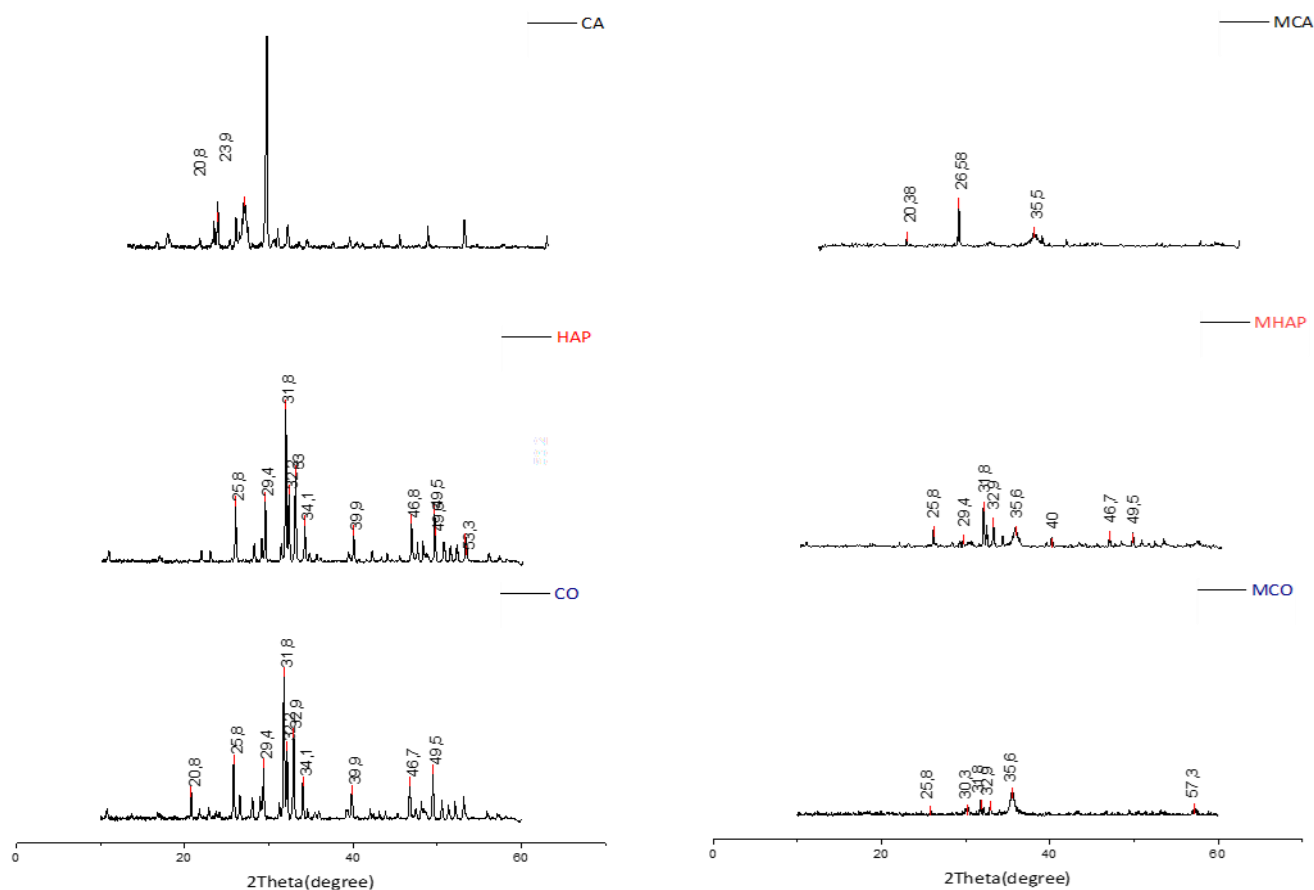


Figure V.2. Représentation graphique des diffractogrammes des matériaux CA, MCA, HAP, MHAP, CO et MCO.

V.2.3. Estimation semi-quantitative des propriétés magnétiques

V.2.3.1. Identification de la phase magnétique par DRX

Les propriétés magnétiques des matériaux MCA, MHAP et MCO ont été évaluées à partir d'une approche combinant diffraction des rayons X (DRX) et analyse EDX. Les diffractogrammes mettent clairement en évidence la présence de la magnétite (Fe_3O_4) comme unique phase magnétique dans les trois matériaux. Les pics caractéristiques observés correspondent aux plans

cristallins de la magnétite, confirmant ainsi l'incorporation réussie de la phase magnétique sans formation apparente de phases secondaires telles que l'hématite ou la maghémite.

V.2.3.2. Estimation de la taille des cristallites de Fe_3O_4

La taille moyenne des cristallites de magnétite a été estimée à partir des principales réflexions DRX en appliquant l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{(\beta \cdot \cos\theta)} \quad (\text{Éq. V. 1})$$

Où β représente la largeur à mi-hauteur (FWHM) en radians,

θ l'angle de diffraction,

λ la longueur d'onde du rayonnement X et K le facteur de forme.

Les tailles moyennes des cristallites de Fe_3O_4 sont estimées à environ 55 nm pour MCA, 50 nm pour MHAP et 44 nm pour MCO. Ces valeurs ont été déterminées à partir des réflexions caractéristiques de la magnétite, notamment les plans (220), (311) et (511), le matériau MCA étant principalement associé au plan (311), tandis que MHAP et MCO ont été évalués à partir de plusieurs réflexions. Ces résultats indiquent la formation de cristallites de Fe_3O_4 de taille nanométrique.

V.2.3.3. Estimation de la fraction massique de magnétite

L'analyse EDX réalisée en multi-points a permis de déterminer le pourcentage massique moyen en fer dans chaque matériau [17]. En supposant que le fer détecté est majoritairement présent sous forme de Fe_3O_4 [18], la fraction massique de magnétite a été estimée par conversion stœchiométrique selon :

$$w_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{w_{\text{Fe}}}{w_{\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{O}_4)}} \quad (\text{Éq. V. 2})$$

Où $w_{\text{Fe}(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$ correspond à la fraction théorique de fer dans la magnétite. Cette approche permet d'obtenir une estimation indirecte mais cohérente de la charge magnétique incorporée dans chaque matrice. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.2.

Tableau V.2. Estimation de la fraction massique de magnétite.

	Point	Fe (%)	Fe ₃ O ₄ (%)
MCA	1	40,70	56,29
	2	9,59	13,26
	3	47,70	65,98
	4	10,21	14,12
			37,41
MHAP	1	19,82	27,41
	2	28,90	39,97
	3	13,20	18,26
	4	46,45	64,24
			37,47
MCO	1	44,00	60,86
	2	40,36	55,82
	3	10,99	15,20
	4	40,90	56,57
			47,11

V.2.3.4. Estimation de la magnétisation à saturation théorique

La magnétisation à saturation théorique des matériaux hybrides a été estimée en appliquant la règle des mélanges (dilution magnétique), en considérant que seule la phase Fe₃O₄ contribue à la réponse magnétique, la matrice carbonée ou apatite étant non magnétique [19,20] :

$$Ms(\text{hybride}) \approx w_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times Ms(\text{Fe}_3\text{O}_4) \quad (\text{Éq. V. 3})$$

Les résultats relatifs aux trois matériaux magnétiques sont présentés dans le tableau V.3.

Tableau V.3. Estimation de la magnétisation à saturation théorique.

Matériau	W Fe ₃ O ₄	Ms théorique (emu·g ⁻¹)
MCA	0,374	34,4
MHAP	0,375	34,5
MCO	0,471	43,3

Les valeurs de magnétisation à saturation théorique obtenues (34-43 emu·g⁻¹) sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour des composites à base de Fe₃O₄ supportés sur des matrices carbonées ou apatitiques, où la magnétisation est généralement comprise entre 20 et 60 emu·g⁻¹ [19,20]. Cette diminution par rapport à la magnétite massive (90 emu·g⁻¹) est principalement attribuée aux effets de dilution par la matrice non magnétique, ainsi qu'aux effets de taille à l'échelle nanométrique et aux désordres de surface. Les résultats obtenus confirment ainsi la formation effective de la phase magnétique indiquant que les matériaux présentent une magnétisation suffisante pour permettre une séparation magnétique efficace après adsorption.

Figure V.3 et figure V.4 confirment l'efficacité de la magnétisation des matériaux magnétique :

- (1) Séparation du matériau en milieu liquide sous l'effet du barreau magnétique ;
- (2) Récupération du matériau à sec à l'aide du barreau magnétique ;
- (3) Aspect du matériau MCO après séparation.



Figure V.3. Mise en évidence expérimentale de la magnétisation et de la séparation magnétique du composite MCO sous l'effet d'un champ magnétique externe.

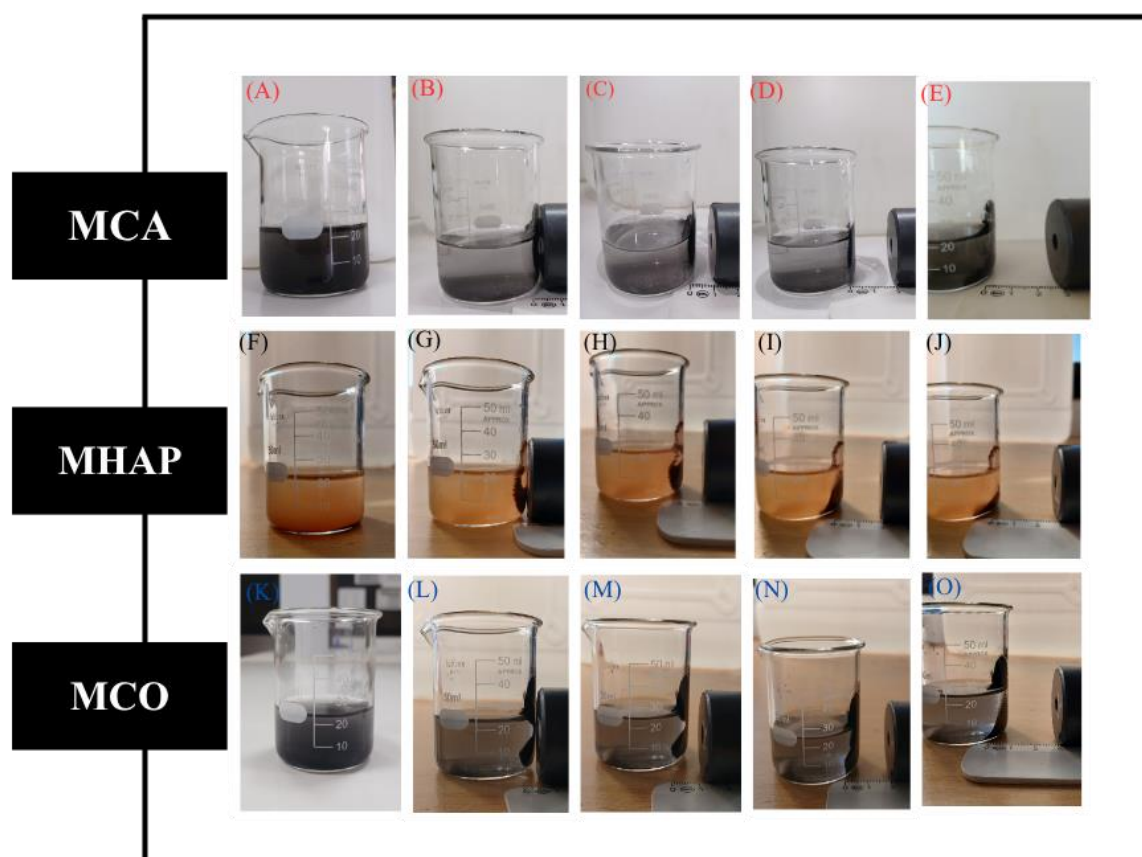


Figure V.4. Photographie des suspensions de MCA, MHAP et MCO exposées à un champ magnétique externe, montrant les contrôles sans aimant (A, F et K) et les distances croissantes entre l'aimant et le bécher : MCA (B–E, 0–3 cm), MHAP (G–J, 0–3 cm) et MCO (L–O, 0–3 cm).

Cette observation met en évidence une réponse magnétique suffisante permettant une séparation rapide et efficace du matériau après adsorption.

V.2.4. Microscopie électronique à balayage des matériaux (MEB)

La microscopie électronique à balayage des matériaux CA, HAP, CO, MCA, MHAP et MCO sont présentées dans la figure V.5 et figure V.6. Le charbon actif (CA) présente une morphologie irrégulière caractérisée par une surface rugueuse et fortement poreuse, résultant du processus de carbonisation et d'activation chimique. Cette texture développée traduit la formation d'un réseau poreux favorable à l'adsorption. L'analyse EDX associée confirme une prédominance du carbone, accompagnée d'oxygène et de traces de phosphore, ce dernier étant attribué à l'activation par l'acide phosphorique [21,22].

L'hydroxyapatite (HAP), quant à elle, montre une morphologie granulaire et cristalline, avec des particules bien définies traduisant son caractère cristallin observé en DRX. L'analyse élémentaire met en évidence la présence dominante de calcium, de phosphore et d'oxygène, confirmant la formation correcte de la phase apatite [23].

Le composite (CO) présente une structure hybride où la matrice carbonée poreuse intègre des domaines cristallins d'hydroxyapatite. Les images révèlent une distribution relativement homogène des phases organique et minérale, suggérant une bonne compatibilité structurale entre les deux constituants [9]. L'analyse EDX confirme la coexistence du carbone, de l'oxygène, du calcium et du phosphore, traduisant la présence simultanée des deux matrices.

Pour le matériau magnétisé MCA, la surface conserve l'aspect poreux du charbon actif, mais l'apparition de zones brillantes est observée, correspondant à la présence de nanoparticules d'oxydes de fer déposées à la surface [24]. L'analyse EDX révèle un fort taux de carbone, accompagné d'oxygène, de phosphore et de fer, confirmant l'incorporation réussie de la phase magnétique.

Le MHAP présente une morphologie granulaire similaire à celle de l'HAP, mais enrichie en fer. Les particules semblent légèrement plus compactes, ce qui peut être attribué au dépôt des oxydes de fer sur la surface des cristaux d'apatite [25]. La présence simultanée de calcium, phosphore et fer dans le spectre EDX confirme la magnétisation sans altération majeure de la matrice minérale.

Enfin, le composite magnétisé MCO combine la structure poreuse du carbone avec les domaines cristallins de l'apatite, tout en intégrant des particules magnétiques [26,27]. Cette organisation hybride crée une surface multifonctionnelle favorable aux interactions avec les ions métalliques. L'analyse EDX du MCO montre la présence de carbone (41,78 at.%), d'oxygène

(36,52 at.%), de phosphore (2,38 at.%), de calcium (4,34 at.%) et de fer (14,98 at.%), confirmant la coexistence des trois composantes et assurant la possibilité d'une récupération magnétique efficace après adsorption [26].

Dans l'ensemble, l'observation MEB couplée à l'analyse EDX confirme la réussite des procédés de synthèse, la bonne dispersion des particules magnétiques et la conservation des caractéristiques morphologiques propres à chaque matrice, éléments essentiels pour optimiser les performances d'adsorption et la séparation magnétique.

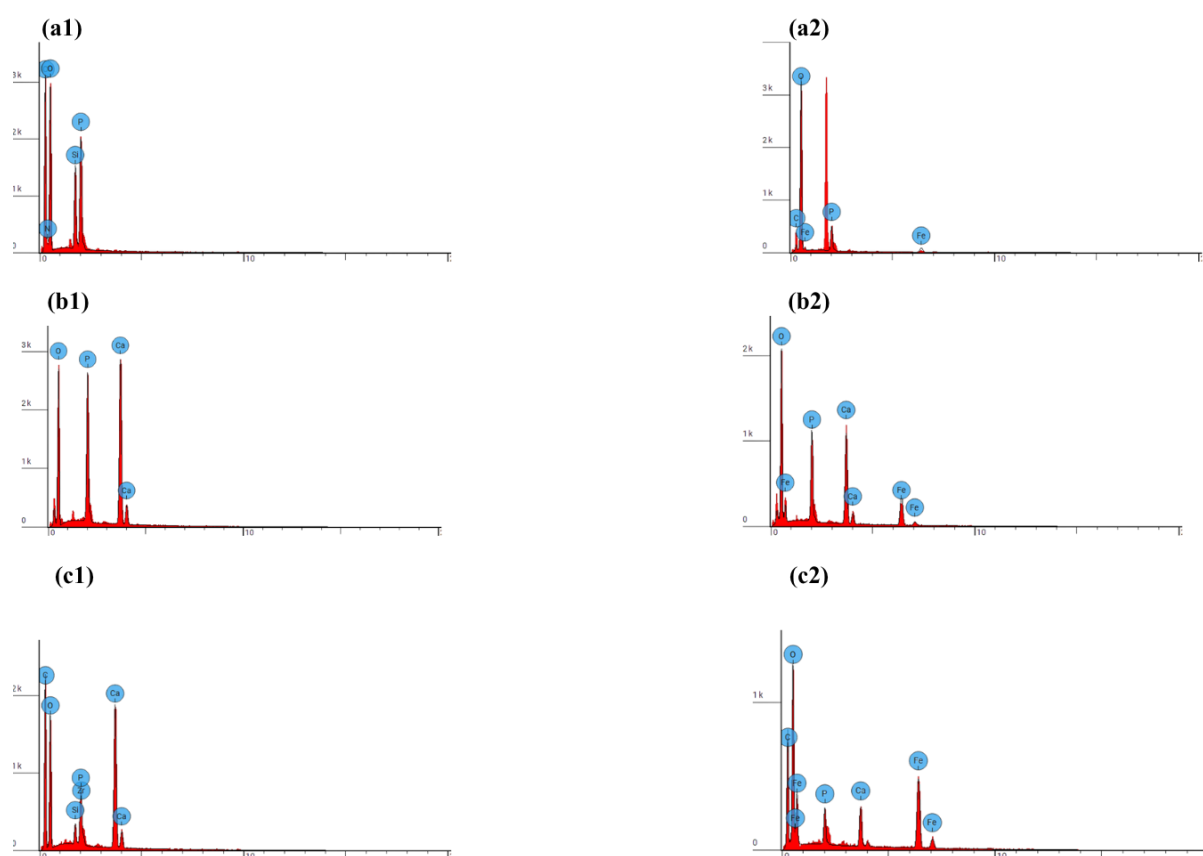


Figure V.5.Caractérisation élémentaire par spectroscopie EDX des matériaux synthétisés : CA (a1), MCA (a2), HAP (b1), MHAP (b2), CO (c1), et MCO (c2).

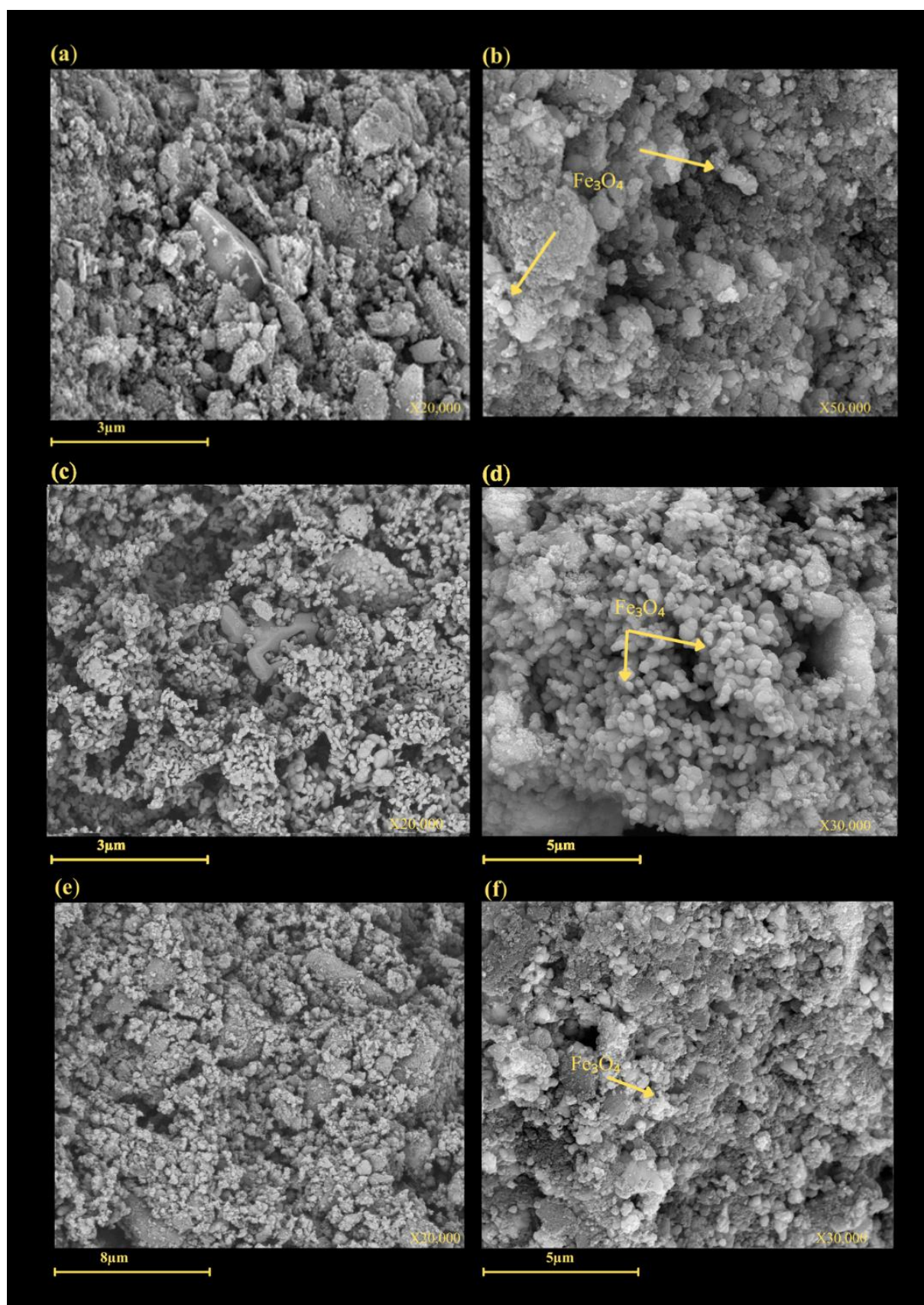


Figure V.6. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB): CA(a), MCA(b), HAP(c), MHAP(d), CO(e) et MCO(f).

V.2.5. Analyse Brunauer-Emmett-Teller (BET) des matériaux

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des matériaux CA, HAP, CO, MCA, MHAP et MCO sont présentées dans la figure V.7 correspondante, tandis que les paramètres texturaux sont regroupés dans le tableau V.4. L'ensemble des matériaux présente des isothermes de type IV selon la classification IUPAC [28], caractéristiques des structures mésoporeuses, avec des boucles d'hystérésis traduisant la présence de condensation capillaire dans des pores de taille intermédiaire.

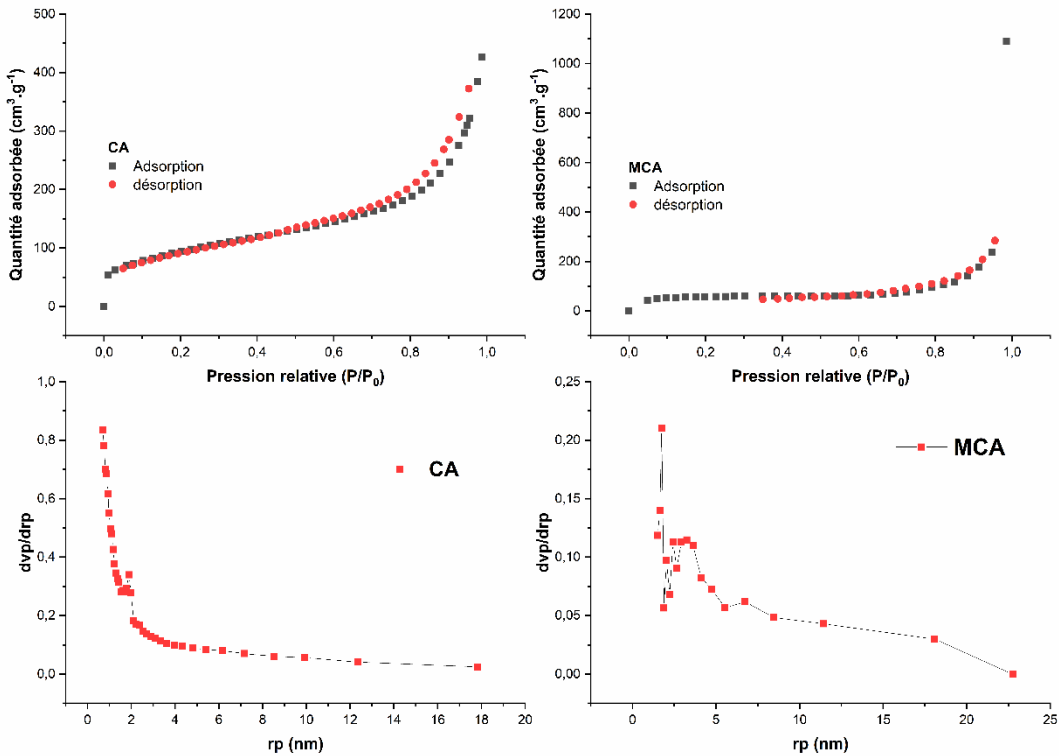
Le charbon actif CA présente une hystérésis de type H3, typique de pores en fentes formés par l'agrégation de particules carbonées. Cette structure est associée à une surface spécifique élevée [29] ($340,22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et un volume poreux important ($0,661 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Après magnétisation, MCA conserve une hystérésis de type H3[30], indiquant que la structure poreuse reste dominée par la matrice carbonée. Cependant, la surface spécifique diminue ($218,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ainsi que le volume poreux ($0,131 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui traduit un blocage partiel des pores par les particules de Fe_3O_4 . L'augmentation du diamètre moyen des pores (12,66 nm) suggère une réorganisation de la porosité vers des pores plus larges.

L'hydroxyapatite HAP présente une hystérésis de type H3 [31], caractéristique de mésopores cylindriques relativement homogènes, en accord avec sa structure cristalline. Elle se distingue par une surface spécifique modérée ($108,94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et un volume poreux de $0,190 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Après magnétisation, MHAP conserve un comportement proche du type H1, bien que légèrement perturbé par l'incorporation de Fe_3O_4 [32]. La surface spécifique diminue ($80,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) tandis que le volume poreux reste quasiment constant, ce qui indique une modification limitée de la structure poreuse.

Le composite CO présente une hystérésis de type H3 [9], traduisant la coexistence des structures poreuses du carbone (pores en fentes) et de l'hydroxyapatite (pores plus réguliers). Il possède la surface spécifique la plus élevée ($399,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), suggérant un effet synergique entre les deux matrices. Après magnétisation, MCO présente une hystérésis proche du type H3, indiquant une dominance de la structure carbonée. La surface spécifique diminue ($145,24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mais le volume poreux total augmente significativement ($0,858 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), traduisant la formation d'une porosité hiérarchique avec des cavités plus larges (13,20 nm).

Tableau V.4.Caractéristiques texturales des matériaux CA, HAP, CO, MCA, MHAP et MCO issues des analyses BET et BJH.

	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	Propriétés de porosité			
		V_t (cm ³ .g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	d_p (nm)
CA	399,25	0,661	0,003	0,658	4,4
HAP	108,94	0,190	0,0004	0,189	4,2
CO	340,22	0,472	0,008	0,464	3,6
MCA	218,08	0,131	0,009	0,123	12,66
MHAP	80,25	0,189	0,009	0,180	8,10
MCO	145,24	0,858	0,121	0,736	13,20



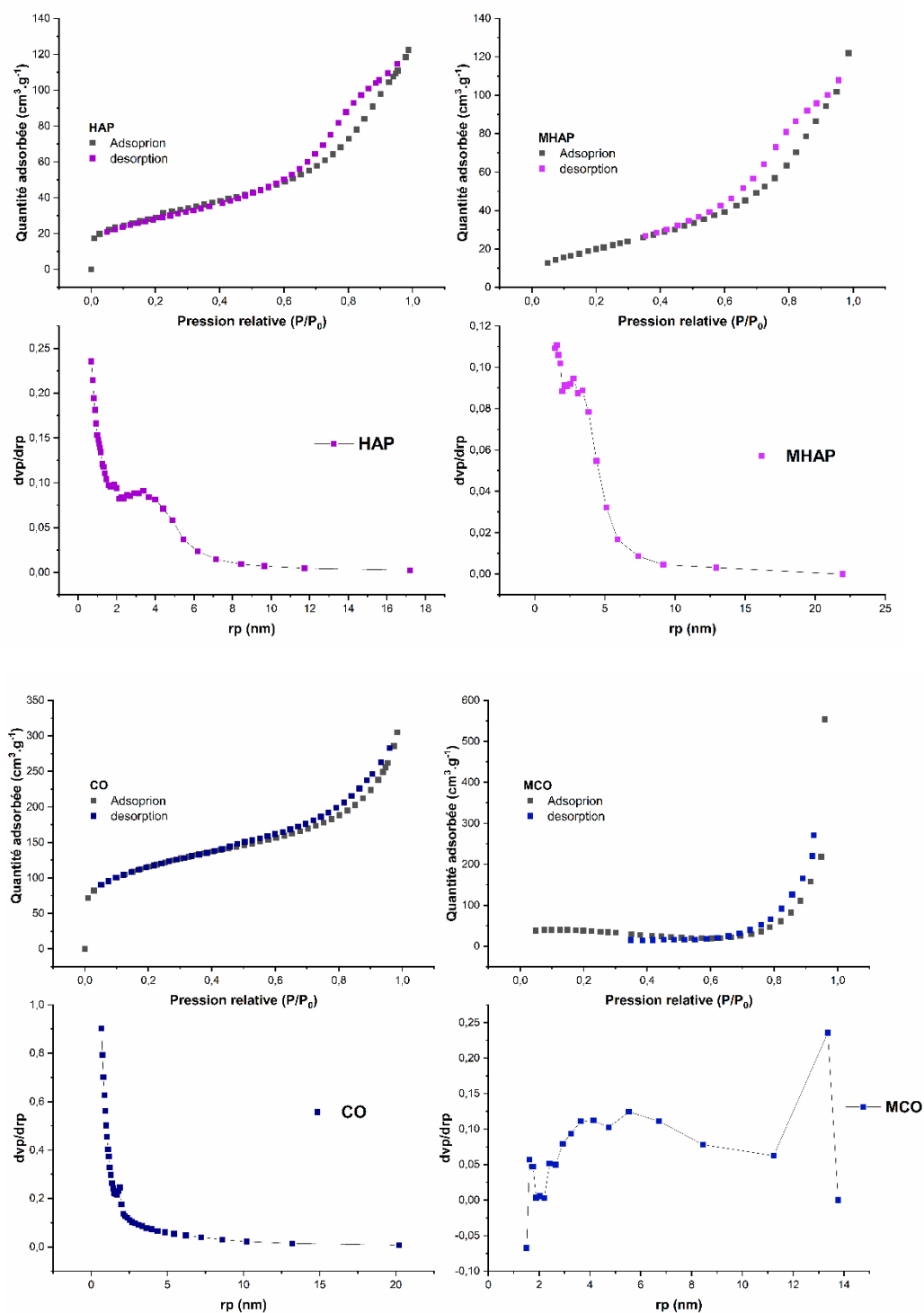


Figure V.7. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K et distributions des tailles de pores (méthode BJH) des matériaux CA, HAP, MCA, MHAP et MCO.

V.2.6. pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

Les résultats (figure V.8) de pH-drift montrent que CA présente un pH_{pcz} = 6, ce qui traduit une surface légèrement acide, principalement liée à la présence de groupes fonctionnels oxygénés tels que les groupes hydroxyles (–OH) et carboxyles (–COOH). Après la magnétisation, le matériau MCA montre une augmentation notable du pH_{pcz}, atteignant des valeurs plus basiques avoisinant 9 [33]. Cette évolution est attribuée à l'introduction de groupes hydroxylés Fe–OH provenant de la phase magnétique Fe₃O₄, lesquels modifient les propriétés acido-basiques de la surface.

De manière similaire, HAP présente un comportement amphotère avec un pH_{pcz} proche de la neutralité égale à 7,4. Après magnétisation, le matériau MHAP affiche également un déplacement du pH_{pcz} vers des valeurs plus élevées égale 9,6, en raison de la présence des espèces ferriques à la surface [34]. Pour le CO, le pH_{pcz} est égale a une valeur de 6, et MCO est alentours de 10.

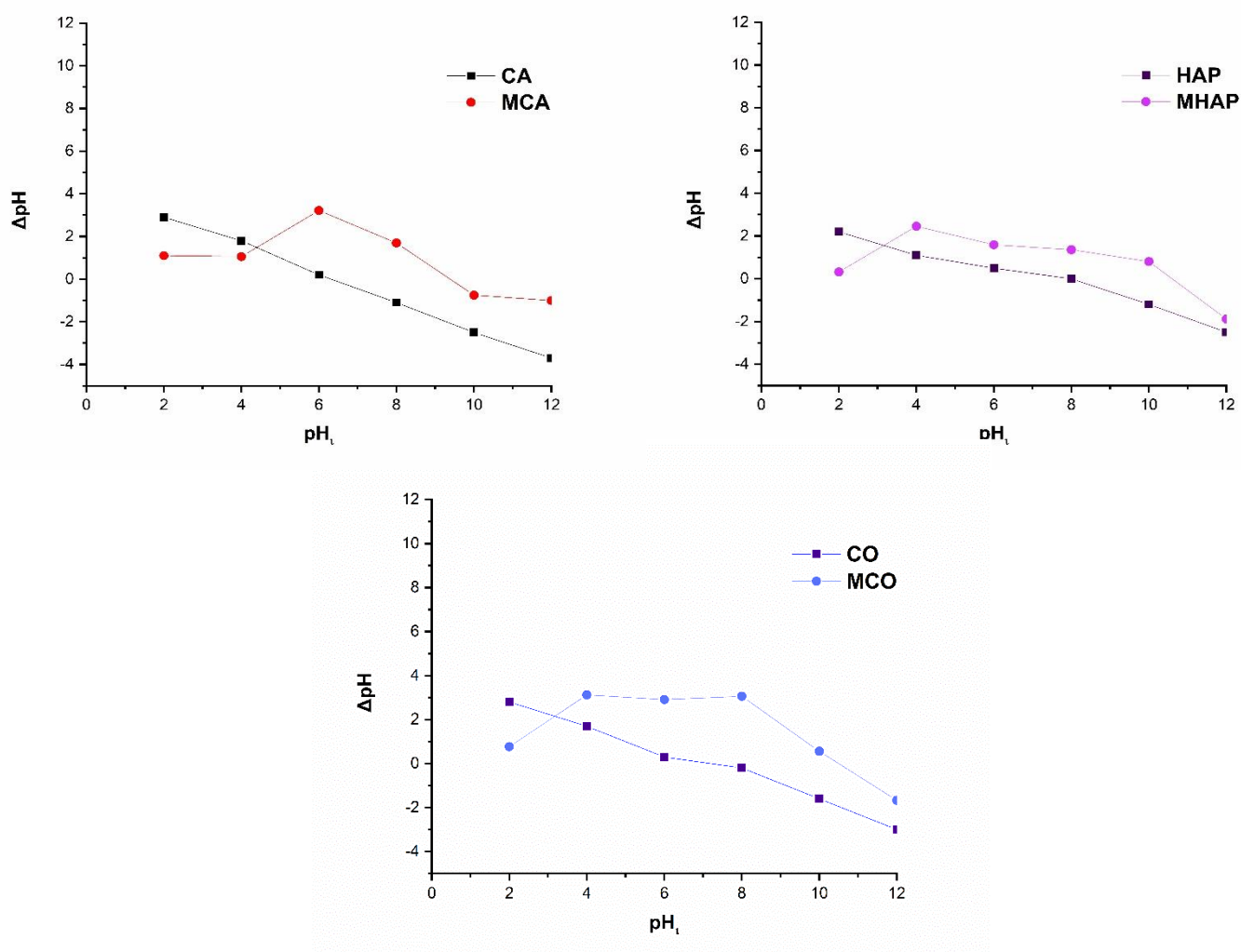


Figure V.8. Points de charge nulle (pH_{pcz}) pour CA, MCA, HAP, MHAP, CO et MCO.

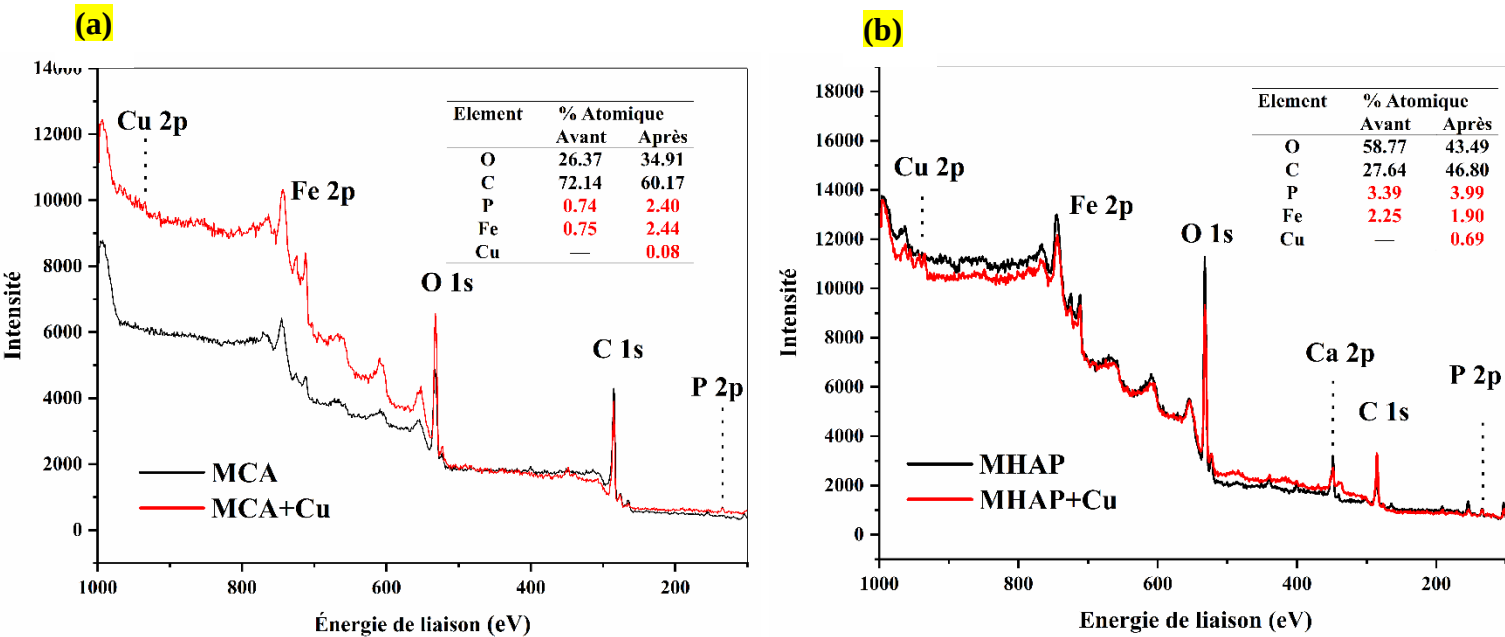
V.2.7. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L’analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été réalisée sur les trois matériaux magnétiques (MCA, MHAP et MCO) avant et après adsorption du cuivre. Cette technique, particulièrement sensible aux premières couches atomiques, permet d’obtenir la composition chimique de surface et de suivre les changements induits par l’adsorption du Cu²⁺.

Les résultats de la composition atomique de surface sont présentés dans la figure V.9. Avant adsorption, le matériau MCA présente une surface très carbonée (72,14 % de C) avec une teneur modérée en oxygène (26,37 %). Après contact avec la solution de cuivre, l’apparition du Cu (2,44 %) s’accompagne d’une diminution significative du carbone et d’une augmentation relative de l’oxygène et du phosphore (figure V.9).

Le matériau MHAP se caractérise initialement par une forte proportion d’oxygène (58,77 %) et une teneur notable en phosphore (3,39 %), conforme à la présence d’hydroxyapatite. Après adsorption, la teneur en cuivre détectée est de 0,69 %, avec une évolution marquée de la répartition carbone/oxygène.

MCO présente la teneur en carbone la plus élevée avant adsorption (82,23 %). Après adsorption, le carbone diminue tandis que l’oxygène augmente.



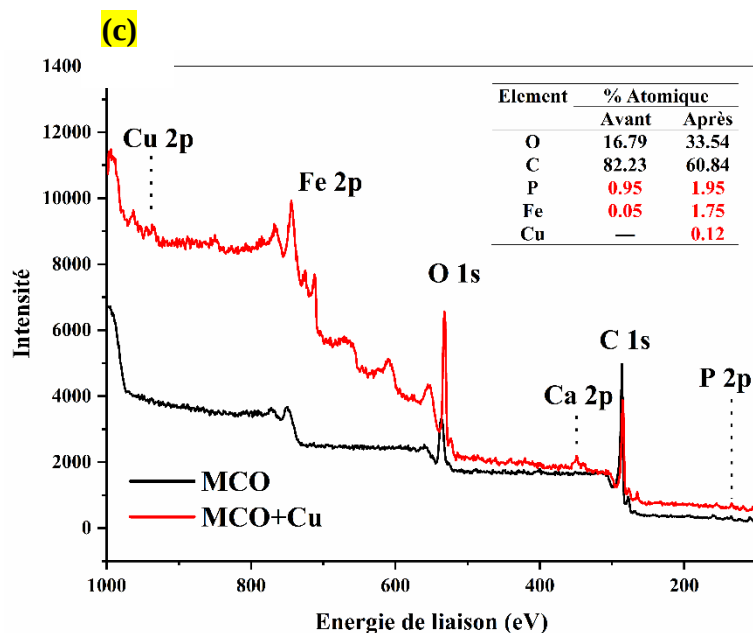


Figure V.9. Spectres XPS globaux et composition atomique de surface des matériaux magnétiques (MCA, MHAP, MCO).

V.3. Étude de l'adsorption du Cu^{2+}

Après avoir caractérisé la structure, la composition et les propriétés de surface des matériaux synthétisés, il est essentiel d'évaluer leurs performances vis-à-vis de l'adsorption des ions Cu^{2+} . Cette étude permet d'établir une corrélation entre les propriétés physicochimiques des matériaux et leur comportement adsorptif.

Les concentrations résiduelles en Cu^{2+} ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique à 324,8 nm, en se référant à la courbe d'étalonnage présentée au chapitre VI. La bonne linéarité de cette courbe garantit la fiabilité des mesures effectuées.

Les résultats obtenus ont ensuite été exploités pour calculer les capacités d'adsorption à l'équilibre (Q_e) ainsi que les rendements d'élimination des différents matériaux étudiés.

V.3.1. L'effet du temps de contact

Le temps de contact constitue un paramètre essentiel pour évaluer la cinétique d'adsorption du cuivre sur les différents matériaux étudiés, notamment pour des concentrations initiales de 15, 20, 30 et 40 mg.L^{-1} [35].

L'analyse des courbes (figure V.10) montre, pour l'ensemble des adsorbants (CA, MCA, HAP et MHAP), une augmentation rapide du taux d'élimination durant les premières minutes de contact, suivie d'un ralentissement progressif jusqu'à l'atteinte d'un plateau correspondant à l'équilibre d'adsorption, généralement observé entre 120 et 240 minutes. Cette évolution traduit

un mécanisme en deux étapes : une phase initiale rapide liée à la forte disponibilité des sites actifs en surface, permettant une fixation rapide des ions Cu^{2+} , puis une phase plus lente contrôlée par la saturation progressive des sites.

Pour le CA, le taux d'élimination reste modéré, passant d'environ 66–74 % aux temps courts à près de 69–78 % à l'équilibre, ce qui indique une cinétique relativement lente et une accessibilité limitée des sites actifs, avec une diminution de l'efficacité lorsque la concentration passe de 15 à 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [36]. Le MCA présente une adsorption initialement plus faible (35–50 %) mais qui augmente progressivement pour atteindre environ 70–72 % après 240 minutes, traduisant un rôle important de la diffusion interne. En revanche, le HAP se distingue par une adsorption très rapide et efficace, avec des taux d'élimination atteignant rapidement 95–99 % pour 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et environ 90–93 % pour 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui témoigne d'une forte affinité adsorbat-adsorbant [37]. Le MHAP montre les meilleures performances globales, avec une cinétique rapide et des taux élevés de 80–92 % au début jusqu'à 95–98 % à l'équilibre pour 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, et autour de 90–93 % pour 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indiquant une amélioration significative des propriétés de surface. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration initiale du cuivre entraîne globalement une diminution du taux d'élimination, en raison de la limitation des sites actifs. Ainsi, l'ordre d'efficacité des matériaux peut être établi comme suit : MHAP > HAP > MCA > CA.

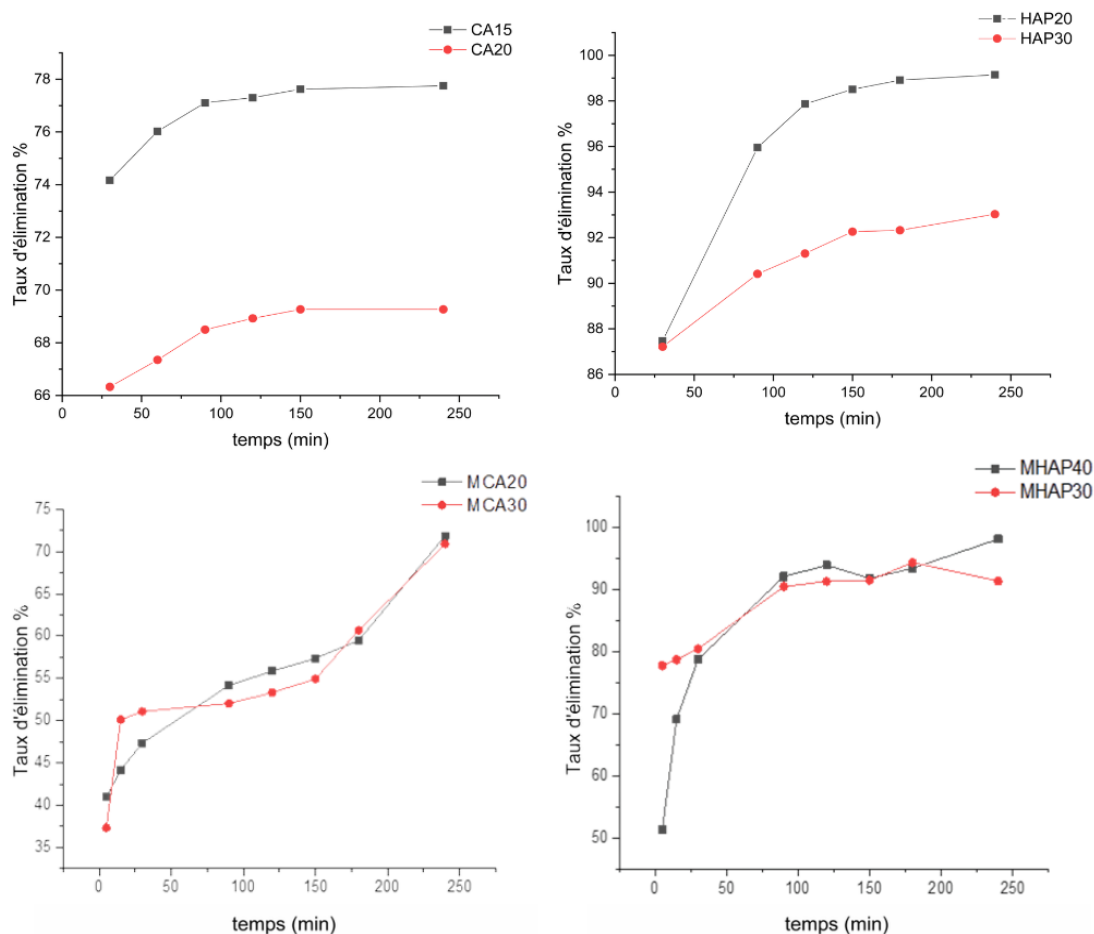


Figure V.10. Influence du temps de contact sur le taux d'élimination du Cu^{2+} par CA, MCA, HAP et MHAP.

V.3.2. Effet de la dose

La dose d'adsorbant constitue un paramètre clé influençant l'efficacité du processus d'adsorption du cuivre pour différentes concentrations initiales (15, 20, 30 et 40 mg.L^{-1}). D'après les résultats obtenus (figure V.11), le taux d'élimination augmente de manière significative avec l'augmentation de la dose pour l'ensemble des matériaux étudiés, avant d'atteindre un plateau à partir d'une certaine valeur. Cette augmentation initiale peut être attribuée à l'accroissement du nombre de sites actifs disponibles ainsi qu'à l'augmentation de la surface spécifique, favorisant la fixation des ions Cu^{2+} .

Pour le CA, le taux d'élimination passe de 92–95 % à faible dose (0,5 g.L^{-1}) à 97–98 % à des doses plus élevées, indiquant une amélioration, ce qui suggère une saturation relativement

rapide des sites actifs. Le MCA présente une meilleure performance, avec des taux d'élimination atteignant les 99–100 % à partir de 2 g.L⁻¹, traduisant une amélioration de l'accessibilité des sites et une efficacité accrue due à la modification du matériau.

Le HAP montre également une forte efficacité, avec une augmentation rapide du taux d'élimination jusqu'à 98–99 %, ce qui confirme sa forte affinité vis-à-vis des ions cuivre [38]. Le MHAP se distingue par les meilleures performances, atteignant des taux proches de 100 % à partir 1 g.L⁻¹, ce qui indique une très grande disponibilité des sites actifs et une amélioration significative des propriétés d'adsorption.

Par ailleurs, l'effet de la concentration initiale reste observable, avec une légère diminution du taux d'élimination pour les concentrations les plus élevées (30 et 40 mg.L⁻¹), dû à l'augmentation des ions Cu²⁺ et à la limitation des sites actifs. Le plateau observé à forte dose peut être expliqué par la saturation des sites d'adsorption ainsi que par un phénomène d'agrégation des particules, réduisant la surface active réellement disponible. Ainsi, l'augmentation de la dose améliore l'efficacité d'élimination jusqu'à un seuil optimal, au-delà duquel l'effet devient négligeable [39].

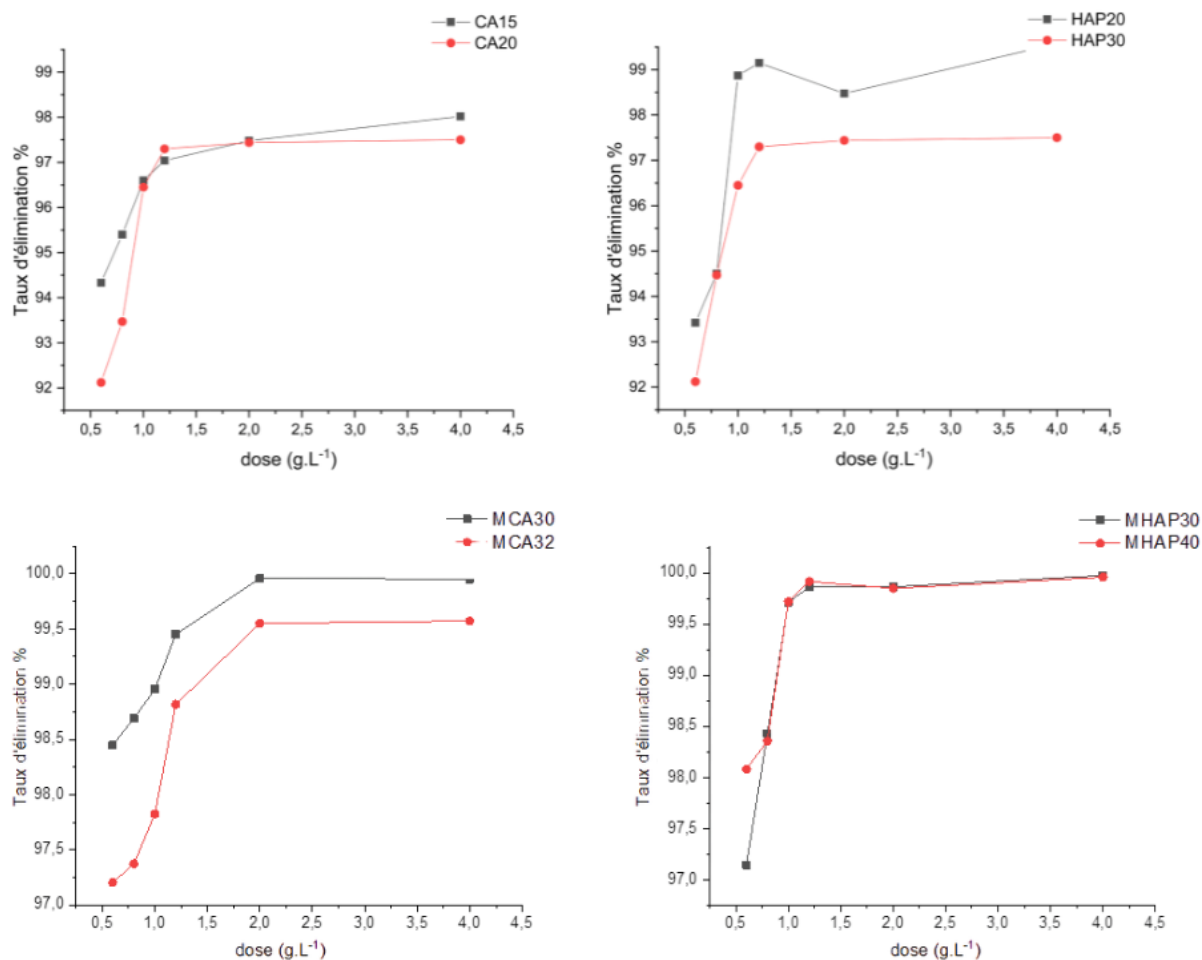


Figure V.11. Influence de la dose sur le taux d'élimination du Cu^{2+} par CA, MCA, HAP et MHAP.

V.3.3. Effet du pH

Afin d'étudier l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du cuivre, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier le pH initial de la solution dans une gamme acide à faiblement acide, tout en maintenant constantes les autres conditions opératoires. Les essais ont été effectués pour différentes concentrations initiales du cuivre (15, 20, 30 et 40 mg.L^{-1}) en présence des différents matériaux adsorbants étudiés. Après agitation jusqu'à l'atteinte de l'équilibre, les suspensions ont été séparées, puis le taux d'élimination du cuivre a été déterminé. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.12.

L'analyse des courbes montre que le pH exerce une influence significative sur l'efficacité d'adsorption du Cu^{2+} . D'une manière générale, le taux d'élimination augmente progressivement

avec l'augmentation du pH pour l'ensemble des matériaux (CA, MCA, HAP et MHAP). À pH acide ($\text{pH} = 1\text{--}2$), l'adsorption reste relativement faible, notamment pour le CA, avec des taux d'élimination de l'ordre de 44–45 %, tandis que des valeurs plus élevées sont observées pour les matériaux modifiés et phosphatés. Cette faible efficacité à pH acide peut être attribuée à la forte concentration en ions H^+ , qui entrent en compétition avec les ions Cu^{2+} pour l'occupation des sites actifs, ainsi qu'à la protonation de la surface des adsorbants, limitant l'interaction avec les cations métalliques.

Lorsque le pH augmente ($\text{pH} = 4$), une amélioration notable du taux d'élimination est observée, atteignant environ 58–60 % pour le CA, 70–75 % pour le HAP et des valeurs encore plus élevées pour les matériaux modifiés. Cette augmentation est liée à la diminution de la compétition des ions H^+ et à une modification de la charge de surface des adsorbants, favorisant l'attraction électrostatique des ions Cu^{2+} .

À pH plus élevé ($\text{pH} = 5\text{--}6$), les meilleurs rendements sont obtenus pour l'ensemble des matériaux. Le CA atteint des valeurs de 66–75 %, tandis que le HAP présente des taux compris entre 85 et 90 % [40]. Les matériaux modifiés, en particulier le MHAP, montrent des performances très élevées, avec des taux d'élimination proches de 99–100 %. Cette forte efficacité traduit une grande disponibilité des sites actifs ainsi qu'une affinité accrue entre les ions Cu^{2+} et la surface des adsorbants, notamment pour les matériaux phosphatés où des mécanismes d'échange ionique et de complexation peuvent intervenir.

Au-delà d'un pH d'environ 6,5 [41], la diminution de la concentration du cuivre en solution peut s'expliquer en partie par la formation d'hydroxydes insolubles, notamment $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Dans ces conditions, l'élimination observée ne résulte pas uniquement du phénomène d'adsorption, mais également de processus de précipitation, ce qui doit être pris en compte lors de l'interprétation des résultats à pH élevé.

Sur la base de ces résultats, un pH compris entre 5 et 6 est retenu comme pH optimal pour l'adsorption du cuivre [42–44], car il correspond à une zone où l'adsorption est maximale tout en limitant les phénomènes de précipitation.

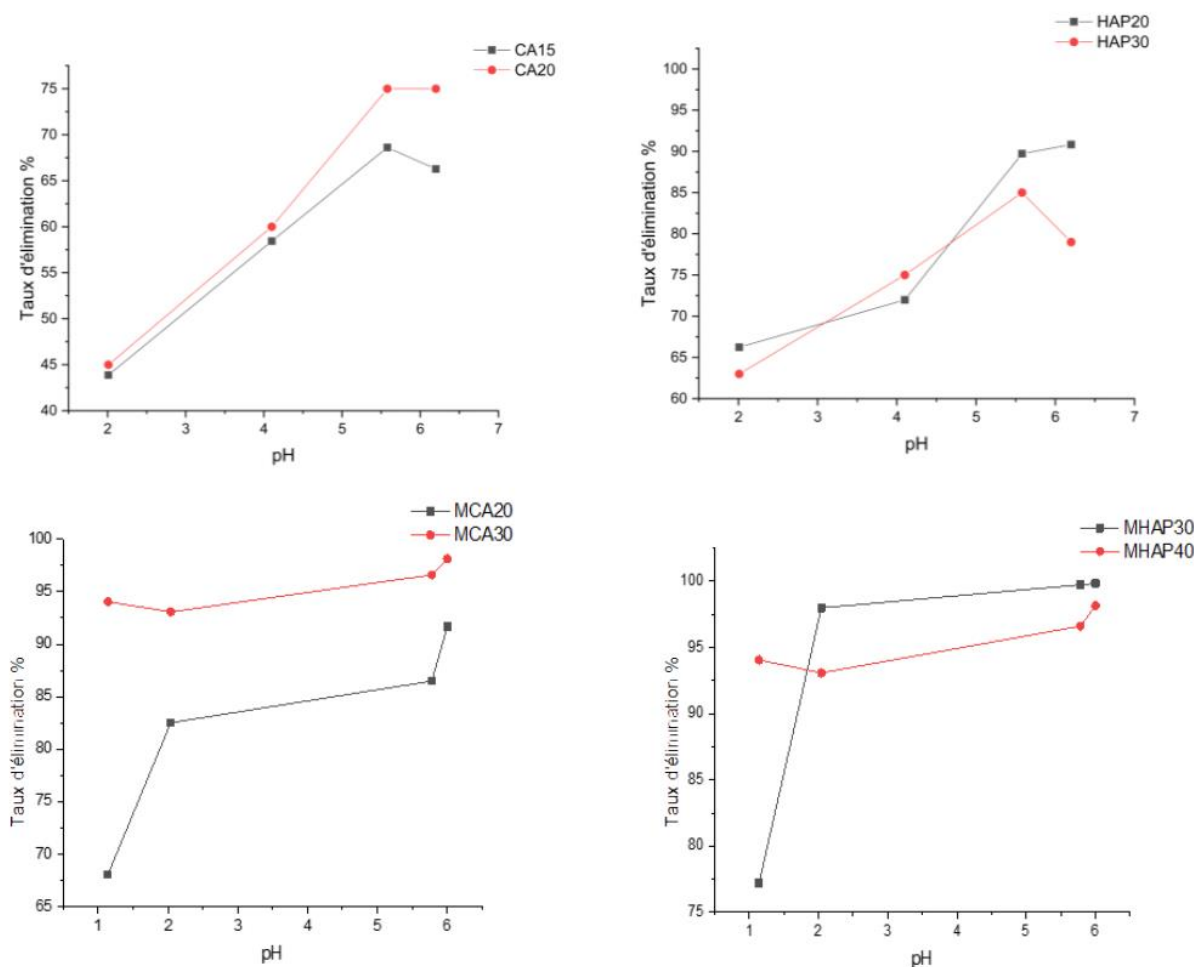


Figure V.12. Influence du pH sur le taux d'adsorption du Cu^{2+} par CA, MCA, HAP et MHAP.

V.3.4. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du cuivre a été étudié entre 298 K, 308K et 318 K pour les différents matériaux élaborés. Et présentés dans la figure V.13.

D'après cette figure, une augmentation de la température entraîne une amélioration du taux d'élimination pour l'ensemble des adsorbants, bien que cet effet reste relativement modéré. Pour le CA, l'augmentation de la température se traduit par une amélioration progressive du rendement, ce qui suggère que le transfert des ions Cu^{2+} vers les sites actifs est légèrement favorisé à température 3018 K. Le MCA présente également une évolution positive, mais avec des performances déjà élevées à température ambiante, ce qui rend l'effet de la température moins marqué.

Dans le cas du HAP et du MHAP, les taux d'élimination sont déjà très élevés dès 298 K, et l'augmentation de la température n'apporte qu'une amélioration limitée. Cela indique que ces matériaux possèdent une forte affinité pour les ions Cu^{2+} , et que le processus d'adsorption est efficace même à température ambiante [45].

Globalement, l'augmentation de la température semble favoriser légèrement la mobilité des ions en solution et réduit les résistances au transfert de masse, ce qui améliore modérément l'adsorption, en particulier pour les matériaux carbonés [46].

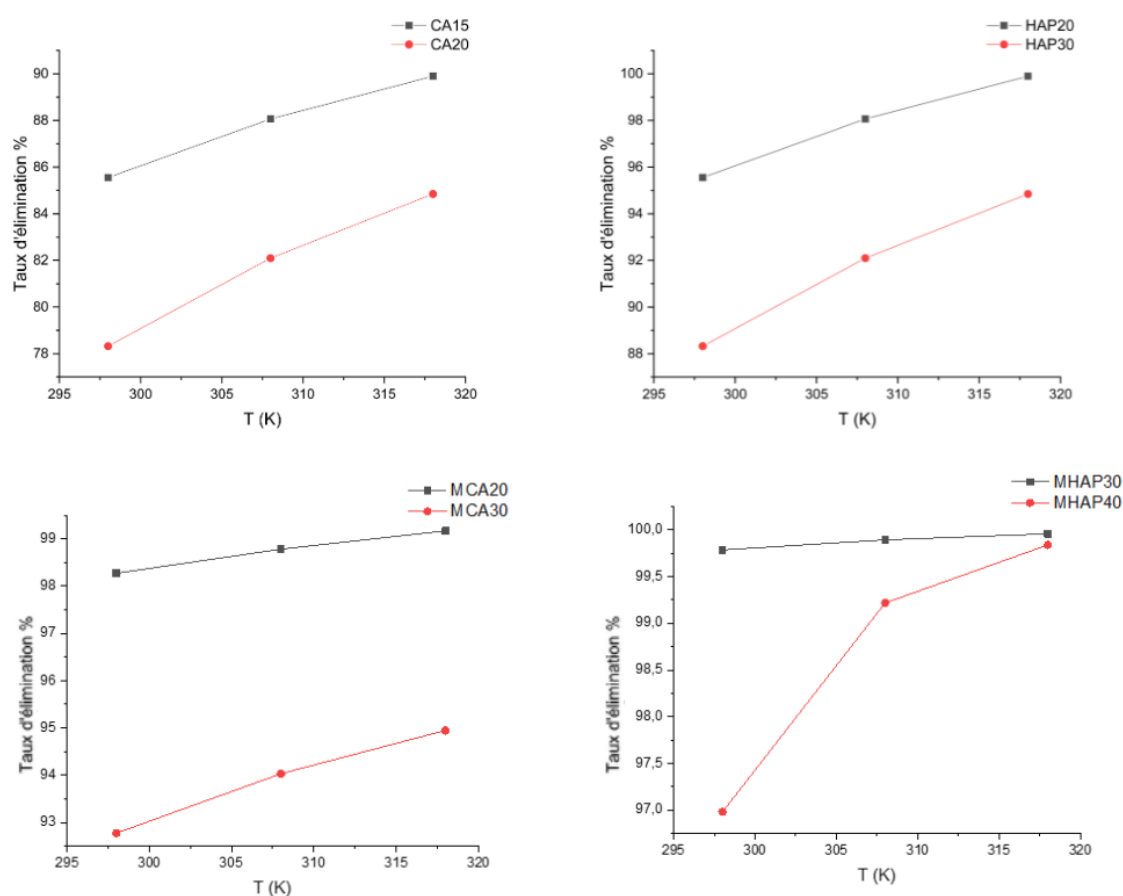


Figure V.13. Influence de la température (218K ,308K et 318K) sur le taux d'élimination du Cu^{2+} .

V.3.5.Optimisation des conditions opératoires pour l'adsorption du Cu^{2+} par les composites CO et MCO

Les paramètres opératoires tels que le temps de contact, la dose d'adsorbant et le pH de la solution ont été optimisés dans le cadre de l'étude de l'adsorption du cuivre par le composite CO et son équivalent magnétique MCO. Dans cette étude, les conditions optimales précédemment déterminées pour les matériaux de base ainsi que pour leurs formes magnétisées ont été adoptées (tableau V.5), afin de se focaliser sur l'influence de la température, ainsi que sur l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

Par ailleurs, avant d'entamer cette étape, des essais préliminaires ont été réalisés afin de déterminer le ratio massique optimal des constituants du composite à utiliser. Différentes proportions de masse des matériaux HAP : CA (1:1, 1:10 et 10:1) ont été testées, permettant de sélectionner la composition la plus appropriée pour la suite de l'étude.

Les résultats obtenus, présentés dans le tableau V.6 et la figure V.12, montrent que le ratio (1:1) offre les meilleures performances d'adsorption, avec une capacité d'adsorption et un rendement d'élimination supérieurs. Cette amélioration peut être attribuée à la synergie équilibrée entre la matrice organique carbonée (charbon actif) et la matrice inorganique phosphatée (hydroxyapatite). Ce ratio a donc été retenu pour la suite de l'étude.

Tableau V.5. Paramètres opératoires utilisés pour l'étude d'adsorption du Cu^{2+} sur CO et MCO.

	Concentration initiale (mg.L^{-1})	Temps de contact (min)	Dose (g.L^{-1})	pH
CO	20,30	150	1	6
MCO	20,30	150	1	6

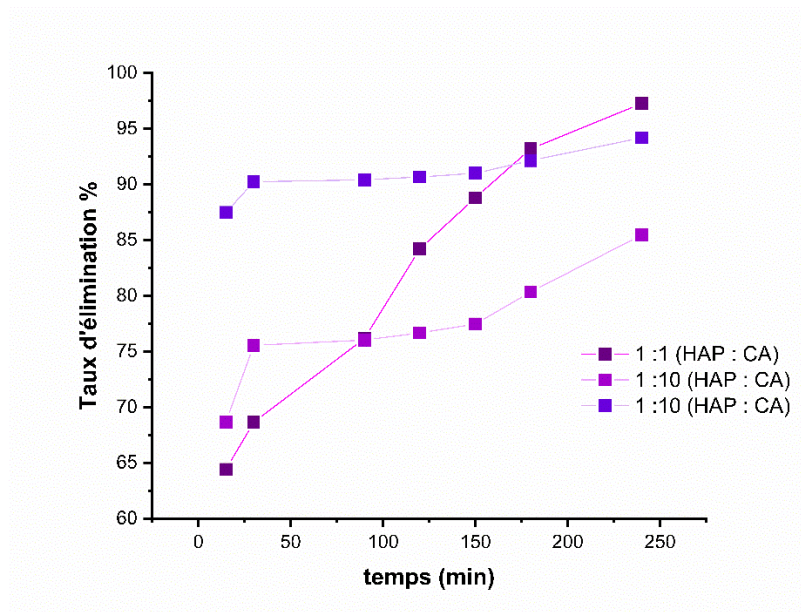


Figure V.14. Influence des différents ratios massiques HAP : CA sur l'efficacité d'adsorption du Cu^{2+} .

Tableau V.6. Résultats des essais de sélection du ratio massique du composite.

Ratio (m/m)	Capacité d'adsorption (q_e , mg.g^{-1})	Rendement d'élimination (%)
1 :1 (HAP : CA)	19,45	97,25
1 :10 (HAP : CA)	17,09	85,45
10 :1 (HAP : CA)	18,83	94,18

V.3.6. Analyse thermodynamique de l'adsorption des ions Cu^{2+}

L'analyse thermodynamique de l'adsorption des ions Cu^{2+} sur les différents matériaux étudiés a été réalisée à partir des paramètres ΔG° , ΔH° et ΔS° , dont les valeurs sont regroupées dans le tableau V.7. Les résultats obtenus mettent clairement en évidence l'influence de la nature des matériaux ainsi que de la température sur le comportement adsorptif des systèmes étudiés.

Les valeurs négatives de ΔG° obtenues pour l'ensemble des adsorbants confirment le caractère spontané du processus d'adsorption. La diminution progressive de ΔG° avec l'augmentation de la température traduit une amélioration de la spontanéité du phénomène, indiquant que l'adsorption est thermiquement favorisée. Les valeurs positives de ΔH° confirment le caractère endothermique du processus, tandis que les faibles à moyennes valeurs obtenues suggèrent

principalement des interactions de type physisorption accompagnées de certaines contributions chimiques superficielles.

Les valeurs positives de ΔS° indiquent une augmentation du désordre à l'interface solide–solution durant l'adsorption (allant de 0,012 jusqu'à 0,11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

MCO présente la meilleure affinité vis-à-vis des ions Cu^{2+} grâce à l'effet synergique entre la phase magnétique, les fonctions oxygénées et la structure poreuse du matériau. MHAP montre également une forte spontanéité, attribuée à la présence des groupements phosphatés favorisant les interactions électrostatiques et les échanges ioniques. MCA présente des performances intermédiaires liées à la contribution conjointe de la surface carbonée et de la phase magnétique. En revanche, les matériaux de base, CA et HAP, présentent des interactions moins spécifiques et une adsorption principalement dominée par des phénomènes physiques de surface.

Dans l'ensemble, ces résultats confirment que l'incorporation d'une phase magnétique améliore significativement les propriétés thermodynamiques des adsorbants et renforce leur potentiel pour l'élimination des ions Cu^{2+} en solution aqueuse.

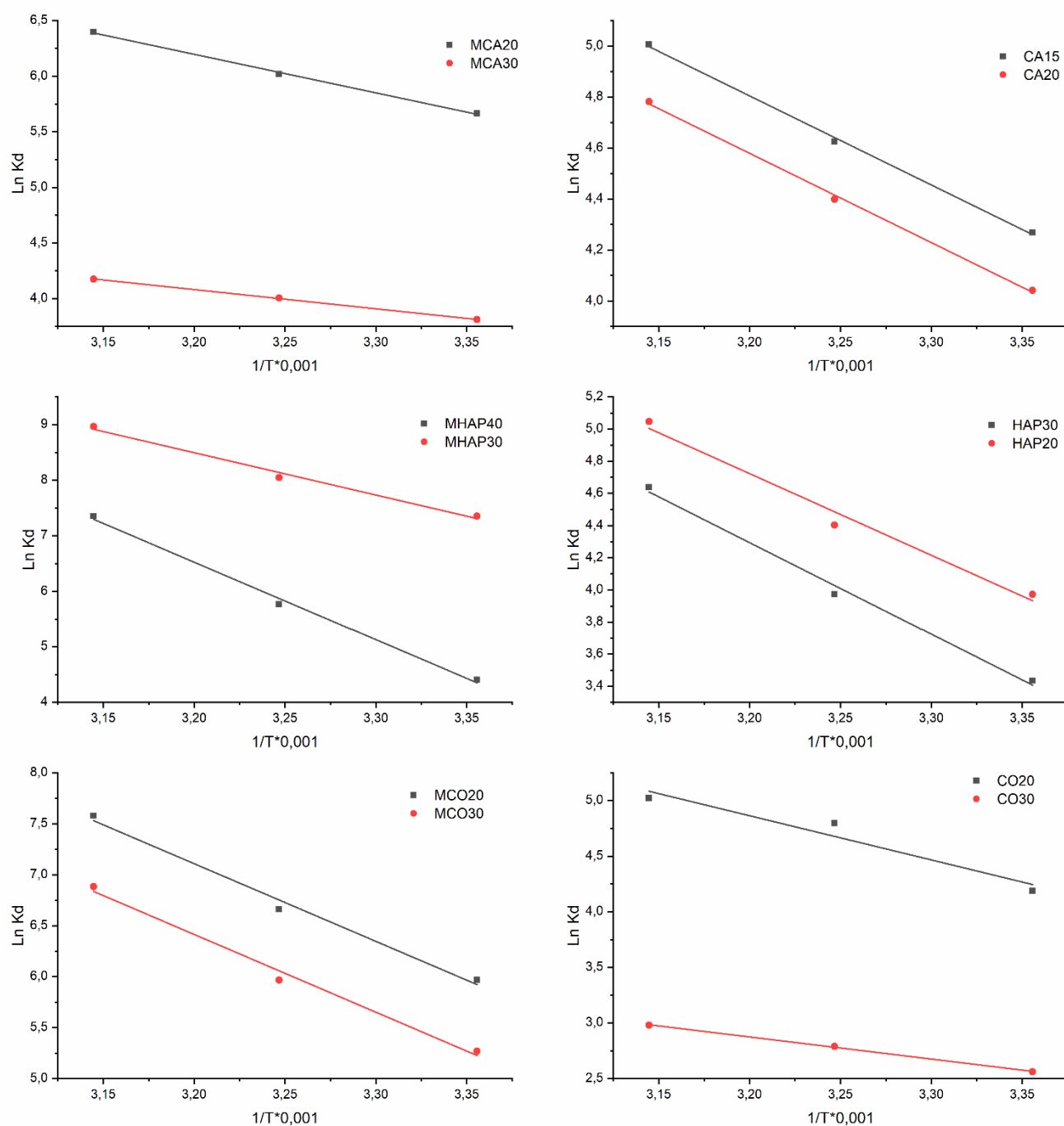


Figure V .15. Représentation graphique de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour les matériaux étudiés à deux concentrations différentes.

Tableau V.7. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cu^{2+} .

Matériau	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	T (K)	ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔH° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
MCA	20	298	-10,013	20,012	0,012
		308	-11,262		
		318	-12,642		
	30	298	-6,324	15,019	0,071
		308	-7,060		
		318	-7,756		
MHAP	30	298	-10,910	6,351	0,057
		308	-14,761		
		318	-19,443		
	40	298	-15,234	11,609	0,09
		308	-17,523		
		318	-20,516		
MCO	20	298	-9,958	22,92	0,11
		308	-11,095		
		318	-12,164		
	30	298	-5,522	19,64	0,084
		308	-6,385		
		318	-7,210		
CA	15	298	-14,012	12, 25	0,088
		308	-16,119		
		318	-21,099		

	20	298	-10,20	15 ,15	0,085
		308	-11,12		
		318	-11,49		
HAP	20	298	-9 ,16	12 ,30	0,072
		308	-11,09		
		318	-13,22		
	30	298	-11,03	17 ,41	0,095
		308	-14,31		
		318	-15,99		
CO	20	298	-7,43	15.88	0.078
		308	-11.8		
		318	-15.12		
	30	298	-10,2	11.042	0.044
		308	-12,32		
		318	-18,27		

V.3.7. Étude cinétique

L'étude cinétique montre clairement que le modèle du pseudo-second ordre décrit le mieux l'adsorption du Cu^{2+} sur tous les matériaux étudiés. Les coefficients de corrélation très élevés ($R^2 > 0,999$), ainsi que la proximité entre les valeurs expérimentales et calculées de la capacité d'adsorption à l'équilibre, confirment la fiabilité de ce modèle et suggèrent que le processus dépend essentiellement de la disponibilité des sites actifs disponibles à la surface des adsorbants et des mécanismes chimiques sous-jacents [47,48].

Dans le cas de MCA et MCO, la présence combinée de la matrice carbonée et de la phase magnétique favorise des interactions spécifiques entre les ions Cu^{2+} et les divers groupements fonctionnels de surface ($-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$, $\text{Fe}-\text{O}$), ce qui se manifeste par une meilleure adéquation

du modèle pseudo-second ordre. Cette observation est cohérente avec d'autres études récentes montrant que les matériaux composites avec des sites hétérogènes actifs présentent souvent une cinétique dominée par des interactions de surface plutôt que par un simple transfert de masse [49,50].

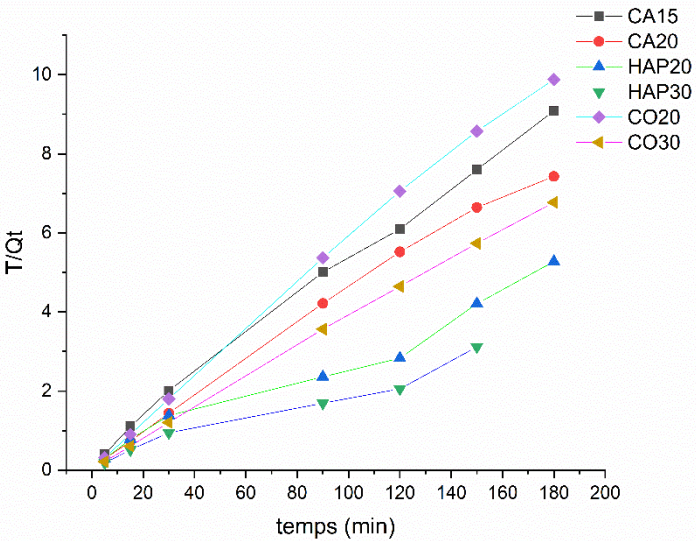
Pour MHAP, l'adsorption semble davantage liée aux groupements phosphatés et aux mécanismes d'échange ionique avec le calcium dans la structure apatite [51].

À l'inverse, le modèle du pseudo-premier ordre ne permet pas de reproduire correctement les données expérimentales pour ces systèmes.

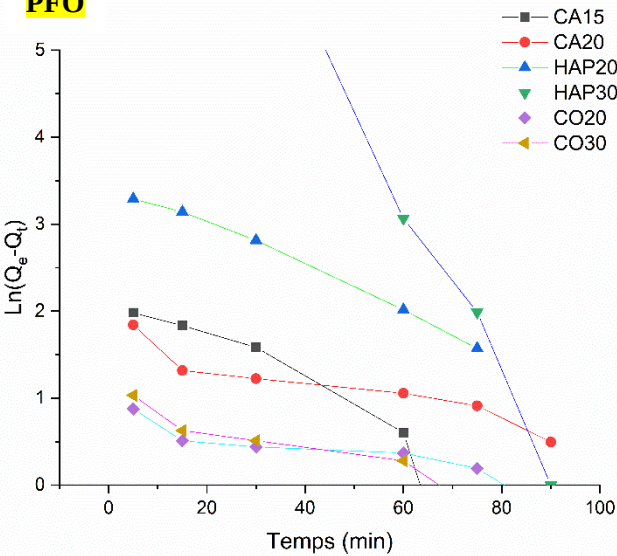
Par ailleurs, l'analyse de la diffusion intraparticulaire montre que les droites obtenues ne passent pas par l'origine, ce qui signifie que la diffusion interne n'est pas la seule étape limitante du processus. La valeur positive du paramètre C met en évidence l'existence d'une résistance liée à la couche limite externe, confirmant un contrôle mixte entre le transfert de masse à la surface et la diffusion interne [52]. Cela implique que l'adsorption du cuivre peut être décrite comme un mécanisme en plusieurs étapes : une phase rapide contrôlée par les interactions de surface, suivie d'une phase plus lente influencée par la diffusion intraparticulaire.

Dans l'ensemble, ces résultats indiquent que l'adsorption du Cu^{2+} sur les matériaux étudiés est principalement gouvernée par des interactions de surface spécifiques, tout en restant influencée secondairement par des phénomènes de diffusion. Cette interprétation est cohérente avec les observations thermodynamiques obtenues précédemment, qui ont suggéré la coexistence de contributions physiques et chimiques dans le mécanisme global d'adsorption [53–55].

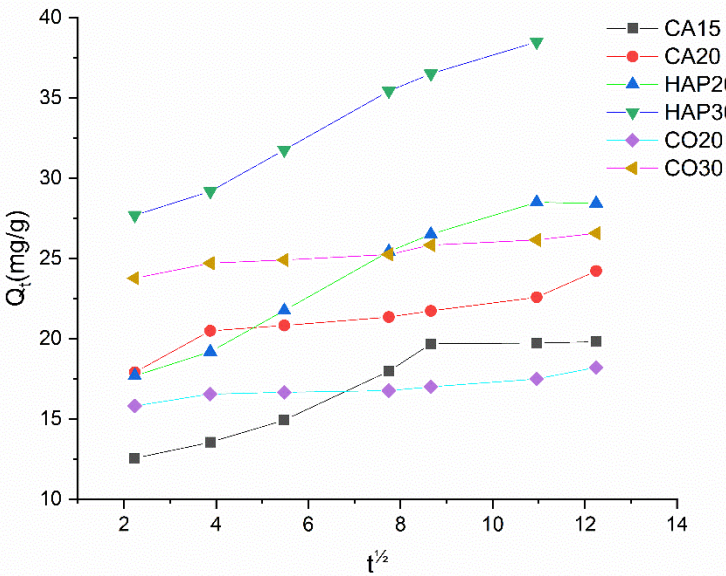
PSO



PFO



D-IP



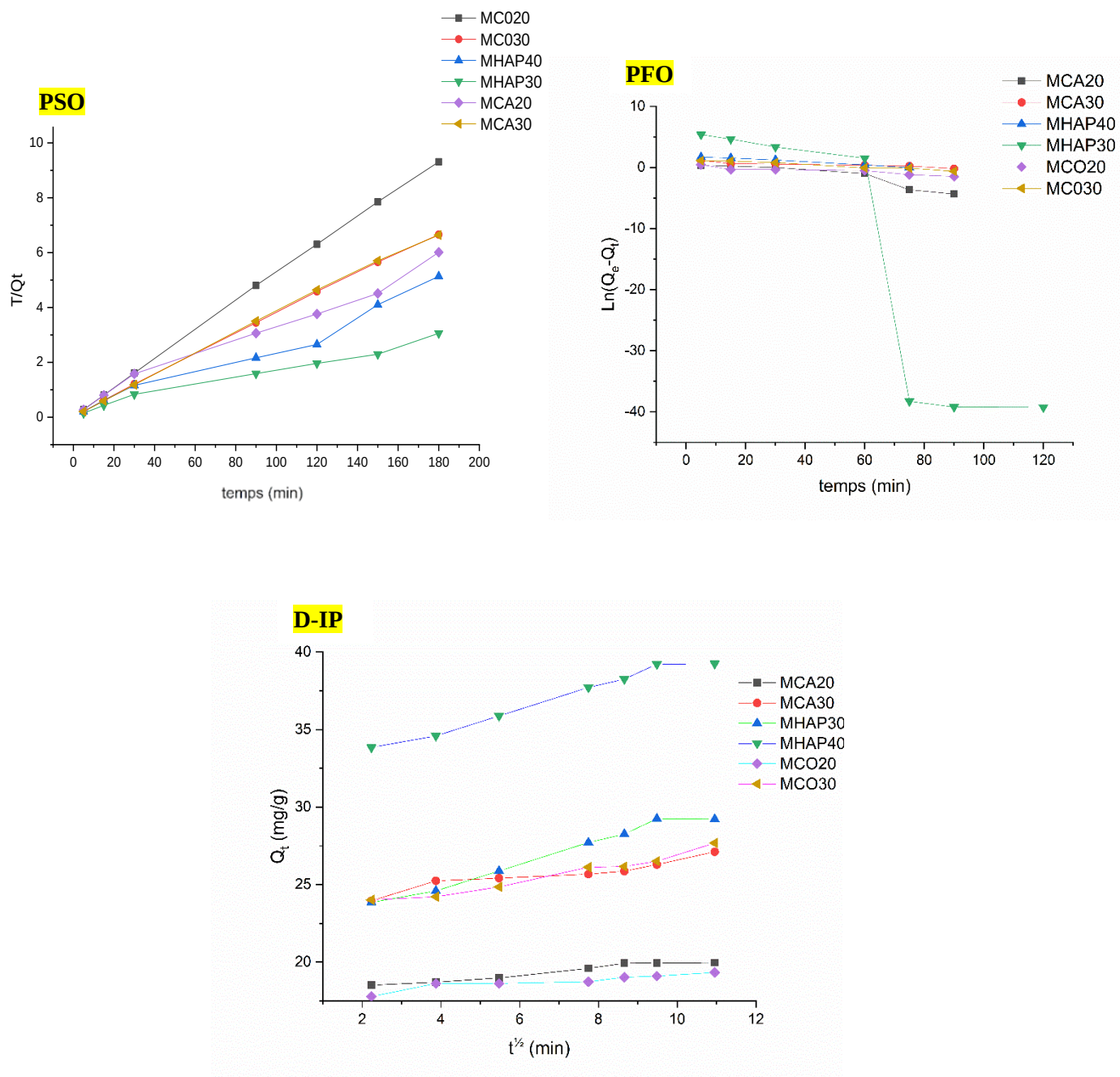


Figure V.16. Représentation des modèles de la cinétique d'adsorption des ions du Cu^{2+} des matériaux étudiés.

Tableau V.8. Paramètres cinétiques de l’adsorption du Cu²⁺ déterminés pour les matériaux étudiés à différentes concentrations à 308 K.

	Pseudo-premier ordre					Pseudo-second ordre				Diffusion intra-particulaire		
	C (mg.L ⁻¹)	Q _{e(exp)} (mg.g ⁻¹)	Q _{e(cal)} (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{e(cal)} (mg.g ⁻¹)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	K _{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{0.5})	C	R ²
MCA	20	19,961	2,426	0,0571	0,88	20,161	0,044	18,050	0,99	0,1422	18,20	0,97
	30	27,113	3,34 4	0,0059	0,70	26,809	0,023	14,755	0,99	0,0820	24,938	0,98
MHAP	30	39,217	26432,26	0,4792	0,77	3,840	0,011	17,482	0,99	0,6108	32,61	0,94
	40	29,270	6,550	0,0249	0,80	29,850	0,010	9,363	0,99	0,5890	22,658	0,96
MCO	20	19,330	1,115	0,0105	0,84	19,305	0,049	18,416	0,99	0,0695	18,396	0 ,95
	30	27,040	3,118	0,0119	0,87	27,027	0,018	13,245	0,99	0,2697	23,337	0,98
CA	15	19,807	11,776	0,0332	0,91	20,833	0,006	2,610	0,99	0,808	10,559	0,99
	20	24,227	4,982	0,006	0,83	23,640	0,009	5,268	0,99	0,237	20,377	0,99
HAP	20	28,43	11,981	0,0218	0,98	29,501	0,004	3,695	0,99	1,178	15,317	0,96
	30	38,499	6,550	0,0919	0,83	39,525	0,004	7,570	0,99	0,3108	23,61	0,99
CO	20	18,217	2,119	0,006	0,81	17,953	0,021	6,872	0,99	0,623	16,421	0,99
	30	26,577	2,62	0,011	0,91	26,525	0,02	14,534	0,99	0,165	24,313	0,99

V.3.8. Étude des isothermes d'adsorption du Cu^{2+}

Après avoir tracé la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre du cuivre, et appliqué la classification de Giles, les isothermes obtenues pour les six matériaux étudiés correspondent au type L pour HAP, MHAP, MCO et MCA et type S pour CA et CO (figure V.17).

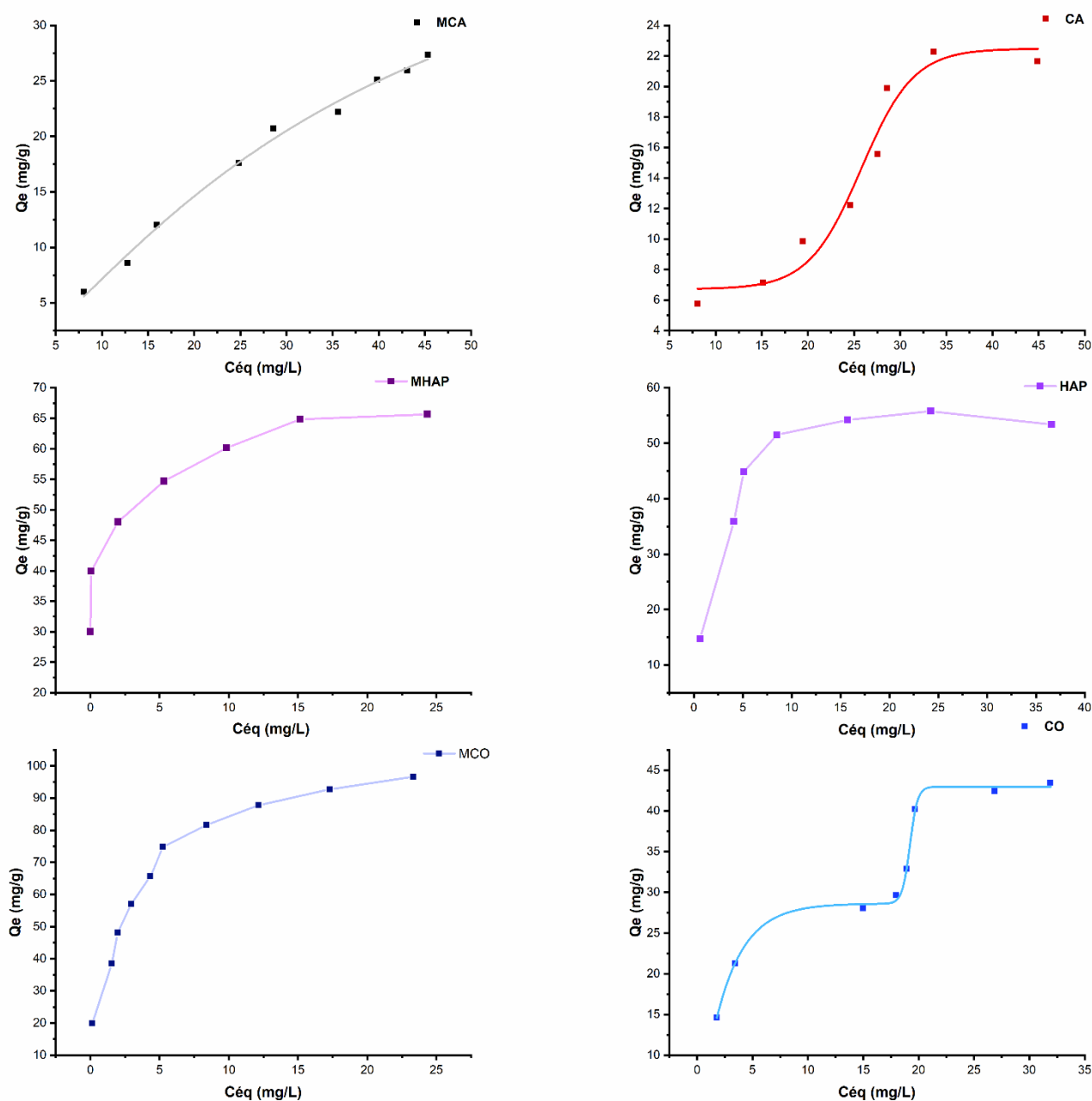


Figure V.17. Type d'isothermes d'adsorption du Cu^{2+} des matériaux étudiés.

Les résultats représentés dans le tableau V.9 et les figures V.18, 19 et 20 montrent que les coefficients de corrélation (R^2) indique que les isothermes de MHAP et MCO sont bien décrites par le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,99$). Ce bon ajustement indique que l'adsorption du Cu^{2+} sur ces deux matériaux se produit principalement sur des sites homogènes et énergétiquement équivalents, avec formation d'une monocouche et sans interactions significatives entre les espèces adsorbées. Les capacités maximales théoriques (Q_{max}) calculées sont respectivement de $68,49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et $106,38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour MHAP et MCO.

En revanche, le modèle de Langmuir présente un mauvais ajustement pour MCA ($R^2 = 0,61$), ce qui ne permet pas d'estimer de manière fiable sa capacité maximale théorique. Pour ce matériau, les modèles de Freundlich et Temkin décrivent nettement mieux les données expérimentales ($R^2 \geq 0,97$). Cette différence suggère une surface relativement hétérogène composée de sites d'énergie variable, probablement liée à la structure poreuse complexe du charbon activé et à la diversité des groupements fonctionnels en surface.

Pour les autres matériaux (CA, HAP, CO), les trois modèles donnent des ajustements globalement satisfaisants ($R^2 \geq 0,93$), avec une légère supériorité du modèle de Langmuir pour HAP ($R^2 = 0,97$) et de Freundlich pour CA et CO.

Les résultats indiquent que l'adsorption du Cu^{2+} sur HAP, MCA, MHAP et MCO suit principalement un mécanisme de monocouche sur des surfaces relativement homogènes. À l'inverse, CA et CO présentent un comportement plus complexe traduisant une adsorption localisée des ions Cu^{2+} sur une surface hétérogène.

Tableau V.9. Paramètres des modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin obtenus pour les six matériaux étudiés.

Modèle	Paramètre	CA	HAP	CO	MCA	MHAP	MCO
Langmuir	$Q_{\max} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	85,40	62,15	94,30	136,98	68,49	106,38
	$K_L (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0,21	0,85	0,33	0,005	1,46	0,393
	R^2	0,44	0,97	0,72	0,61	0,99	0,99
	RMSE	2,41	1,87	2,03	0,295	1,406	1,87
	χ^2	1,32	0,89	1,15	0,035	0,51	4,973
Freundlich	K_F	15,82	36,41	28,67	1,827	47,942	38,317
	n	2,14	6,52	3,44	1,102	10,204	2,88
	R^2	0,89	0,77	0,98	0,88	0,97	0,98
	RMSE	2,89	3,12	2,45	1,474	2,349	1,9
	χ^2	1,98	1,43	1,21	0,591	0,938	0,199
Temkin	A	4,32	32540,20	6,78	5,48	65107,81	3,651
	B	18,56	3,91	22,47	23,825	4,483	30,85
	R^2	0,94	0,89	0,86	0,97	0,95	0,98
	RMSE	10,54	5,78	9,64	13,845	4,923	13,69
	χ^2	18,47	6,12	24,81	25,598	8,637	71,831

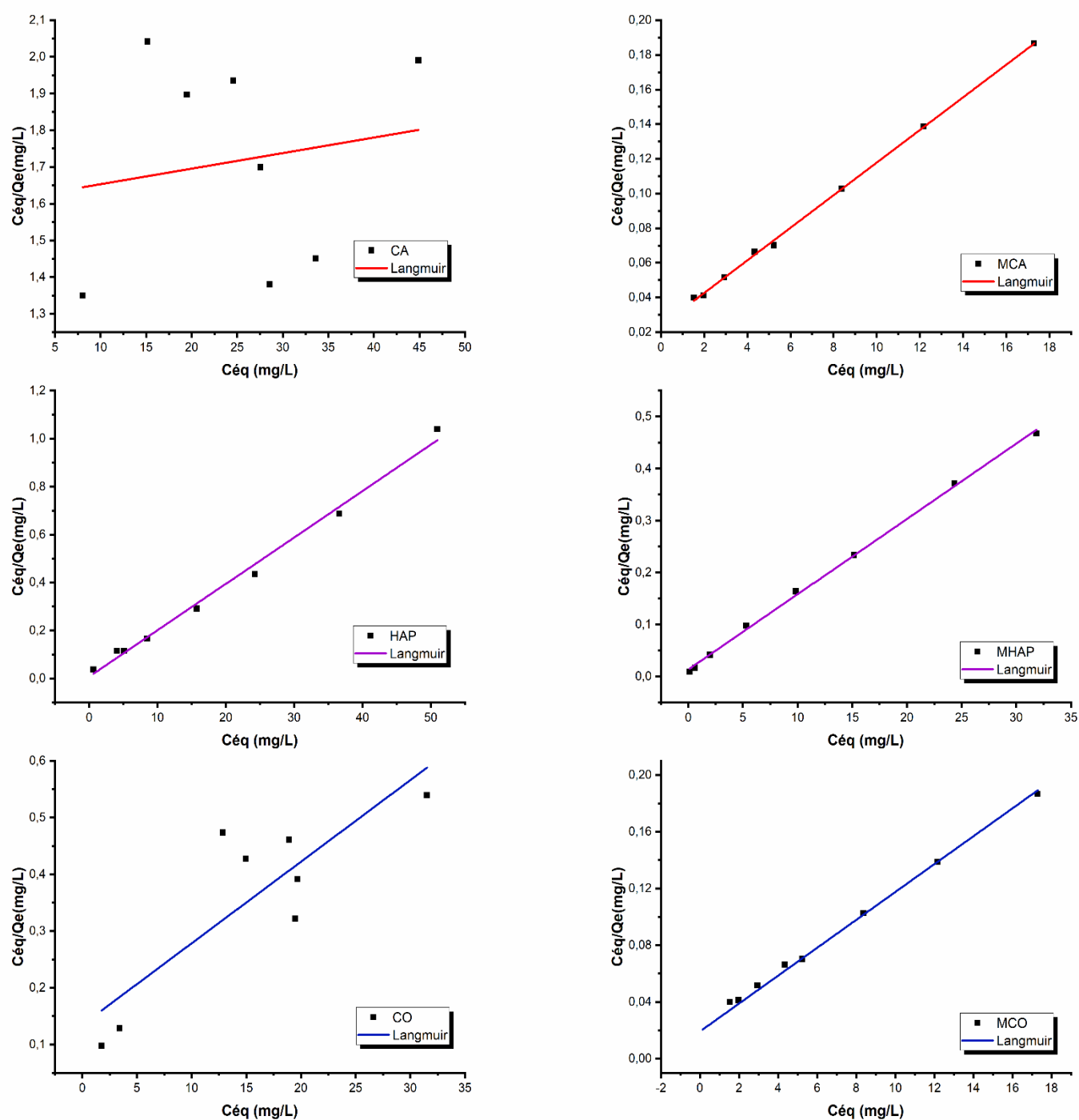


Figure V.18. Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur les matériaux selon le modèle de Langmuir.

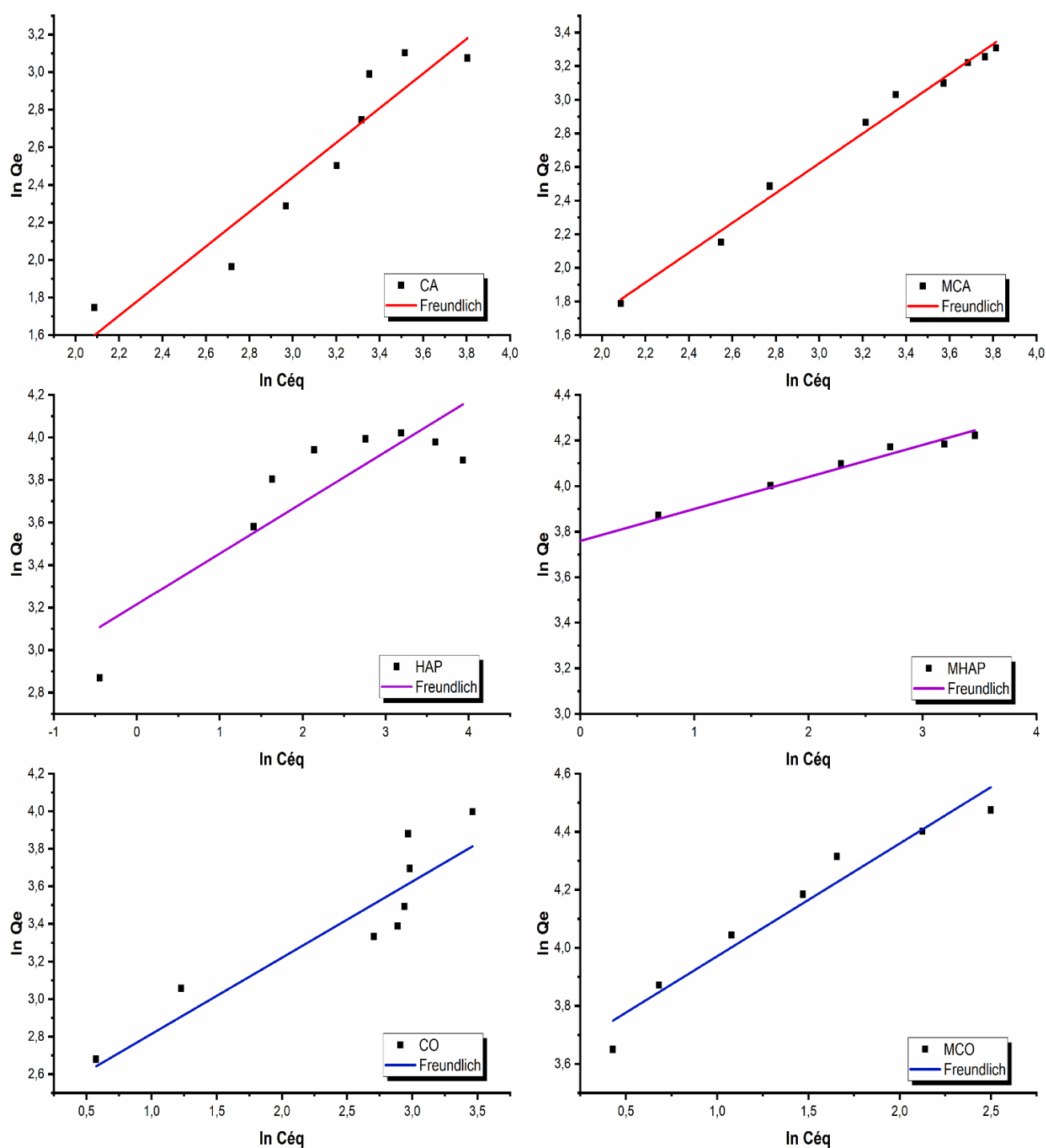


Figure V.19. Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur les matériaux selon le modèle de Freundlich.

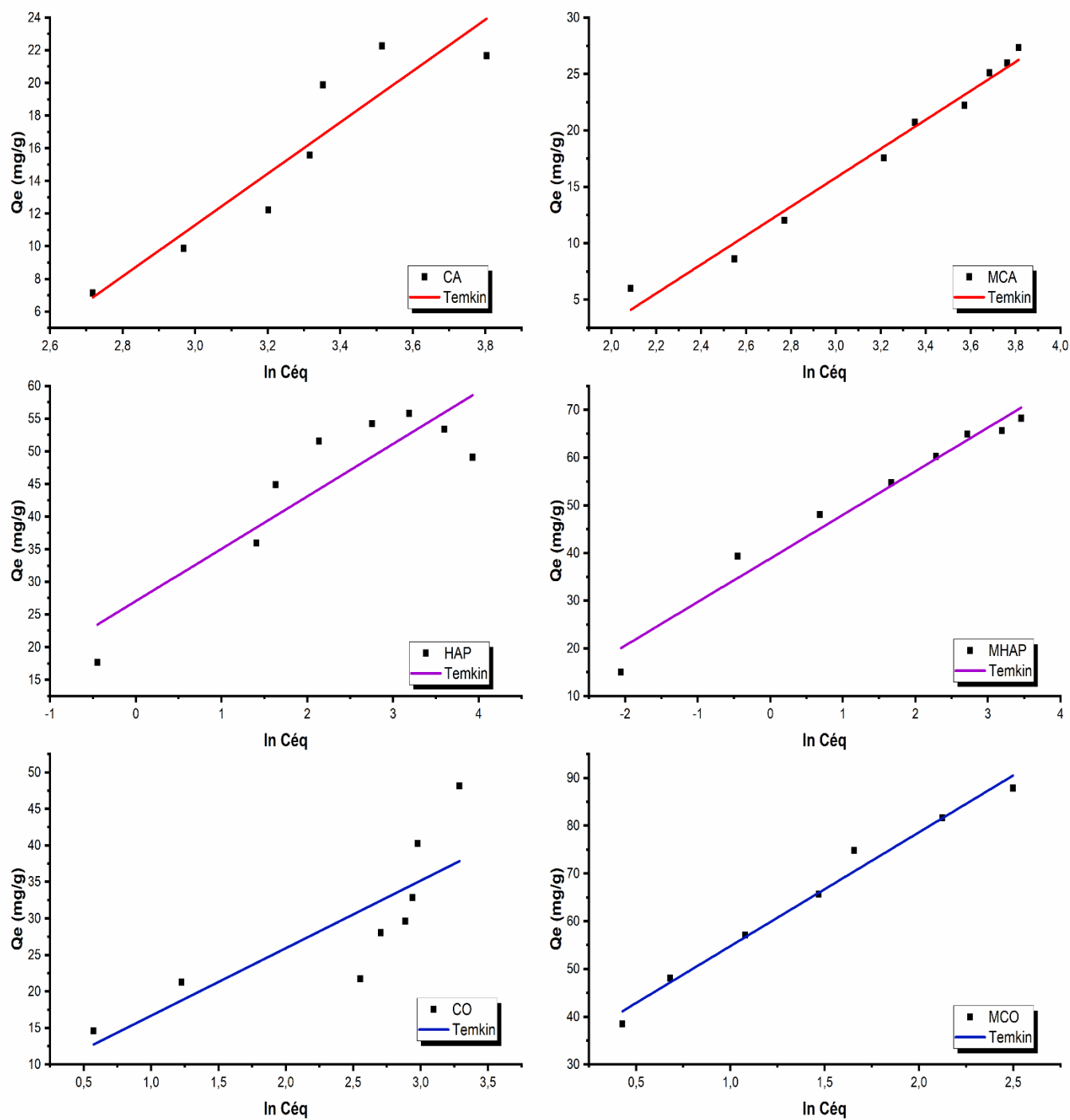


Figure V.20. Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur les matériaux selon le modèle de Temkin.

V.4. Étude de la désorption et de la régénération

L'étude de la désorption a été réalisée afin d'évaluer la stabilité des adsorbants magnétiques (MCA, MHAP et MCO) ainsi que leur capacité à être réutilisés après l'adsorption des ions Cu^{2+} . Cette étape est essentielle pour apprécier l'intérêt pratique des matériaux dans une application environnementale, car la régénérabilité constitue un critère déterminant pour la viabilité économique et opérationnelle des procédés d'adsorption [56].

Les résultats montrent que l'eau et la solution de 0,1M NaCl entraînent des taux de désorption relativement faibles, ce qui indique que le cuivre n'est pas uniquement retenu par de simples interactions électrostatiques faibles. Ce comportement suggère l'implication d'interactions plus spécifiques, telles que la complexation de surface ou l'échange ionique partiel, fréquemment observées dans les systèmes à base de charbon actif modifié ou d'hydroxyapatite. En revanche, la solution d'HCl (0,1 N) présente le pouvoir désorbant le plus élevé pour les trois matériaux. Cette efficacité s'explique par la protonation des groupements de surface ($-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_4^{3-}$, $-\text{OH}^-$), qui favorise la rupture des liaisons entre les ions Cu^{2+} et les sites actifs, ainsi que par la compétition des ions H^+ pour ces sites [81]. La solution basique de NaOH (0,1 M) conduit à une désorption intermédiaire, suggérant que le pH joue un rôle important dans la stabilité des complexes formés et dans l'équilibre adsorption–désorption [82].

L'étude de la régénération, réalisée sur plusieurs cycles successifs adsorption–désorption, montre que les matériaux conservent une capacité d'adsorption satisfaisante après plusieurs utilisations. Bien qu'une légère diminution puisse être observée, celle-ci reste modérée, traduisant une bonne stabilité structurale et chimique des matrices carbonées, apatitiques et composites magnétisées [57,58]. Le composite magnétique (MCO) présente notamment un comportement stable, ce qui confirme l'intérêt de l'association entre la matrice carbonée, riche en fonctions oxygénées, et l'hydroxyapatite, dotée de sites phosphatés actifs, permettant une synergie favorable à la réutilisation.

Dans l'ensemble, ces résultats démontrent que les matériaux magnétiques synthétisés peuvent être régénérés efficacement, en particulier en milieu acide, et réutilisés sans perte significative de performance, ce qui renforce leur potentiel pour le traitement des eaux contaminées par le cuivre et s'inscrit dans une approche durable de gestion des adsorbants.

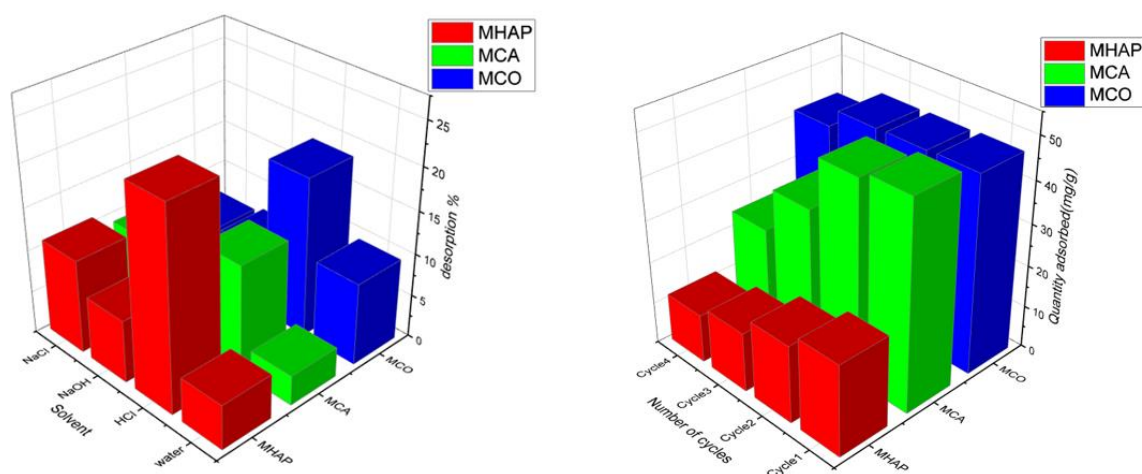


Figure V.21. Étude de la régénération des matériaux MHAP, MCA et MCO : efficacité de désorption et performances sur plusieurs cycles.

V.5. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les matériaux magnétiques synthétisés (MCA, MHAP et MCO) résulte d'un ensemble d'interactions physiques et spécifiques, comme le suggèrent conjointement les analyses XPS, MEB et EDX [59]. Dans les systèmes hybrides carbonés-minéraux, il est généralement admis que l'adsorption des métaux lourds résulte d'un mécanisme multi-sites impliquant à la fois des interactions électrostatiques et des phénomènes de complexation de surface [60].

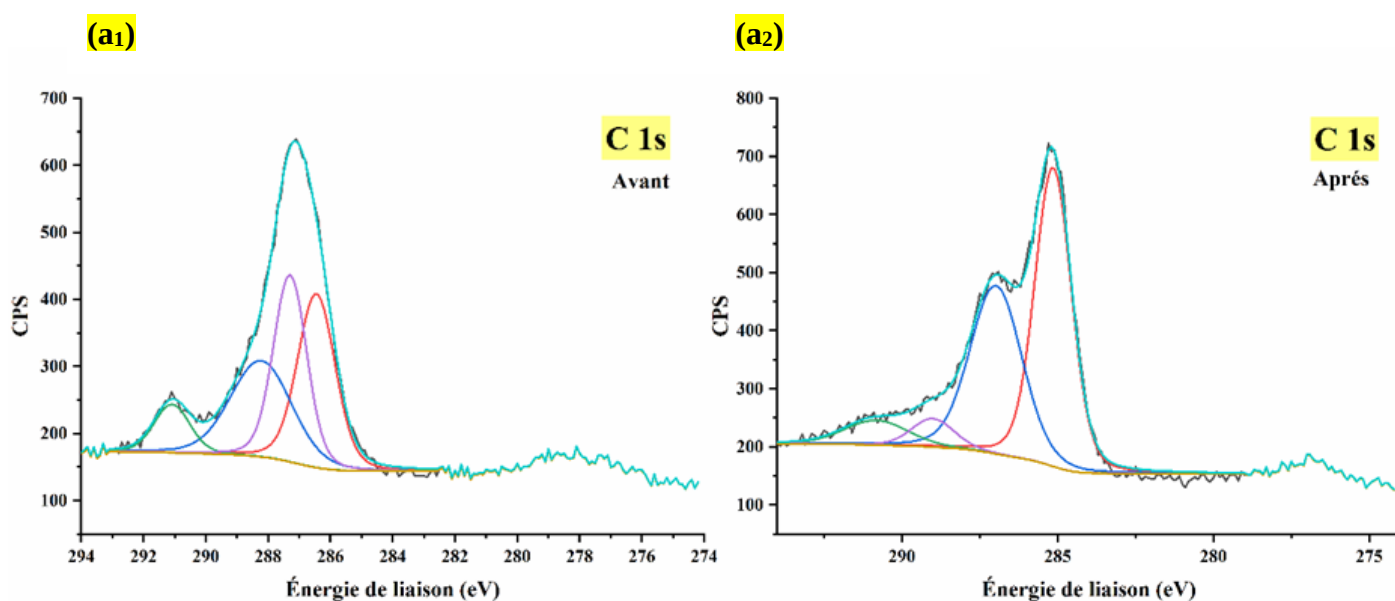
L'étude XPS met en évidence, après adsorption, l'apparition des pics caractéristiques du Cu 2p, accompagnée de modifications d'intensité et de légers déplacements des contributions C 1s, O 1s et P 2p (figure V.22). Ces variations traduisent l'implication directe des groupements fonctionnels de surface dans le processus de fixation du cuivre, notamment par coordination avec des atomes d'oxygène porteurs de doublets électroniques libres.

Pour le MCA, la surface carbonée activée présente des fonctions oxygénées ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$) capables d'interagir avec les ions Cu^{2+} par attraction électrostatique et complexation superficielle. Les variations observées dans les spectres C 1s et O 1s après adsorption indiquent une participation des groupements carboxyliques et hydroxyles, phénomène fréquemment rapporté pour les carbones activés issus de biomasse algale [61,62]. La présence de la phase

magnétique (Fe_3O_4), confirmée par XPS (Fe 2p), peut également contribuer à la fixation du cuivre via des interactions de surface impliquant les sites Fe–O, ces derniers étant connus pour présenter une forte affinité envers les cations divalents.

Dans le cas du MHAP, les groupements phosphate (PO_4^{3-}) jouent un rôle majeur. Les modifications observées dans la région P 2p et O 1s après adsorption suggèrent une interaction entre les ions Cu^{2+} et les groupements phosphatés, possiblement par échange ionique partiel avec les ions Ca^{2+} de la structure apatite ou par formation de complexes de surface Cu–O–P [63,64]. De nombreuses études sur l'hydroxyapatite naturelle ou synthétique ont démontré que l'adsorption des métaux lourds peut impliquer simultanément échange ionique, précipitation superficielle et coordination spécifique. La structure cristalline de l'hydroxyapatite favorise également la rétention du cuivre par interaction électrostatique avec les charges négatives de surface.

Le MCO, matériau hybride, combine les sites actifs carbonés et phosphatés. L'analyse XPS montre la coexistence des contributions organiques (C 1s) et minérales (P 2p), ainsi que l'implication des fonctions oxygénées après adsorption. Cette double nature structurale favorise un mécanisme synergique associant attraction électrostatique, complexation superficielle et diffusion intraparticulaire au sein du réseau poreux. Les matériaux composites carbonés-apatitiques sont en effet reconnus pour améliorer la densité de sites actifs et stabiliser les espèces métalliques adsorbées [65].



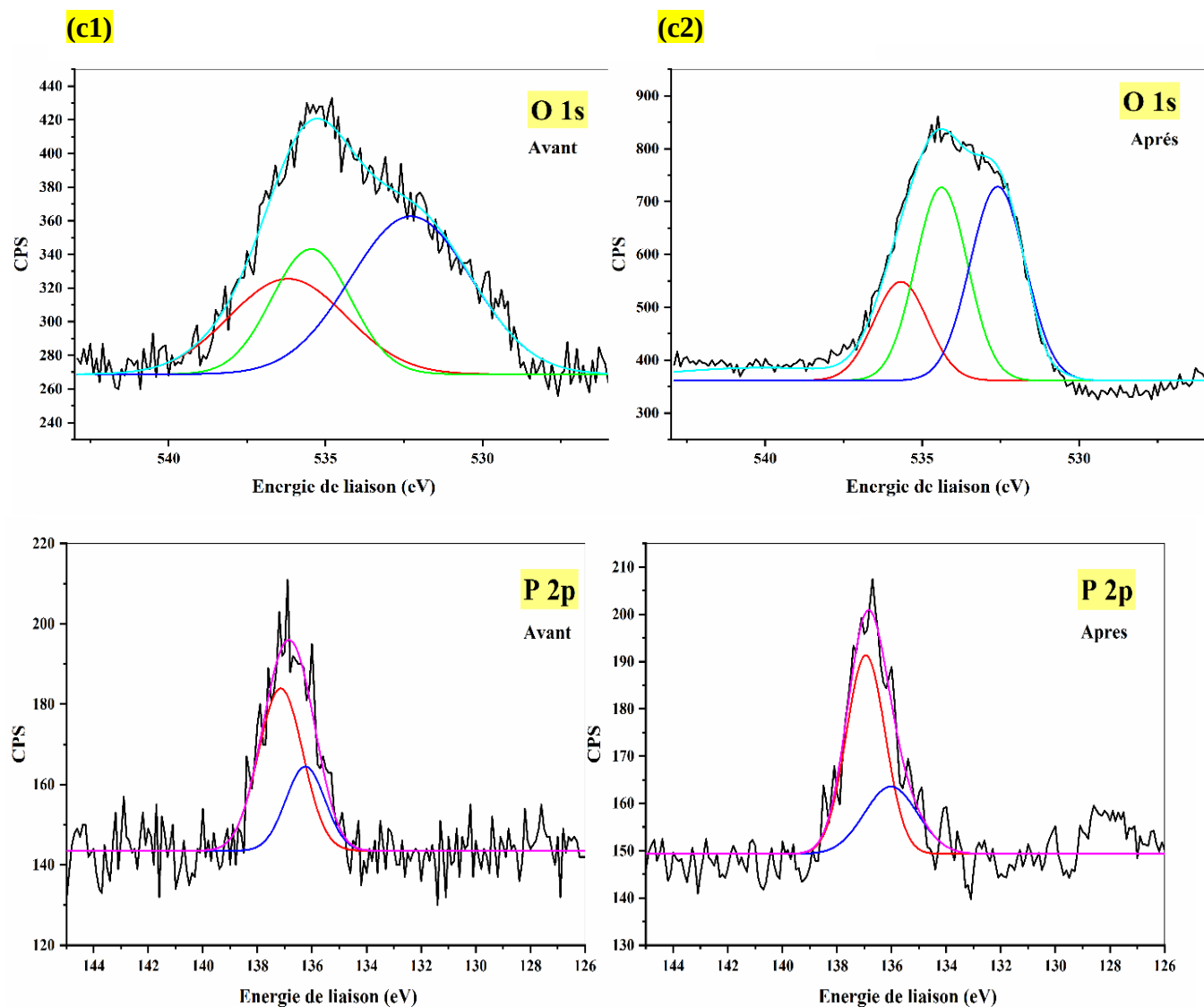


Figure V.22. Spectres XPS haute résolution des régions C 1s, O 1s, P 2p des matériaux magnétisés avant et après adsorption des ions Cu²⁺.

Les analyses MEB-EDX réalisées après adsorption (figure V.23 et figure V.24) confirment également la présence de cuivre à la surface des trois matériaux, avec une distribution relativement homogène sur MHAP et MCO, et plus localisée sur les zones carbonées pour MCA.

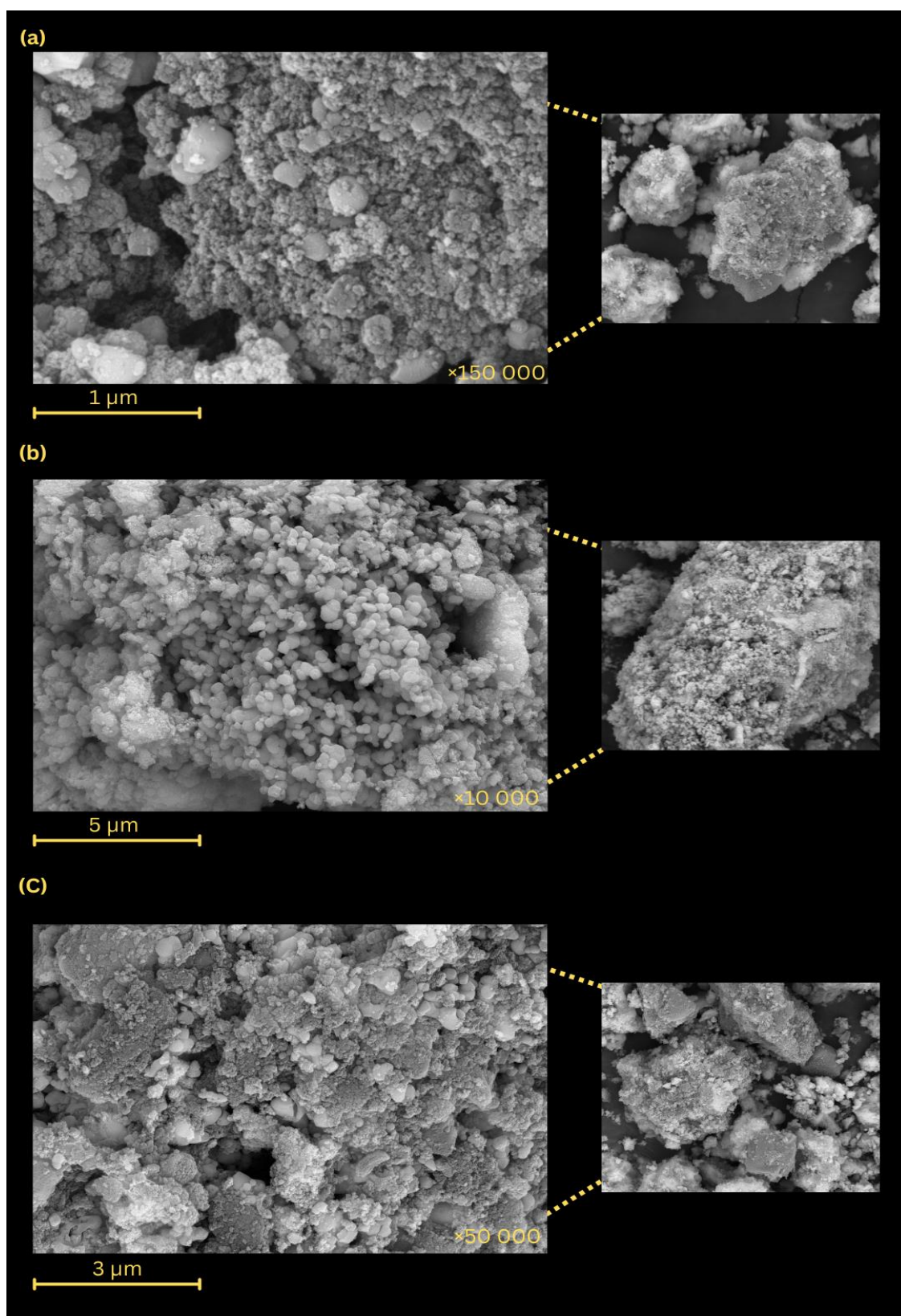
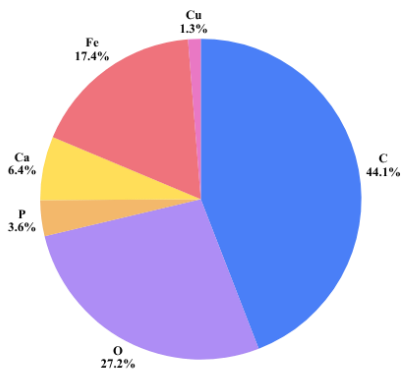


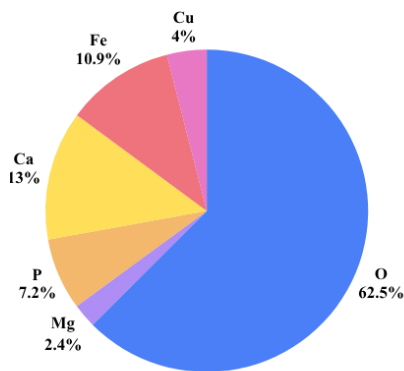
Figure V .23. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) après adsorption des ions de cuivre : MCA(a), MHAP(b) et MCO(c).

MCA



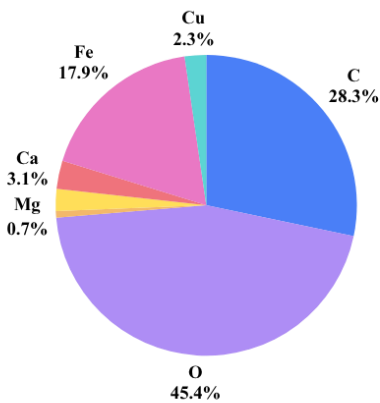
	Élément Chimique	Conc. atomique	Conc. massique
	C	44.123	22.2
	O	27.152	18.2
	P	3.621	4.7
	Ca	6.432	10.8
	Fe	17.395	40.7
	Cu	1.277	3.4

MHAP



	Élément chimique	Conc. atomique	Conc. massique
	O	62.506	37.538
	Mg	2.413	2.202
	P	7.231	8.408
	Ca	12.975	19.52
	Fe	10.887	22.823
	Cu	3.987	9.51

MCO



	Élément chimique	Conc. atomique	Conc. massique
	C	28.097	13.9
	O	45.063	29.7
	Mg	0.699	0.7
	P	2.351	3
	Ca	3.029	5
	Fe	17.778	40.9
	Cu	2.292	6

Figure V .24. Composition élémentaire EDX après adsorption des ions de cuivre des matériaux magnétiques.

Ainsi, bien que les paramètres thermodynamiques suggèrent une adsorption majoritairement physique (ΔH° modérée), les résultats XPS indiquent que le mécanisme n'est pas exclusivement régi par de simples forces de Van der Waals (figure V.25) ; Il implique également des interactions spécifiques entre Cu^{2+} et les groupements fonctionnels de surface, ce qui confirme un mécanisme mixte combinant physisorption et contributions de type chimisorption faible, fréquemment observé dans les systèmes d'adsorption des métaux lourds sur les matériaux hybrides [66].

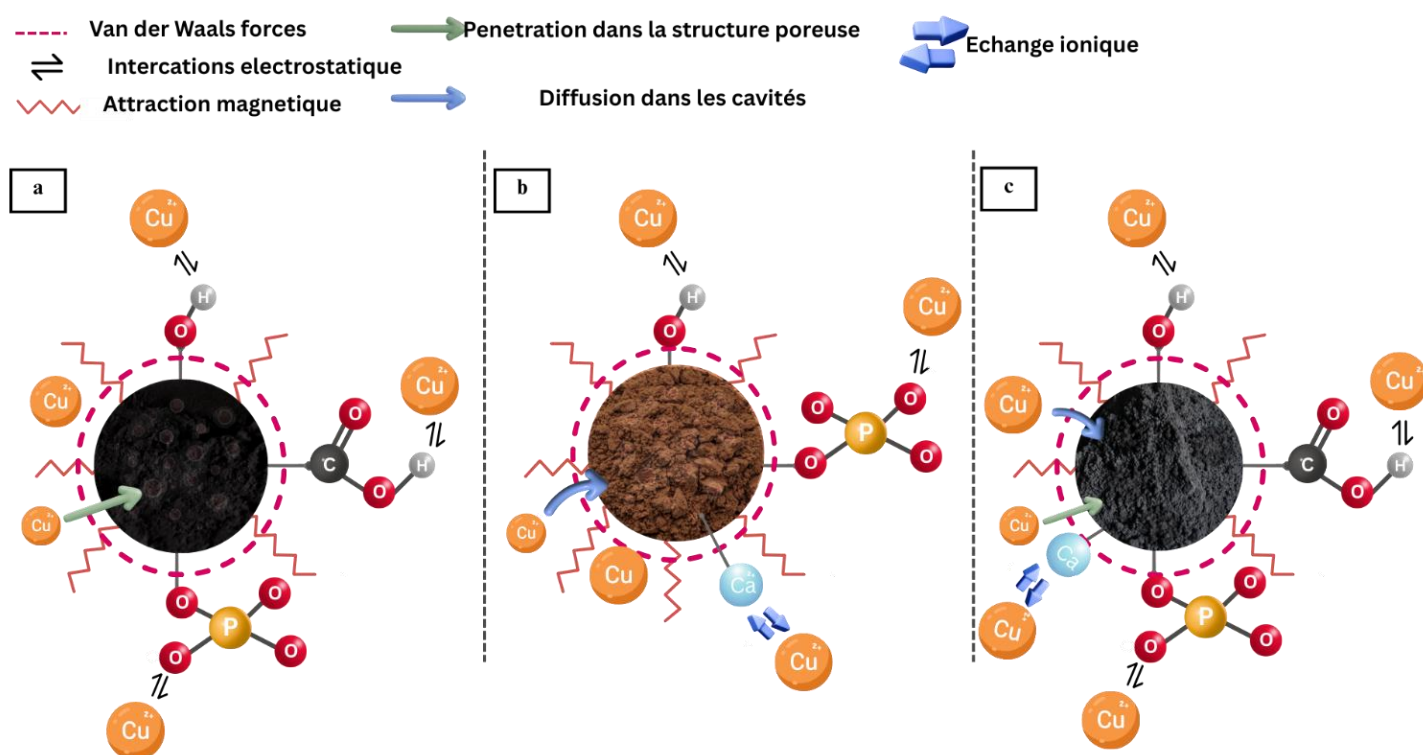


Figure V.25. Représentation schématique des interactions impliquées dans l'adsorption du Cu^{2+} sur les matériaux magnétiques.

Références bibliographiques

- [1] O. Moreno-Anguiano, J.J. Alvarado-Flores, J.G. Rutiaga-Quiñones, F. Márquez-Montesino, M. Rojas-López, J.R. Rangel-Méndez, L.F. Pintor-Ibarra, Feasibility and properties of activated carbons obtained from *Sargassum* spp., *Algal Res.* 91 (2025) 104219. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2025.104219>.
- [2] S. Bourahla, C. Harrats, H. Belayachi, F. Nemchi, M. Belhakem, Grape marc activated carbon/TiO₂ hybrid degradation of RB5 azo dye: FT-IR and UV-visible analysis, *Desalination Water Treat.* 104 (2018) 324–329.
- [3] M. Francoeur, C. Yacou, E. Petit, D. Granier, V. Flaud, S. Gaspard, S. Brosillon, A. Ayral, Removal of antibiotics by adsorption and catalytic ozonation using magnetic activated carbons prepared from *Sargassum* sp., *J. Water Process Eng.* 53 (2023) 103602. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103602>.
- [4] R. Angelova, E. Baldikova, K. Pospiskova, Z. Maderova, M. Safarikova, I. Safarik, Magnetically modified *Sargassum horneri* biomass as an adsorbent for organic dye removal, *J. Clean. Prod.* 137 (2016) 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.068>.
- [5] [5] E. Mancilla-Sanchez, C. M. Gómez-Gutiérrez, G. Guerra-Rivas, C. A. Soto-Robles, A. R. Vilchis-Nestor, E. Vargas, P. A. Luque, Obtaining hydroxyapatite from the exoskeleton and spines of the purple sea urchin *Strongylocentrotus purpuratus*, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 16 (2019) 438–443. <https://doi.org/10.1111/ijac.13086>.
- [6] A. Medjdoub, F. Nemchi, H. Belayachi, B. Bestani, S. Bourahla, M. Belhakem, N. Benderdouche, Adsorptive potential of synthesized sea urchin-based hydroxyapatite for Supranol yellow and nickel ion recovery from aqueous media: kinetics and thermodynamic studies, *Desalination Water Treat.* 252 (2022) 348–360.
- [7] M. Cescon, F. Chiefa, T. Chenet, M. Mancinelli, C. Stevanin, A. Martucci, L. Pasti, Hydroxyapatite-Based Adsorbent Materials from Aquaculture Waste for Remediation of Metal-Contaminated Waters: Investigation of Cadmium Removal, *Clean Technol.* 7 (2025) 34. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol7020034>.
- [8] H. Inam, S. Sprio, M. Tavoni, Z. Abbas, F. Pupilli, A. Tampieri, Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles in Regenerative Medicine and Nanomedicine, *Int. J. Mol. Sci.* 25 (2024) 2809. <https://doi.org/10.3390/ijms25052809>.

- [9] N. Butrin, N. Rueangchai, P. Noisong, S. Sansuk, Synthesis of hydroxyapatite/activated carbon composite with bioactivity property and copper ion removal efficiency, *Mater. Today Commun.* 40 (2024) 109615. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109615>.
- [10] R. Foroutan, S.J. Peighambaroust, R. Mohammadi, S.H. Peighambaroust, B. Ramavandi, Development of new magnetic adsorbent of walnut shell ash/starch/Fe₃O₄ for effective copper ions removal: Treatment of groundwater samples, *Chemosphere* 296 (2022) 133978. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133978>.
- [11] M. Francoeur, Optimisation des conditions d'élaboration de charbons actifs à partir de biomasses (*Sargassum*(sp) et *Galaba calophilum* L.) pour l'adsorption et la dégradation de polluants émergents., Theses, Université des Antilles (UA) - Pôle Guadeloupe, 2022. <https://hal.science/tel-03992722> (accessed April 25, 2026).
- [12] Y. Wang, S. Li, J. Qi, H. Li, K. Han, J. Zhao, Preparation and characterization of high performance super activated carbon based on coupled coal/sargassum precursors, *Chin. J. Chem. Eng.* 77 (2025) 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2024.09.018>.
- [13] N.S. Gómez Vázquez, P.A. Luque Morales, C.M. Gomez Gutierrez, O. de J. Nava Olivas, R.C. Villarreal Sánchez, A.R. Vilchis Nestor, M. de J. Chinchillas Chinchillas, Hydroxyapatite Biosynthesis Obtained from Sea Urchin Spines (*Strongylocentrotus purpuratus*): Effect of Synthesis Temperature, *Processes* 8 (2020) 486. <https://doi.org/10.3390/pr8040486>.
- [14] K.J. Joshi, N.M. Shah, Structural, morphological & optical studies of Hydroxyapatite microplates synthesized using hydrothermal technique, *Mater. Today Proc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.411>.
- [15] B.Y. Yu, S.-Y. Kwak, Assembly of Magnetite Nanoparticles into Spherical Mesoporous Aggregates with a 3-D Wormhole-Like Porous Structure, (2010).
- [16] Y. Bao, E. Zhang, A. Shan, X. Qi, H. Li, Z. Li, H. Rong, R. Zhao, X. Zhang, Preparation of FeSiAl soft magnetic composites for MHz applications via rapid-thermal-processing technique, *J. Alloys Compd.* 1033 (2025) 181308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181308>.
- [17] [6] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer Nature, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.

- [18] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602097>.
- [19] E.A. Périgo, S. Nakahara, Y. Pittini-Yamada, Y. de Hazan, T. Graule, Magnetic properties of soft magnetic composites prepared with crystalline and amorphous powders, *J. Magn. Mater.* 323 (2011) 1938–1944. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.02.025>.
- [20] Y. Bao, E. Zhang, A. Shan, X. Qi, H. Li, Z. Li, H. Rong, R. Zhao, X. Zhang, Preparation of FeSiAl soft magnetic composites for MHz applications via rapid-thermal-processing technique, *J. Alloys Compd.* 1033 (2025) 181308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181308>.
- [21] O. Moreno-Anguiano, J.J. Alvarado-Flores, J.G. Rutiaga-Quñones, F. Márquez-Montesino, M. Rojas-López, J.R. Rangel-Méndez, L.F. Pintor-Ibarra, Feasibility and properties of activated carbons obtained from *Sargassum* spp., *Algal Res.* 91 (2025) 104219. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2025.104219>.
- [22] Y. Wang, S. Li, J. Qi, H. Li, K. Han, J. Zhao, Preparation and characterization of high performance super activated carbon based on coupled coal/sargassum precursors, *Chin. J. Chem. Eng.* 77 (2025) 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2024.09.018>.
- [23] E. Mancilla-Sanchez, C. M. Gómez-Gutiérrez, G. Guerra-Rivas, C. A. Soto-Robles, A. R. Vilchis-Nestor, E. Vargas, P. A. Luque, Obtaining hydroxyapatite from the exoskeleton and spines of the purple sea urchin *Strongylocentrotus purpuratus*, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 16 (2019) 438–443. <https://doi.org/10.1111/ijac.13086>.
- [24] M. M. Rahman, M. S. Islam, M. A. Hossain, M. T. Uddin, Sustainable synthesis of magnetic *Sargassum siliquastrum* activated carbon loaded with NiS nanorods for adsorption of 2,4-D herbicide, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2024). <https://doi.org/10.1007/s11356-024-31987-x>.
- [25] M. A. Islam, M. Benhouria, B. Asif, H. H. Tsang, Facile synthesis of magnetic hydroxyapatite-supported nickel oxide nanocomposite and its dye adsorption characteristics, *Adsorption* 24 (2018) 541–553. <https://doi.org/10.1007/s10450-017-9931-0>.
- [26] R. Foroutan, S.J. Peighambaroust, A. Ahmadi, A. Akbari, S. Farjadfar, B. Ramavandi, Adsorption mercury, cobalt, and nickel with a reclaimable and magnetic composite of hydroxyapatite/Fe₃O₄/polydopamine, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105709. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105709>.

- [27] J.D. Afroze, M.J. Abden, M.S. Alam, N.M. Bahadur, M.A. Gafur, Development of functionalized carbon nanotube reinforced hydroxyapatite magnetic nanocomposites, *Mater. Lett.* 169 (2016) 24–27. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.060>.
- [28] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [29] T. Prakoso, H. Rustamaji, H. Devianto, P. Widiatmoko, D. Yonathan, J. Rizkiana, G. Guan, The Study of Hydrothermal Carbonization and Activation Factors' Effect on Mesoporous Activated Carbon Production from *Sargassum* sp. Using a Multilevel Factorial Design, *Reaktor* Vol. 2 (2022) 59–69.
- [30] Q.-M. Truong, P.-N.-T. Ho, T.-B. Nguyen, W.-H. Chen, X.-T. Bui, A. Kumar Patel, R. Rani Singhanian, C.-W. Chen, C.-D. Dong, Magnetic biochar derived from macroalgal *Sargassum hemiphyllum* for highly efficient adsorption of Cu(II): Influencing factors and reusability, *Bioresour. Technol.* 361 (2022) 127732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127732>.
- [31] A. M. Alhammad, M. S. Almutairi, M. A. Alshahrani, Porous hydroxyapatite- β -tricalcium phosphate ceramics produced from a rapid sol-gel process, *Sci. Rep.* 15 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41598-025-01253-2>.
- [32] S. K. Swain, S. Sarkar, D. Das, Magnetically recoverable iron oxide-hydroxyapatite nanocomposites for lead removal, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 1751–1760. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0514-2>.
- [33] S.K. Moghadam, F. Dadashian, M. Montazer, M. Abedi, Magnetic-Activated Carbon Fabric for Removal of Copper and Cadmium Ions: Kinetics and Thermodynamics Studies, *Water. Air. Soil Pollut.* 236 (2025) 179. <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07781-x>.
- [34] J. Labrag, M. Abbadi, A. Oulguidoum, A. Laghzizil, J.-M. Nunzi, S. Sauvé, Magnetic Fe₃O₄-Hydroxyapatite materials as adsorbents for the removal of metals from water, *Nanotechnol. Environ. Eng.* 8 (2023) 167–175. <https://doi.org/10.1007/s41204-022-00292-8>.
- [35] A. Ouakouak, L. Youcef, ADSORPTION DES IONS CU²⁺ SUR UN CHARBON ACTIF EN POUDRE ET UNE BENTONITE SODIQUE, *LARHYSS J.* 13 (2016) 39–61.

- [36] M.A. Darweesh, M.Y. Elgendy, M.I. Ayad, A.M. Ahmed, N.M.K. Elsayed, W.A. Hammad, Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon, *South Afr. J. Chem. Eng.* 40 (2022) 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.002>.
- [37] S.-C. Wu, H.-C. Hsu, H.-Y. Ji, W.-F. Ho, Comparative Study of Cu Ion Adsorption by Nano-Hydroxyapatite Powder Synthesized from Chemical Reagents and Clam Shell-Derived Calcium Sources, *Nanomaterials* 14 (2024) 1431. <https://doi.org/10.3390/nano14171431>.
- [38] L. Shi, Z. Zhu, N. Wu, Y. Chang, L. Yue, L. An, Natural hydroxyapatite powder from pig-bone waste (pHAP) for the rapid adsorption of heavy metals (Cu) in aqueous solution, *Adsorption* 30 (2024) 801–812. <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00471-w>.
- [39] M.-Y. Chou, T.-A. Lee, Y.-S. Lin, S.-Y. Hsu, M.-F. Wang, P.-H. Li, P.-H. Huang, W.-C. Lu, J.-H. Ho, On the removal efficiency of copper ions in wastewater using calcined waste eggshells as natural adsorbents, *Sci. Rep.* 13 (2023) 437. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27682-5>.
- [40] A. Bouamrane, N. Hamdi, M. Srasra, Novel BHMTTP-modified hydroxyapatite for the efficient removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 5558–5566. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6c00268>.
- [41] Y. Gu, Y. Sun, W. Zheng, Novel strategy for copper precipitation from cupric complexes wastewater: Catalytic oxidation or reduction self-decomplexation?, *J. Hazard. Mater.* 452 (2023) 131183. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131183>.
- [42] N. Butrin, N. Rueangchai, P. Noisong, S. Sansuk, Synthesis of hydroxyapatite/activated carbon composite with bioactivity property and copper ion removal efficiency, *Mater. Today Commun.* 40 (2024) 109615. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109615>.
- [43] M. A. A. Znad, S. D. Al-Haidari, A. A. Alardhi, Removal of copper ions from wastewater: A review, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 20 (2023) 3885. <https://doi.org/10.3390/ijerph20053885>.
- [44] K. Dânoun, S.E. Marrane, S. Aboulhrouz, Y. Essamlali, G. Achagri, M. Zahouily, Advancements in Hydroxyapatite Nanocomposites for Dynamic Heavy Metal Adsorption: A Review, *ChemBioEng Rev.* 12 (2025) e70002. <https://doi.org/10.1002/cben.70002>.

- [45] L. Zhou, S. Zhang, K. Zhang, D. Ren, X. Zhang, Adsorption Performance and Mechanism of Cu^{2+} Adsorption from Aqueous Solution by Olivine Loaded with Magnesium Oxide Micro Rods, *Water. Air. Soil Pollut.* 236 (2025) 354. <https://doi.org/10.1007/s11270-025-07981-5>.
- [46] M. A. Habila, Z. A. ALOthman, A. M. El-Toni, Separation of copper ions by nanocomposites using adsorption process, *Sci. Rep.* 11 (2021) 234. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80914-w>.
- [47] M. Zhang, Y. Liu, Z. Yin, D. Feng, H. Lv, Preparation and adsorption properties of magnetic chitosan/sludge biochar composites for removal of Cu^{2+} ions, *Sci. Rep.* 13 (2023) 20937. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-46815-4>.
- [48] A. A. Alqadami, M. Naushad, Z. A. ALOthman, Adsorption characterization of Cu(II) and Cd(II) by a magnetite–chitosan composite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Polymers* 15 (2023) 2710. <https://doi.org/10.3390/polym15122710>.
- [49] Y. Zhang, X. Liu, H. Wang, Adsorption removal of copper (II) and chromium (VI) from wastewater by Fe_3O_4 -loaded granular activated carbon, *Water Pract. Technol.* 19 (2024) 99–112. <https://doi.org/10.2166/wpt.2023.248>.
- [50] M. Ghaedi, E. Bahrami, A. Ansari, Synthesis of magnetic Fe_3O_4 /activated carbon prepared from banana peel ($\text{BPAC@Fe}_3\text{O}_4$) and salvia seed ($\text{SSAC@Fe}_3\text{O}_4$) and applications in the adsorption of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solutions, *Appl. Water Sci.* 12 (2022) 95. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01622-6>.
- [51] Z. Hou, C. Zhang, H. Long, M. Wang, X. Hu, Synthesis of magnetic Fe_3O_4 /hydroxyapatite nanocomposites and adsorption to Cu^{2+} ions, *Desalination Water Treat.* 141 (2019) 229–237. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23475>.
- [52] Y. Chen, J. Wang, H. Lian, Single and competitive adsorption behaviors of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} on the biochar and magnetic biochar of pomelo peel in aqueous solution, *Water* 13 (2021) 868. <https://doi.org/10.3390/w13060868>.
- [53] M.T.M.H. Hamad, S. Ibrahim, Effective fabrication and characterization of eco-friendly nano particles composite for adsorption Cd (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions using modelling studies, *Sci. Rep.* 14 (2024) 11767. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61050-1>.

- [54] X. Li, Y. Zhang, H. Wang, Adsorption behaviors and mechanisms of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} by magnetically modified lignite, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1456. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05453-y>.
- [55] C. Hu, Z. Zheng, M. Huang, F. Yang, X. Wu, A. Zhang, Adsorption Characterization of Cu(II) and Cd(II) by a Magnetite–Chitosan Composite: Kinetic, Thermodynamic and Equilibrium Studies, *Polymers* 15 (2023) 2710. <https://doi.org/10.3390/polym15122710>.
- [56] D. Alijani Ashna, A. Ghazitabar, M. Naderi, D. Fatmehsari Haghshenas, F. Gholami, K. Ghazitabar, Copper Removal from Wastewater by Means of Magnetic Graphene Composite, *Nanoscale Adv. Mater.* 1 (2024). <https://doi.org/10.22034/nsam.2024.03.06>.
- [57] F. Yang, C. Jin, S. Wang, Y. Wang, L. Wei, L. Zheng, H. Gu, S.S. Lam, Mu. Naushad, C. Li, C. Sonne, Bamboo-based magnetic activated carbon for efficient removal of sulfadiazine: Application and adsorption mechanism, *Chemosphere* 323 (2023) 138245. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138245>.
- [58] A. El Barnossi, M. Moussaid, H. Ait Hsain, Efficient and low-cost mesoporous magnetic carbon composites derived from date palm stones for environmental remediation of hexavalent chromium, *J. Porous Mater.* 31 (2024) 1421–1435. <https://doi.org/10.1007/s10934-024-01611-x>.
- [59] J. Di, Z. Ruan, S. Zhang, Y. Dong, S. Fu, H. Li, G. Jiang, Adsorption behaviors and mechanisms of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} by magnetically modified lignite, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1394. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05453-y>.
- [60] R. Foroutan, S.J. Peighambaroust, A. Ahmadi, A. Akbari, S. Farjadfard, B. Ramavandi, Adsorption mercury, cobalt, and nickel with a reclaimable and magnetic composite of hydroxyapatite/ Fe_3O_4 /polydopamine, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105709. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105709>.
- [61] Q.-M. Truong, P.-N.-T. Ho, T.-B. Nguyen, W.-H. Chen, X.-T. Bui, A. Kumar Patel, R. Rani Singhanian, C.-W. Chen, C.-D. Dong, Magnetic biochar derived from macroalgal *Sargassum hemiphyllum* for highly efficient adsorption of Cu(II) : Influencing factors and reusability, *Bioresour. Technol.* 361 (2022) 127732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127732>.
- [62] P. Kumar, A.K. Patel, R.R. Singhanian, C.-W. Chen, R.G. Saratale, C.-D. Dong, Enhanced copper (II) bioremediation from wastewater using nano magnetite (Fe_3O_4) modified

biochar of *Ascophyllum nodosum*, Bioresour. Technol. 388 (2023) 129654. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129654>.

[63] Y. Feng, J.-L. Gong, G.-M. Zeng, Q.-Y. Niu, H.-Y. Zhang, C.-G. Niu, J.-H. Deng, M. Yan, Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents, Chem. Eng. J. 162 (2010) 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.049>.

[64] Z. Hou, C. Zhang, H. Long, M. Wang, X. Hu, Synthesis of magnetic Fe₃O₄/hydroxyapatite nanocomposites and adsorption to Cu²⁺ ions, Desalination Water Treat. 141 (2019) 229–237. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23475>.

[65] N. Butrin, N. Rueangchai, P. Noisong, S. Sansuk, Synthesis of hydroxyapatite/activated carbon composite with bioactivity property and copper ion removal efficiency, Mater. Today Commun. 40 (2024) 109615. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109615>.

[66] Z. Hou, C. Zhang, H. Long, M. Wang, X. Hu, Synthesis of magnetic Fe₃O₄/hydroxyapatite nanocomposites and adsorption to Cu²⁺ ions, Desalination Water Treat. 141 (2019) 229–237. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23475>.



Conclusion Générale



La dégradation progressive de la qualité des ressources en eau, sous l'effet des rejets industriels et des pressions anthropiques, constitue aujourd'hui un enjeu environnemental majeur. Parmi les polluants concernés, les métaux lourds, et en particulier le cuivre, qui occupe une place critique en raison de sa double nature : élément essentiel à faible concentration, mais potentiellement toxique lorsqu'il s'accumule dans les milieux aquatiques, affectant à la fois les équilibres écologiques et la santé humaine.

Dans ce contexte, cette thèse s'inscrit dans une démarche de valorisation durable des ressources naturelles, en exploitant des biomasses marines locales telles que les algues brunes (*Sargassum sp.*) et les oursins (*Paracentrotus lividus*), en vue de développer des matériaux adsorbants innovants dans le domaine de la dépollution des effluents chargés par de métaux lourds.

L'approche adoptée repose sur une stratégie intégrée combinant la production de charbon actif, la synthèse d'hydroxyapatite, l'élaboration de composites organo-minéraux et leur magnétisation par incorporation de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4). Cette démarche a permis d'obtenir six matériaux distincts (CA, HAP, CO, MCA, MHAP et MCO), présentant des propriétés physico-chimiques complémentaires.

La caractérisation approfondie des matériaux a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire (MEB-EDX), l'analyse de surface par adsorption d'azote (BET) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Ces analyses ont permis de confirmer la formation des phases attendues, d'identifier les groupements fonctionnels impliqués dans les processus d'adsorption et de démontrer l'incorporation efficace de la phase magnétique sans altération significative des structures initiales.

L'étude des paramètres opératoires a mis en évidence le rôle déterminant du pH, qui conditionne la charge de surface des adsorbants ainsi que la spéciation des ions Cu^{2+} , influençant ainsi les interactions électrostatiques et la disponibilité des sites actifs. Par ailleurs, l'augmentation de la température a favorisé l'adsorption, traduisant un processus endothermique.

L'analyse cinétique a montré que le modèle pseudo-second ordre décrit de manière satisfaisante les données expérimentales, suggérant que la vitesse du processus est contrôlée par des interactions impliquant les sites actifs des matériaux. L'étude des isothermes d'adsorption a révélé que les matériaux HAP, MHAP et MCO suivent majoritairement le modèle de Langmuir,

indiquant une adsorption en monocouche sur des sites relativement homogènes, tandis que les matériaux CA, CO et MCA présentent un comportement plus hétérogène, mieux décrit par le modèle de Freundlich. Les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) ont confirmé le caractère spontané du processus ainsi que des valeurs d'enthalpie modérées, suggérant une adsorption dominée par des interactions de type physisorption.

Cependant, les analyses XPS ont permis d'apporter une compréhension plus fine du mécanisme d'adsorption, en mettant en évidence l'implication directe des groupements oxygénés et phosphatés dans la fixation des ions cuivre. Ces résultats suggèrent un mécanisme mixte, combinant interactions électrostatiques, adsorption physique et phénomènes de complexation de surface.

Un aspect particulièrement important de cette étude réside dans l'évaluation de la régénération et de la réutilisation des matériaux. Les résultats obtenus montrent une bonne stabilité structurale et une conservation significative des performances après plusieurs cycles, la magnétisation constituant un atout majeur en facilitant la séparation et la récupération des adsorbants.

Parmi les matériaux élaborés, le composite magnétique (MCO) se distingue par ses performances d'adsorption supérieures par rapport aux autres adsorbants, résultant de l'effet synergique entre la matrice carbonée, la phase minérale phosphatée et la composante magnétique. Cette synergie confère au matériau une capacité accrue d'interaction avec les ions Cu^{2+} , ainsi qu'une meilleure efficacité globale.

En définitive, ce travail démontre que la valorisation de biomasses marines locales choisies constitue une voie pertinente pour la conception de matériaux hybrides magnétiques performants, réutilisables et adaptés aux exigences actuelles du traitement des eaux contaminées. Il met en évidence le potentiel de ces systèmes dans une perspective de développement de technologies durables, conciliant efficacité, accessibilité des ressources et respect de l'environnement.

Annexe 1 : Spectres XPS

MCA

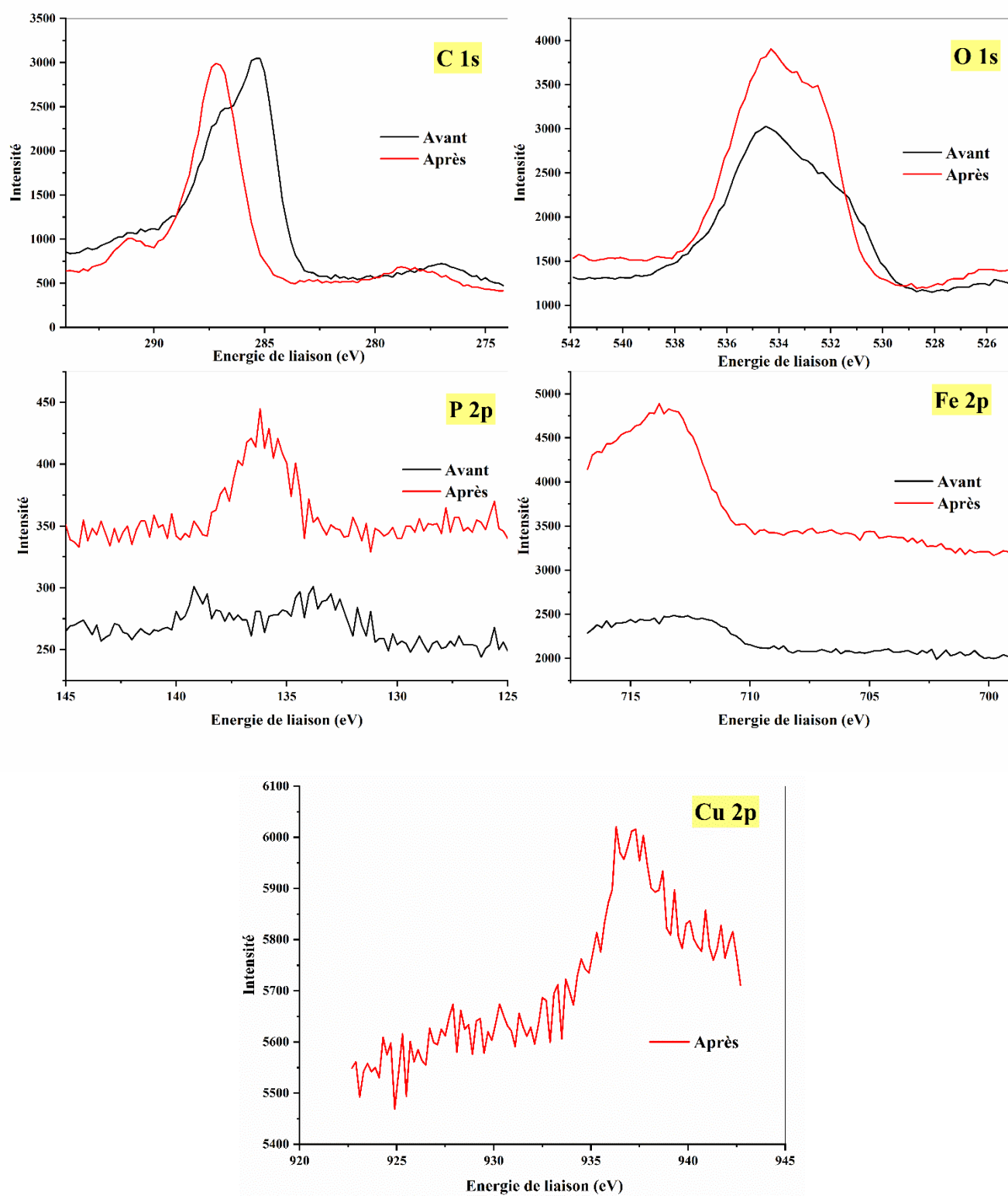
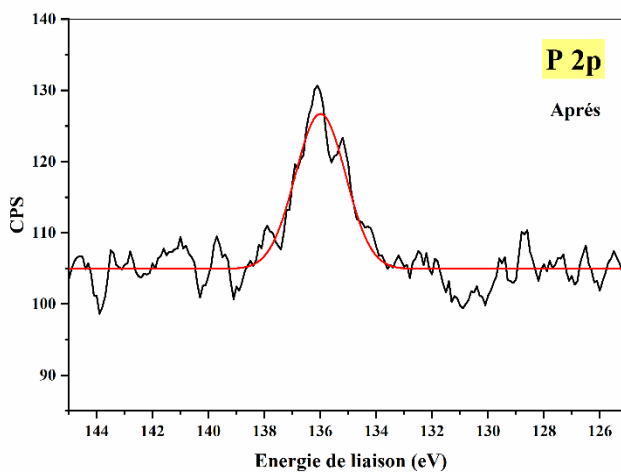
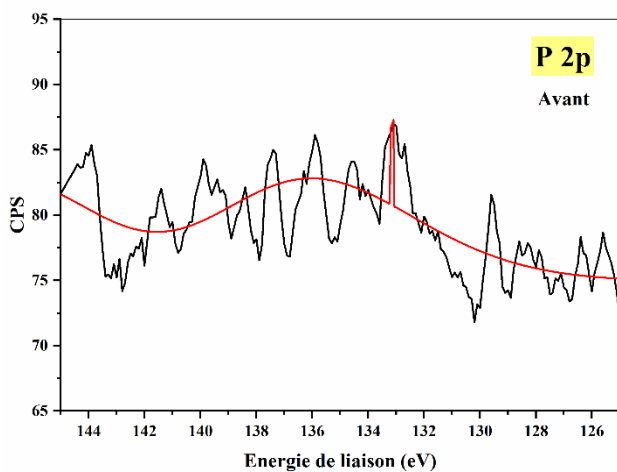
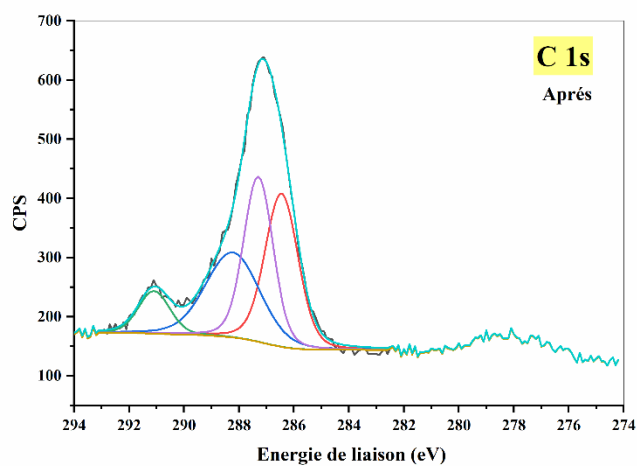
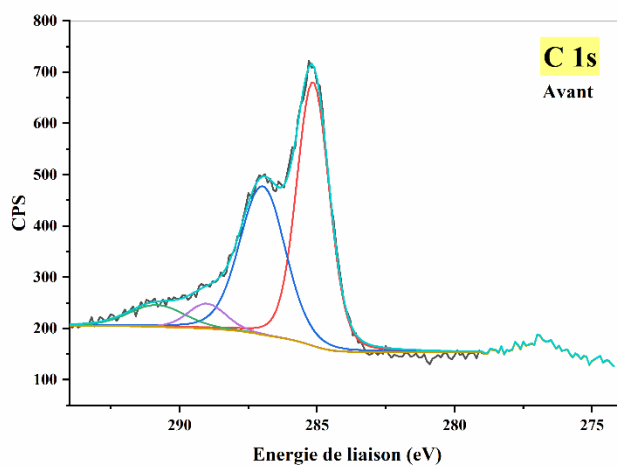
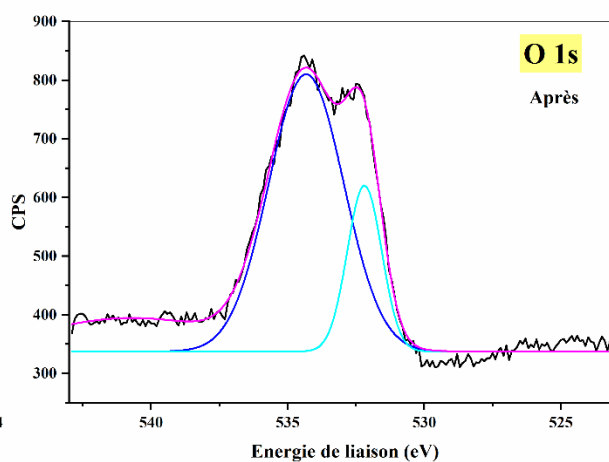
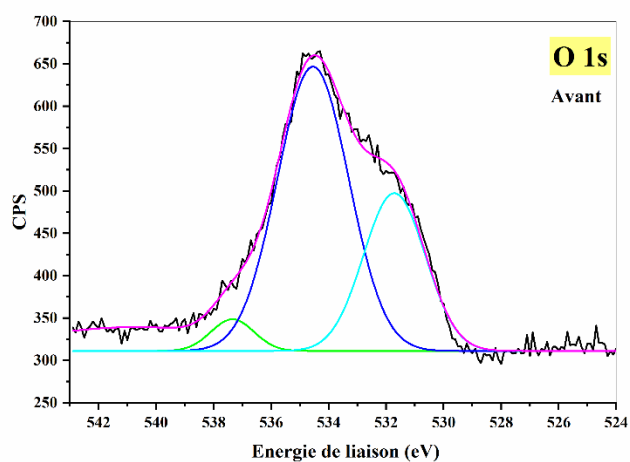


Figure.1. Spectres XPS haute résolution des régions C 1s, O 1s, P 2p et Fe 2p du MCA avant et après adsorption du Cu^{2+} .



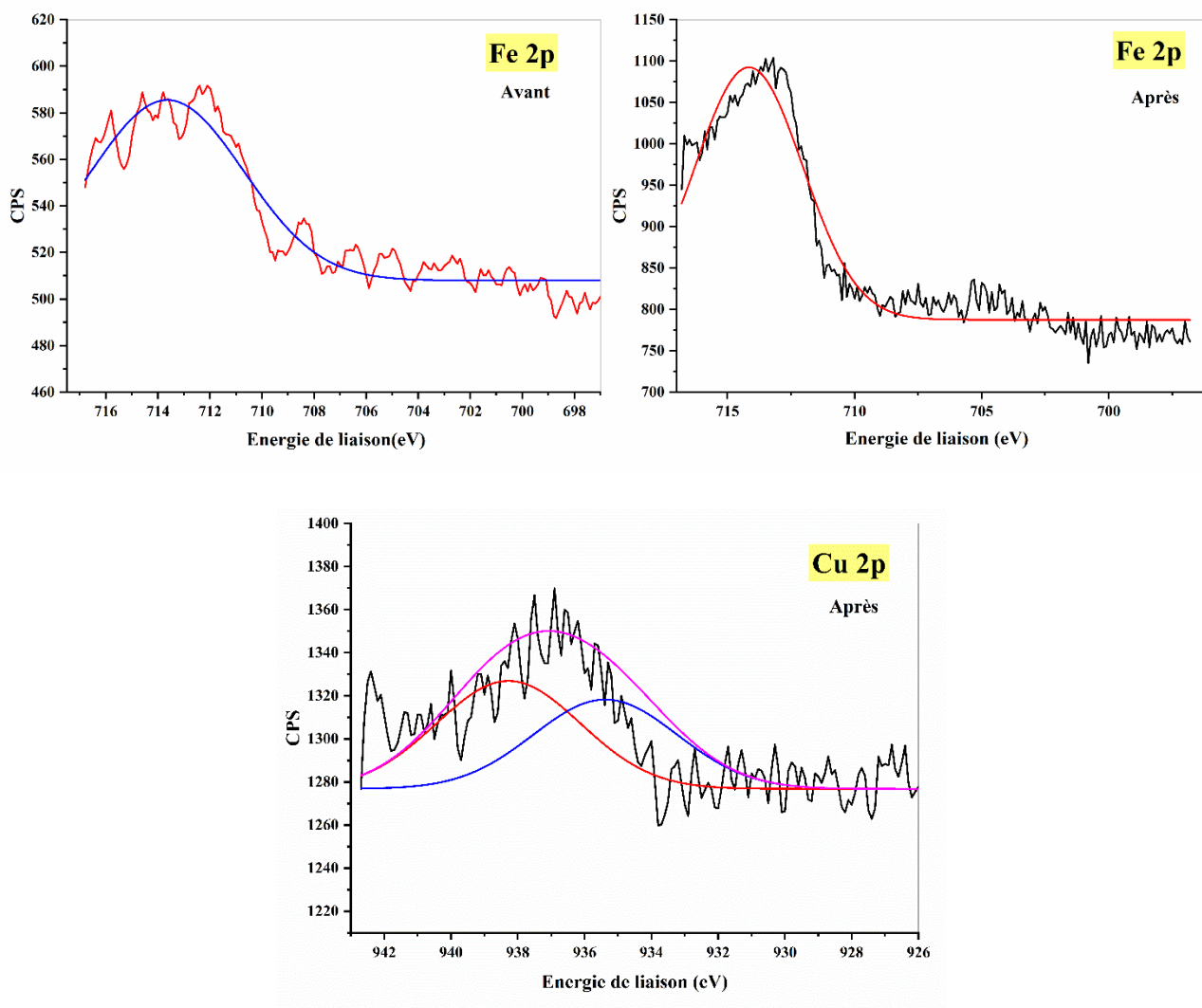


Figure.2. Spectres XPS de déconvolution des éléments chimique : C 1s, O 1s, P 2p et Fe 2p du MCA avant et après adsorption du Cu^{2+} .

MHAP

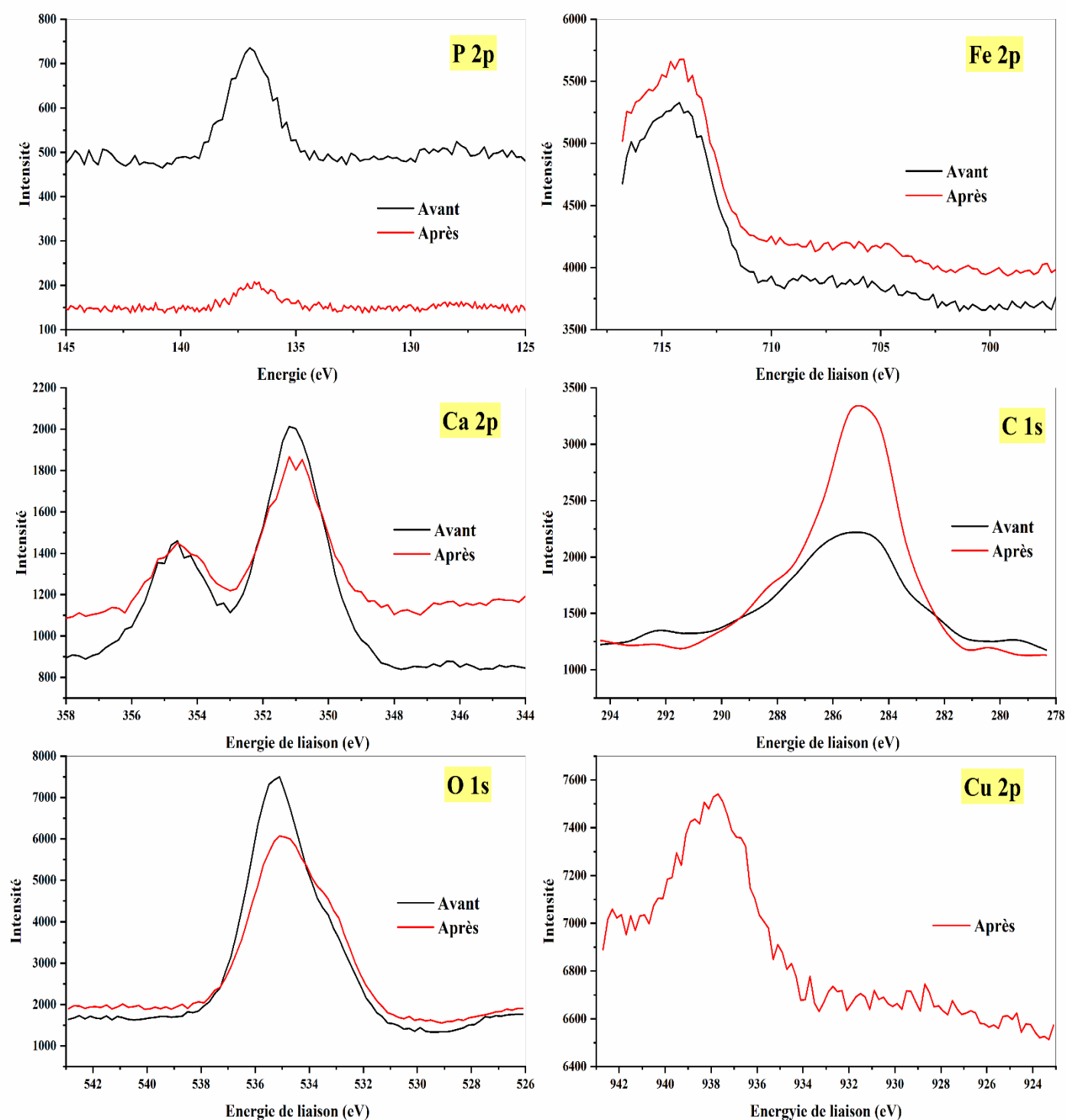
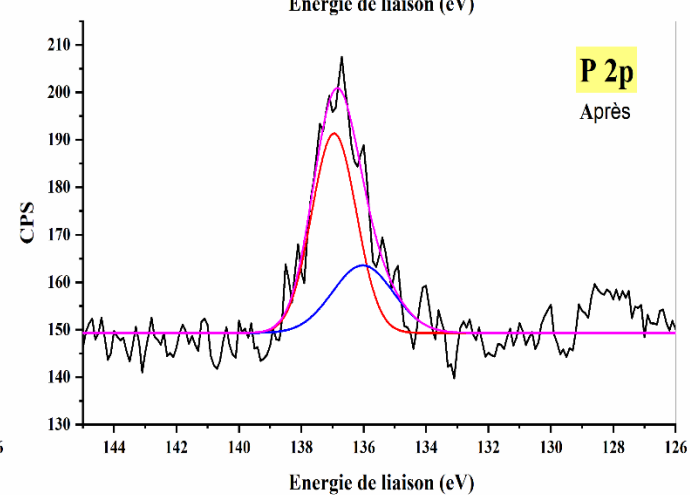
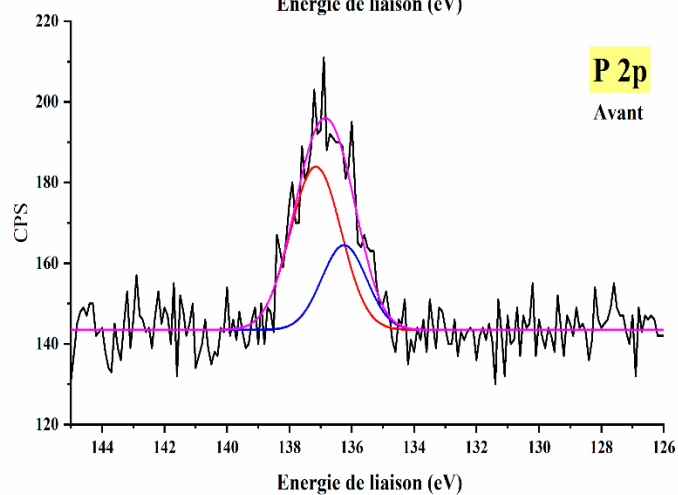
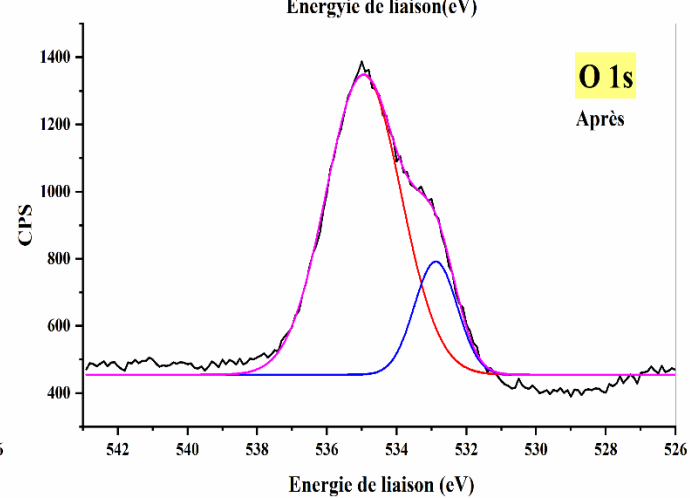
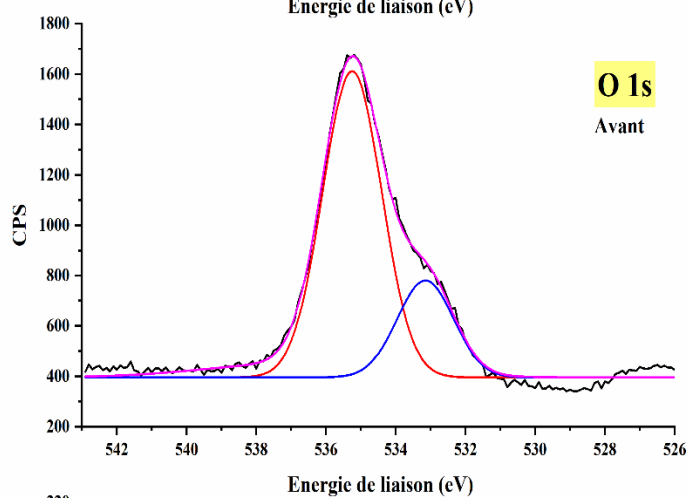
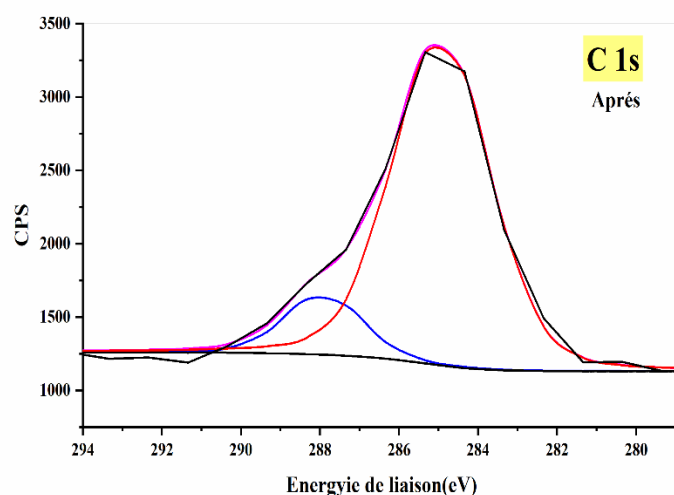
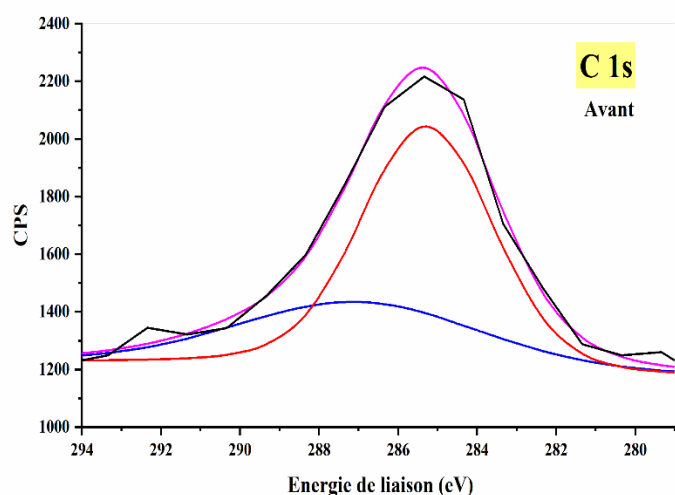


Figure.3. Spectres XPS haute résolution des régions C 1s, O 1s, P 2p, Ca 2p et Fe 2p du MHAP avant et après adsorption du Cu^{2+} .



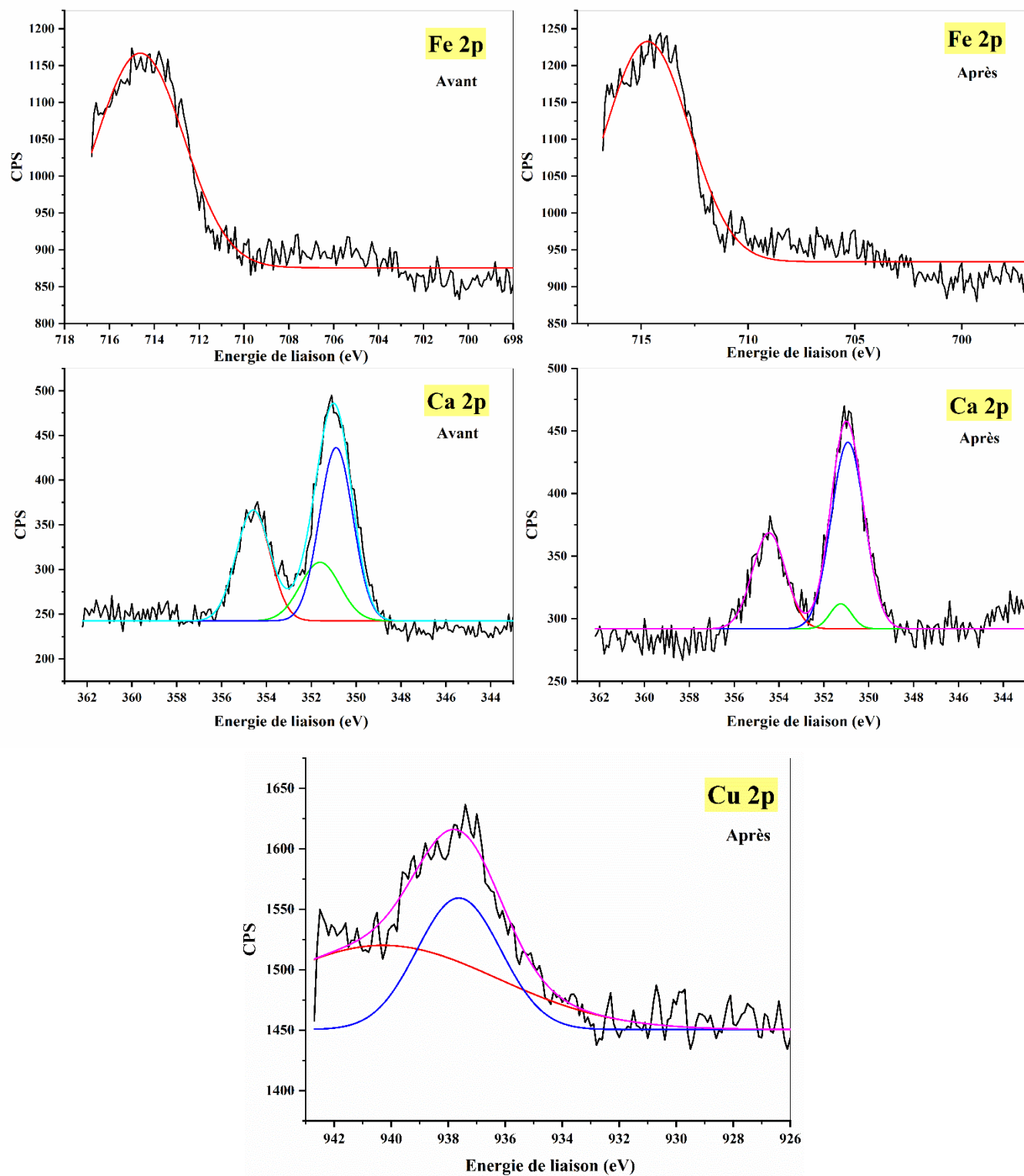


Figure.4. Spectres XPS de déconvolution des éléments chimique : C 1s, O 1s, P 2p, Ca 2p et Fe 2p du MCA avant et après adsorption du Cu^{2+} .

MCO

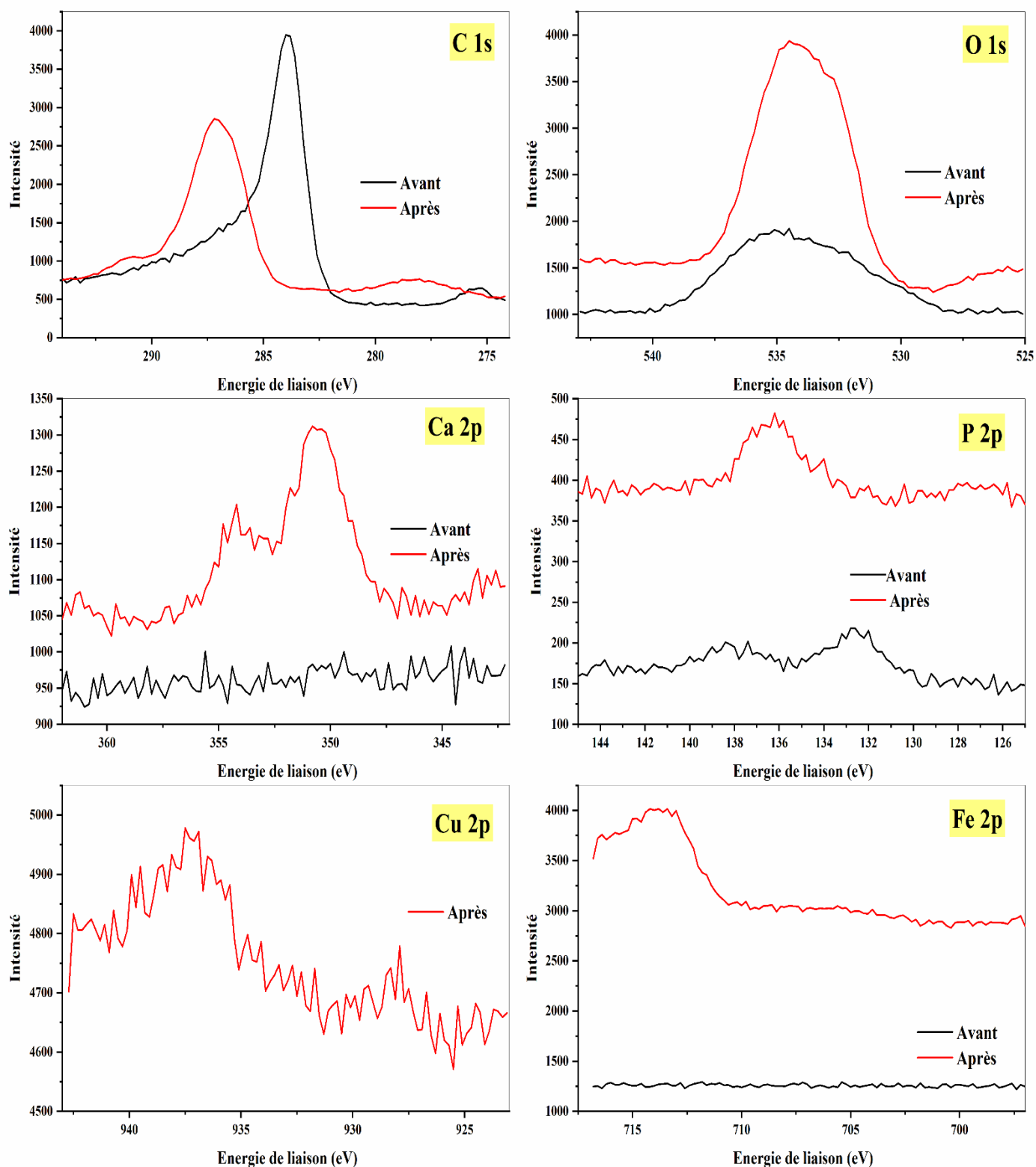


Figure.5. Spectres XPS haute résolution des régions C 1s, O 1s, P 2p, Ca 2p et Fe 2p du MCA avant et après adsorption du Cu^{2+} .

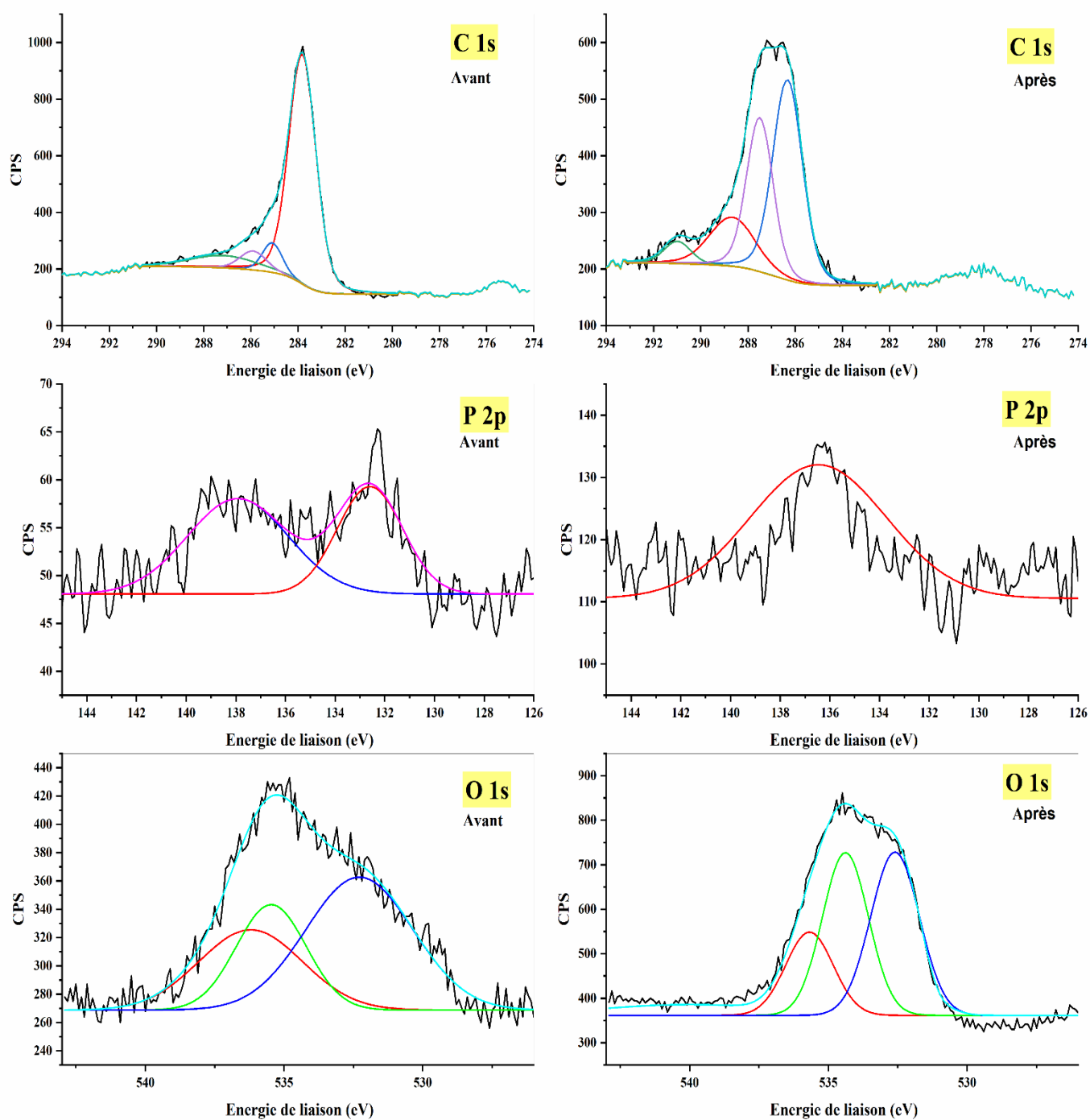


Figure.4. Spectres XPS de déconvolution des éléments chimique : C 1s, O 1s, P 2p du MCO avant et après adsorption du Cu^{2+} .