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 الدكتور مولاي الطاهر - سعيدة
Université Dr Moulay Tahar – Saïda



كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master
Spécialité : Chimie inorganique

Thème

Élimination des micropolluants organique (bleu de méthylène) et inorganique (cuivre) par un matériau naturel (le sable littoral)

Présenté par : Mme MOR Asmaa
Date de soutenance : 28/09/2026
Devant le jury composé de :

Présidente	Mme Mostéfal A.	Pr	UMT – Saïda
Examinatrice	Mme Oueldkada Z.	MCA	UMT – Saïda
Examinatrice	Mme Zaoui F.	Pr	UMT – Saïda
Rapporteur	Mme Miloudi S.	MCB	UMT – Saïda

Année universitaire : 2025/2026

Dédicace

À mes chers enfants Lydia, Maria et Abdelrahmane.

À mon très cher époux.

À mes frères et sœurs Karim, Hanane, Lotfi, Mohamed Fouad, Lila et Najib.

À mes neveux et nièces : Sarah, Samy, Inès, Amel, Ghada, Rym, Sarah, Aïcha, Boutaleb, Rayane, Islam, Anis, Arslane, Wassim, Sérine, Kamil, Amir et Amira.

À la mémoire de mes chers parents. Que Dieu leur accorde Sa miséricorde et les accueille dans Son vaste paradis.

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu, le Tout-Puissant, de m'avoir donné la force, la patience et la volonté de mener à bien ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadrante, Madame Miloudi S., qui a accepté de diriger ce mémoire. Je la remercie pour son aide, ses conseils, sa patience, sa disponibilité et pour sa gentillesse, qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier Madame la Présidente et les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie mon époux pour sa patience, son aide et ses encouragements.

Je remercie toute ma famille, Mor et Reguieg.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à tous ceux qui m'ont soutenue et encouragée tout au long de ce travail.

Résumé

La pollution des eaux constitue aujourd'hui un problème environnemental majeur. En effet, de nombreux polluants, même présents à très faible concentration, peuvent avoir des effets toxiques sur les êtres vivants, en raison de leur persistance et de leur accumulation dans l'environnement. Parmi ceux-ci, les colorants et les métaux lourds représentent une menace sérieuse pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail, qui porte sur l'élimination, par adsorption, de deux polluants des eaux présents à très faible concentration : un polluant organique, le bleu de méthylène, et un polluant inorganique, le cuivre (Cu^{2+}). L'adsorbant utilisé est un sable littoral naturel. Afin d'évaluer les performances de ce matériau, l'effet de cinq paramètres influents sur l'adsorption a été étudié : le temps de contact, le pH de la solution, la masse d'adsorbant, la concentration initiale du polluant et la température. Cette étude a permis de déterminer les conditions optimales d'adsorption pour chacun des deux polluants. Les résultats obtenus montrent que ce sable littoral présente une affinité importante pour le bleu de méthylène et le cuivre, et que l'efficacité de l'élimination dépend fortement des conditions opératoires. Par ailleurs, un sable magnétique a été synthétisé à partir de ce sable ; son utilisation en adsorption, en vue d'améliorer la capacité d'adsorption, constitue une perspective de ce travail. Ce sable apparaît ainsi comme un adsorbant naturel, abondant et peu coûteux, prometteur pour le traitement des eaux polluées.

Mots-clés : adsorption, sable, bleu de méthylène, cuivre, traitement des eaux.

Abstract

Water pollution is today a major environmental problem. Indeed, many pollutants, even at very low concentrations, can have toxic effects on living organisms, owing to their persistence and accumulation in the environment. Among them, dyes and heavy metals pose a serious threat to aquatic ecosystems and human health. In this context, the present work deals with the removal, by adsorption, of two water pollutants present at very low concentrations: an organic pollutant, methylene blue, and an inorganic pollutant, copper (Cu^{2+}). The adsorbent used is a natural coastal sand. In order to evaluate the performance of this material, the effect of five influential parameters on adsorption was studied: contact time, solution pH, adsorbent dose, initial pollutant concentration and temperature. This study made it possible to determine the optimal adsorption conditions for each of the two pollutants. The results show that this coastal sand exhibits a significant affinity for methylene blue and copper, and that removal efficiency strongly depends on the operating conditions. In addition, a magnetic sand was synthesized from this sand; its use in adsorption, with the aim of improving the adsorption capacity, is a perspective of this work. This sand thus appears to be a natural, abundant and low-cost adsorbent, promising for the treatment of polluted water.

Keywords: adsorption, sand, methylene blue, copper, water treatment.

الملخص

يُعدّ تلوّث المياه من أبرز المشكلات البيئية في الوقت الحالي، إذ يمكن للعديد من الملوّثات، حتى عند وجودها بتراكيز ضعيفة جدًّا، أن تُحدث آثارًا سامّة على الكائنات الحيّة، نظرًا لثباتها وتراكمها في البيئة. ومن بين هذه الملوّثات، تشكّل الأصباغ والمعادن الثقيلة خطرًا حقيقيًّا على الأنظمة البيئية المائية وعلى صحّة الإنسان. وفي هذا السياق، يتناول هذا العمل دراسة إزالة ملوّثين من المياه موجودين بتراكيز ضعيفة جدًّا عن طريق الامتزاز: ملوّث عضوي وهو أزرق الميثيلين، وملوّث غير عضوي وهو النحاس (Cu^{2+}). وقد استُعمل كمادة مازّة رملٌ ساحلي طبيعي. ولتقييم أداء هذه المادة، دُرس تأثير خمسة عوامل مؤثّرة على عملية الامتزاز، وهي: زمن التلامس، ودرجة حموضة المحلول (pH)، وكتلة المادة المازّة، والتركيز الابتدائي للملوّث، ودرجة الحرارة. وقد مكّنت هذه الدراسة من تحديد الظروف المثلى للامتزاز بالنسبة لكلّ من الملوّثين. أظهرت النتائج المتحصّل عليها أنّ هذا الرمل الساحلي يُبدي ألفة معتبرة تجاه أزرق الميثيلين والنحاس، وأنّ فعالية الإزالة تتأثّر بشكل كبير بظروف التشغيل. كما تمّ تحضير رمل مغناطيسي انطلاقًا من هذا الرمل، ويُمثّل استخدامه في الامتزاز، بهدف تحسين القدرة على الامتزاز، أحد آفاق هذا العمل. وبذلك يبدو هذا الرمل مادة مازّة طبيعية ومتوفّرة وزهيدة التكلفة، واعدة في مجال معالجة المياه الملوّثة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الرمل، أزرق الميثيلين، النحاس، معالجة المياه.

Liste des abréviations et symboles

Abréviations

BM : Bleu de méthylène
Cu^{2+} : Ion cuivre (II)
IR : Spectroscopie infrarouge
pH : Potentiel hydrogène
SB : Sable brut
UV-Vis : Spectrophotométrie ultraviolet-visible
λ_{max} : Longueur d'onde d'absorption maximale

Symboles

C_0 : Concentration initiale (mg/L)
C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)
C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)
m : Masse d'adsorbant (g)
q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
R : Rendement d'élimination (%)
t : Temps de contact (min)
T : Température (K)
V : Volume de la solution (L)
$\Delta G°$: Enthalpie libre standard (kJ/mol)
$\Delta H°$: Enthalpie standard (kJ/mol)
$\Delta S°$: Entropie standard (J/mol·K)

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma du phénomène d'adsorption à l'interface solide/solution

Figure I.2 : Étapes du mécanisme d'adsorption sur un grain d'adsorbant poreux

Figure I.3 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT

Figure I.4 : Classification des isothermes d'adsorption en solution selon Giles

Figure I.5 : Adsorption en monocouche (modèle de Langmuir) et en multicouches (modèle BET)

Figure I.7 : Place du sable dans l'échelle granulométrique de Wentworth

Figure I.8 : Illustration schématique des principales couleurs de sable et de leurs constituants

Figure I.9 : Schéma de principe d'un filtre à sable lent

Figure I.10 : Localisation schématique de la plage de Marsa Ben M'Hidi (wilaya de Tlemcen)

Figure I.11 : Principe des enrobages successifs de magnétite sur un grain de sable

Figure II.1 : Sable brut (a) et sable lavé (b)

Figure II.2 : Principe du spectrophotomètre UV-Visible

Figure II.3 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau

Figure II.4 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Figure II.5 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Figure II.6 : Courbe d'étalonnage de Cu^{2+} dans le sulfate de cuivre

Figure II.7 : Évolution de la quantité adsorbée qt du bleu de méthylène en fonction du temps

Figure II.8 : Effet de la masse de sable sur la quantité adsorbée qe du bleu de méthylène

Figure II.9 : Courbes qe et R en fonction de C0

Figure II.10 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène

Figure II.11 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène

Figure II.12 : Effet du temps d'agitation sur l'adsorption du Cu^{2+} par le sable

Figure II.13 : Effet de la masse de sable sur la capacité d'adsorption Qe du Cu^{2+} (sulfate de cuivre pentahydraté) par le sable

Figure II.14 : Effet de la masse de sable sur le rendement d'élimination du Cu^{2+} (sulfate de cuivre pentahydraté) par le sable

Figure II.15 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption qe du Cu^{2+} (sulfate de cuivre pentahydraté) par le sable

Figure II.16 : Variation de la capacité d'adsorption qe des ions Cu^{2+} en fonction de la température

Figure II.17 : Effet du pH sur l'adsorption du Cu^{2+} par le sable

Figure II.18 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le sable

Figure II.19 : Isotherme d'adsorption du cuivre sur le sable

Figure II.20 : Linéarisation de Langmuir pour le bleu de méthylène

Figure II.21 : Linéarisation de Langmuir pour le cuivre

Figure II.22 : Linéarisation de Freundlich pour le bleu de méthylène

Figure II.23 : Linéarisation de Freundlich pour le cuivre

Figure II.24 : Pseudo-premier ordre – bleu de méthylène

Figure II.25 : Pseudo-second ordre – bleu de méthylène

Figure II.26 : Pseudo-premier ordre – cuivre

Figure II.27 : Pseudo-second ordre – cuivre

Figure II.28 : Courbe ln Kc = f(1/T) – bleu de méthylène

Figure II.29 : Courbe ln Kc = f(1/T) – cuivre
Figure II.30 : Sable brut (beige), lavé et séché
Figure II.31 : Synthèse en cours : mélange chauffé et agité sur l'agitateur magnétique chauffant
Figure II.32 : Mélange réactionnel dans le bécher pendant la synthèse
Figure II.33 : Sable obtenu après séchage
Figure II.34 : Schéma des étapes 1 et 2 : mélange, puis attraction du sable noir par la barre aimantée

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales propriétés physico-chimiques du cuivre

Tableau I.2 : Principales caractéristiques du sulfate de cuivre pentahydraté

Tableau I.3 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau I.4 : Couleur du sable et principaux constituants responsables

Tableau I.5 : Principales caractéristiques physico-chimiques d'un sable siliceux

Tableau I.6 : Principales caractéristiques de la magnétite

Tableau II.1 : Réactifs utilisés

Tableau II.2 : Conditions de chaque lavage du sable

Tableau II.3 : Résultats expérimentaux de l'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps

Tableau II.4 : Effet de la masse du sable sur l'adsorption du bleu de méthylène

Tableau II.5 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration du bleu de méthylène

Tableau II.6 : Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable

Tableau II.7 : Effet du pH sur la quantité adsorbée de bleu de méthylène sur le sable

Tableau II.8 : Capacité d'adsorption et rendement à différents temps

Tableau II.9 : Résultats de l'effet de la masse de sable sur la rétention du Cu^{2+}

Tableau II.10 : Résultats de l'effet de la concentration initiale sur la rétention du Cu^{2+}

Tableau II.11 : Résultats de l'effet de la température sur la rétention des ions Cu^{2+}

Tableau II.12 : Résultats de rétention de Cu^{2+} à différents pH

Tableau II.13 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich

Tableau II.14 : Valeurs des paramètres cinétiques du premier et du second ordre

Tableau II.15 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre sur le sable

Tableau II.16 : Matériel et réactifs utilisés pour la synthèse du sable noir

Sommaire

Introduction générale

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE....1

I.1. La pollution hydrique....1

I.1.1. Introduction....1

I.1.2. Définition de la pollution hydrique....1

I.1.3. Origines de la pollution hydrique....1

I.1.4. Paramètres d'évaluation de la pollution....2

I.1.5. Conséquences de la pollution hydrique....2

I.1.6. Types de pollution selon la nature du polluant....2

I.2. Les micropolluants....3

I.2.1. Introduction....3

I.2.2. Définition des micropolluants....3

I.2.3. Origines des micropolluants....3

I.2.4. Caractéristiques des micropolluants....4

I.2.5. Groupes de micropolluants....4

I.2.6. Effets des micropolluants....4

I.2.7. Élimination des micropolluants....4

I.3. Les colorants....5

I.3.1. Introduction....5

I.3.2. Définition des colorants....5

I.3.3. Origine des colorants....5

I.3.4. Classification des colorants....5

I.3.5. Domaines d'application....6

I.3.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé....6

I.3.7. Procédés d'élimination des colorants....6

I.3.8. Le bleu de méthylène....7

I.4. Les métaux lourds....7

I.4.1. Introduction....7

I.4.2. Définition des métaux lourds....7

I.4.3. Origines des métaux lourds....7

I.4.4. Comportement des métaux lourds dans l'eau....8

I.4.5. Toxicité et effets des métaux lourds....8

I.4.6. Réglementation....8

I.4.7. Procédés d'élimination des métaux lourds....8

I.4.8. Le cuivre....8

I.5. Le traitement des eaux usées....12

I.5.1. Introduction....12

I.5.2. Définition des eaux usées....12

I.5.3. Types d'eaux usées....12

I.5.4. Objectifs du traitement....12

I.5.5. Les étapes du traitement des eaux usées....12

I.5.6. Place de l'adsorption dans le traitement des eaux....13

I.6. L'adsorption....14

I.6.1. Introduction....14

I.6.2. Définition de l'adsorption....14

I.6.3. Types d'adsorption....14

I.6.4. Mécanisme de l'adsorption....15

I.6.5. Facteurs influençant l'adsorption....16

I.6.6. Les isothermes d'adsorption....16

I.6.7. Cinétique d'adsorption....18

I.6.8. Thermodynamique de l'adsorption....18
I.6.9. Principaux adsorbants....19
I.7. Le sable....20
I.7.1. Définition du sable....20
I.7.2. Les différentes couleurs du sable....20
I.7.3. Composition du sable....20
I.7.4. Caractéristiques physico-chimiques du sable....21
I.7.5. Différents types de sable....21
I.7.6. Utilisations du sable....22
I.7.7. Le filtre à sable....22
I.7.8. Le sable, un adsorbant naturel....22
I.7.9. Source du sable étudié....23
I.8. Le sable noir magnétique....24
I.8.1. Définition....24
I.8.2. Le sable noir naturel....24
I.8.3. Le sable noir synthétique....24
I.8.4. Enrobages successifs pour augmenter l'efficacité....25
I.8.5. Intérêt du sable noir pour la dépollution....25
Références....26
PARTIE EXPÉRIMENTALE....29
Introduction....29
II.1. Réactifs utilisés....29
II.2. Appareillage....29
II.3. Verrerie....29
II.1. Préparation du matériau adsorbant : le sable....30
II.3. Techniques d'analyse utilisées :....31
II.2. Protocole expérimental d'adsorption....33
Étude de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps....37
Effet de la masse d'adsorbant....38
Étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable en fonction de la concentration initiale....39
Étude de l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable....40
Étude de l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable....41
Étude de l'adsorption du Cu^{2+} sur le sable en fonction du temps d'agitation....42
Effet de la masse de sable sur la fixation des ions cuivre Cu^{2+} par le sable....43
Étude de l'adsorption du cuivre sur le sable : effet de la concentration initiale en Cu^{2+} (cuivre provenant du sulfate de cuivre pentahydraté, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$)....44
Effet de la température sur la fixation des ions cuivre Cu^{2+} par le sable....45
Effet du pH de la solution sur l'adsorption du cuivre sur le sable....46
Modélisation d'isotherme d'adsorption....47
Allure des isothermes d'adsorption....48
Modèle de Langmuir....49
Modèle de Freundlich....50
Comparaison des modèles....51
Étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre (Cu^{2+}) sur le sable....52
Étude thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre (Cu^{2+}) sur le sable 53
Sable noir magnétique....55
Introduction....55
Le sable noir (sable magnétique naturel)....55
Principe de la synthèse....56

Matériel et réactifs....56
Méthode de synthèse — sable noir magnétique par coprécipitation....57
Preuve du caractère magnétique : attraction par une barre aimantée....59
Étude théorique : adsorption des métaux lourds sur sable enrobé de magnétite....60
Perspectives....60
CONCLUSION GÉNÉRALE....62

Introduction générale

L'eau est une ressource vitale, indispensable à la vie et à l'ensemble des activités humaines. En Algérie, sa préservation fait l'objet d'une attention croissante, à travers des stratégies nationales de gestion et de mobilisation des ressources hydriques [1]. Or la qualité des eaux est aujourd'hui de plus en plus menacée par les rejets domestiques, agricoles et surtout industriels, qui introduisent dans le milieu naturel une grande variété de substances indésirables. Parmi elles, les micropolluants occupent une place particulière : présents à de très faibles concentrations, ils peuvent néanmoins avoir des effets importants sur les écosystèmes aquatiques et sur la santé humaine, et échappent souvent aux traitements conventionnels des stations d'épuration [11, 12].

Deux grandes familles de micropolluants retiennent particulièrement l'attention. D'une part, les colorants synthétiques, largement utilisés dans les industries textile, papetière et cosmétique, sont conçus pour être stables à la lumière, à la chaleur et aux agents oxydants [16]. Cette stabilité les rend difficilement biodégradables : ils persistent dans l'eau, lui donnent une coloration anormale et réduisent la pénétration de la lumière, perturbant ainsi la vie aquatique [17]. D'autre part, les métaux lourds, rejetés notamment par la métallurgie, la galvanoplastie et les tanneries, ne se dégradent pas [22]. Ils s'accumulent dans les sédiments et le long des chaînes alimentaires, ce qui les rend toxiques même à faible dose [10]. Le cuivre en est un exemple représentatif : oligo-élément nécessaire à faible concentration, il devient nocif au-delà de certains seuils [26]. La réglementation algérienne, à travers le décret exécutif n° 06-141, fixe les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels [6].

Pour éliminer ces polluants, de nombreux procédés existent : coagulation-floculation, précipitation chimique, oxydation, échange d'ions, procédés membranaires ou encore adsorption [22]. Parmi ces techniques, l'adsorption s'impose comme l'une des plus efficaces et des plus simples à mettre en œuvre. Toutefois, les adsorbants commerciaux, comme le charbon actif, restent coûteux, ce qui limite leur utilisation à grande échelle [17]. L'intérêt se porte donc sur des matériaux naturels, abondants, disponibles localement et peu onéreux, comme la sciure de bois, la brique concassée, la bentonite ou les argiles [13, 14, 20, 23].

Le sable répond précisément à ces critères. Matériau abondant sur le littoral algérien, il est constitué majoritairement de silice [48] et peut contenir des oxydes métalliques, dont la surface est susceptible de retenir des espèces organiques et minérales. Sa disponibilité, son faible coût et sa stabilité en font un candidat intéressant pour le traitement des eaux [47, 50]. Ses performances restent toutefois modestes à l'état brut, et peuvent être nettement améliorées par un enrobage d'oxyde de fer à la surface des grains, qui augmente sa surface spécifique et sa capacité de rétention des ions métalliques, en particulier du cuivre [57, 58].

L'obtention d'un enrobage de ferrite (couleur noire du sable) n'est pas automatique. La synthèse doit respecter un certain nombre de conditions pour éviter la formation d'un sable d'une autre couleur, rouge ou brune, qui signifierait un manque de magnétisme [53, 54].

Le sable enrobé de magnétite s'est montré très efficace pour l'élimination de certains métaux lourds, comme le chrome [55, 56]. Il pourrait donc également retenir le cuivre et le bleu

de méthylène, et ouvre la voie à une dépollution directe sur site, le matériau pouvant être récupéré mécaniquement après usage.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail, dont l'objectif est d'évaluer la capacité d'un matériau naturel et local, le sable littoral de Marsa Ben M'Hidi (wilaya de Tlemcen), à éliminer en solution aqueuse deux micropolluants modèles : un polluant organique, le bleu de méthylène, colorant cationique largement utilisé, et un polluant inorganique, le cuivre (Cu^{2+}). L'étude porte sur l'influence des principaux paramètres opératoires (temps de contact, masse d'adsorbant, concentration initiale, pH et température), sur la modélisation des isothermes et de la cinétique d'adsorption, ainsi que sur la détermination des paramètres thermodynamiques du phénomène. Elle est complétée par la préparation d'un sable noir magnétique par coprécipitation de la magnétite à la surface des grains de sable.

Ce mémoire est organisé en trois parties. La première partie, bibliographique, présente la pollution hydrique et les micropolluants, puis décrit les colorants et les métaux lourds, en particulier le cuivre. Elle aborde ensuite les procédés de traitement des eaux usées, le phénomène d'adsorption et ses modèles, avant de présenter le sable et le sable noir magnétique. La deuxième partie, expérimentale, décrit les réactifs, le matériel et les méthodes d'analyse utilisés (spectrophotométrie UV-Visible et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), ainsi que la préparation du sable, puis expose et discute les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre sur le sable naturel. La troisième partie est consacrée à la synthèse du sable noir magnétique par enrobage de ferrite et à la vérification de son caractère magnétique. Une conclusion générale résume enfin les principaux résultats obtenus et ouvre sur les perspectives de ce travail.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. La pollution hydrique

I.1.1. Introduction

L'eau est une ressource indispensable à la vie et aux activités humaines. En Algérie, où cette ressource est limitée et fortement sollicitée [1], sa qualité est de plus en plus menacée par les rejets domestiques, industriels et agricoles. La connaissance de la pollution hydrique, de ses origines et de ses formes constitue donc une étape essentielle avant tout choix de procédé de traitement.

I.1.2. Définition de la pollution hydrique

La pollution hydrique, ou pollution de l'eau, désigne toute modification défavorable des caractéristiques physiques, chimiques ou biologiques de l'eau, provoquée directement ou indirectement par les activités humaines ou par des phénomènes naturels. Cette modification rend l'eau impropre à certains usages, présente des risques pour la santé humaine et perturbe l'équilibre des écosystèmes aquatiques [2, 3].

Un milieu aquatique est donc considéré comme pollué lorsque sa composition s'écarte de son état naturel au point de compromettre ses usages ou son équilibre écologique. En Algérie, la loi relative à l'eau impose que les milieux hydriques et les écosystèmes aquatiques soient protégés contre toute forme de pollution susceptible d'altérer la qualité des eaux [4].

I.1.3. Origines de la pollution hydrique

Selon leur origine, on distingue plusieurs sources de pollution des eaux :

I.1.3.1. Pollution naturelle

Certaines substances atteignent les eaux sans intervention humaine : érosion des sols, lessivage de roches riches en certains éléments (fer, manganèse, fluor…), décomposition de la matière organique naturelle. Cette pollution reste généralement limitée et localisée [3].

I.1.3.2. Pollution domestique et urbaine

Elle provient des eaux usées ménagères (cuisines, sanitaires, lessives) et des eaux de ruissellement urbaines. Elle est riche en matière organique, en azote, en phosphore, en détergents et en micro-organismes. En Algérie, certains cours d'eau reçoivent ainsi des eaux usées fortement chargées, dont la pollution organique provient des eaux domestiques et des industries agroalimentaires [5].

I.1.3.3. Pollution industrielle

Les rejets industriels sont très variés selon le type d'activité : matières organiques (agroalimentaire, papeterie), colorants (textile), hydrocarbures (pétrochimie), métaux lourds (métallurgie, galvanoplastie, tanneries), acides et bases. Rejetés sans traitement adéquat, ils constituent l'une des principales sources de micropolluants toxiques. En Algérie, le décret exécutif n° 06-141 fixe les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels [6].

I.1.3.4. Pollution agricole

L'usage d'engrais (nitrates, phosphates) et de produits phytosanitaires (pesticides, herbicides, fongicides) entraîne, par ruissellement et infiltration, la contamination des eaux de surface et des nappes souterraines. La qualité des eaux souterraines a ainsi fait l'objet d'évaluations dans plusieurs régions semi-arides d'Algérie [7].

I.1.3.5. Pollution accidentelle

Elle résulte d'événements ponctuels et imprévus : déversements de produits chimiques, fuites de réservoirs ou de canalisations, naufrages de navires. Souvent brutale, elle peut avoir des effets graves et rapides sur les écosystèmes [2].

I.1.4. Paramètres d'évaluation de la pollution

Le degré de pollution d'une eau est évalué par la mesure de plusieurs paramètres, comparés à des normes de référence [3] :

- **paramètres physiques** : température, turbidité, conductivité électrique, matières en suspension (MES) ;
- **paramètres chimiques** : pH, oxygène dissous, demande biochimique en oxygène (DBO_5), demande chimique en oxygène (DCO), nutriments (nitrates, nitrites, phosphates), métaux lourds ;
- **paramètres biologiques** : dénombrement des micro-organismes indicateurs de la qualité microbiologique de l'eau.

I.1.5. Conséquences de la pollution hydrique

Les conséquences de la pollution hydrique touchent à la fois la santé humaine, l'environnement et l'économie [2, 3] :

- **sur la santé** : maladies à transmission hydrique, intoxications aiguës ou chroniques par les métaux lourds et certains composés organiques ;
- **sur l'environnement** : diminution de l'oxygène dissous, eutrophisation des lacs et des retenues, mortalité de la faune aquatique, accumulation des polluants dans les sédiments et le long des chaînes alimentaires ;
- **sur l'économie** : augmentation du coût de traitement de l'eau potable, pertes pour l'agriculture, la pêche et le tourisme.

I.1.6. Types de pollution selon la nature du polluant

Selon la nature des polluants, la pollution hydrique est classée en trois grandes catégories : physique, biologique et chimique [8]. La réglementation algérienne retient d'ailleurs des critères physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques pour établir le degré de pollution des eaux superficielles [9].

I.1.6.1. Pollution physique

Elle modifie les propriétés physiques de l'eau sans nécessairement en changer la composition chimique [8] :

- **la pollution mécanique**, due aux matières en suspension (sables, argiles, débris), qui rendent l'eau trouble et réduisent la pénétration de la lumière ;
- **la pollution thermique**, liée aux rejets d'eaux chaudes, qui diminuent la teneur en oxygène dissous ;
- **la pollution radioactive**, due à la présence de radioéléments d'origine naturelle ou industrielle.

I.1.6.2. Pollution biologique

Elle est due à la présence de micro-organismes (bactéries, virus, parasites), apportés principalement par les eaux usées domestiques et les rejets d'élevage. Certains sont pathogènes et responsables de maladies à transmission hydrique [3].

I.1.6.3. Pollution chimique

C'est la forme de pollution qui concerne directement ce travail. Elle est due à la présence dans l'eau de substances chimiques indésirables, qui peuvent être de nature organique ou inorganique.

I.1.6.3.1. Pollution organique (colorants)

La pollution organique est due aux composés à base de carbone rejetés dans l'eau : colorants synthétiques, hydrocarbures, pesticides, détergents, phénols… Parmi eux, les colorants, largement utilisés dans les industries textile, papetière et cosmétique, occupent une place importante. Conçus pour être stables à la lumière, à la chaleur et aux agents oxydants, ils sont difficilement biodégradables et persistent dans le milieu aquatique, où ils colorent l'eau et réduisent la pénétration de la lumière.

I.1.6.3.2. Pollution inorganique (métaux lourds)

La pollution inorganique, ou minérale, est due aux substances minérales dissoutes, en particulier aux métaux lourds (cuivre, plomb, cadmium, zinc, chrome, mercure…), mais aussi aux nitrates, aux phosphates et aux sels. Contrairement aux polluants organiques, les métaux lourds ne se dégradent pas : ils peuvent s'accumuler dans les sédiments et dans les organismes vivants. Dans certains bassins versants algériens, une part des métaux présents dans les sédiments fluviaux a été attribuée aux activités humaines [10].

I.2. Les micropolluants

I.2.1. Introduction

Parmi les substances responsables de la pollution chimique des eaux, les micropolluants occupent une place particulière. Présents à de très faibles concentrations, ils peuvent pourtant avoir des effets importants sur les organismes vivants et échappent souvent aux traitements classiques des eaux usées [11, 12].

I.2.2. Définition des micropolluants

Les micropolluants sont des substances chimiques, organiques ou minérales, présentes dans les eaux à de très faibles concentrations, généralement de l'ordre du microgramme par litre (µg/L) voire du nanogramme par litre (ng/L). Malgré ces faibles teneurs, ils peuvent être

toxiques pour les organismes aquatiques et pour l'homme, en raison de leur persistance et de leur capacité à s'accumuler dans les êtres vivants [11].

I.2.3. Origines des micropolluants

Les micropolluants proviennent de sources très diverses [12] :

- **industrielles** : rejets de l'industrie chimique, textile, métallurgique, pétrochimique, des tanneries et du traitement de surface ;
- **agricoles** : pesticides, engrais et produits vétérinaires entraînés par le ruissellement et l'infiltration ;
- **domestiques et urbaines** : détergents, cosmétiques, résidus de médicaments, eaux de ruissellement urbaines ;
- **stations d'épuration** : de nombreux micropolluants ne sont que partiellement éliminés par les traitements conventionnels et se retrouvent ainsi dans les eaux rejetées dans le milieu naturel [12].

I.2.4. Caractéristiques des micropolluants

Les micropolluants se distinguent des polluants classiques par plusieurs propriétés [11] :

- **la toxicité à faible dose** : des effets peuvent apparaître même à des concentrations très faibles ;
- **la persistance** : beaucoup de ces substances se dégradent lentement ou pas du tout dans l'environnement ;
- **la bioaccumulation** : ils peuvent s'accumuler dans les tissus des organismes vivants et se concentrer le long des chaînes alimentaires ;
- **la diversité** : ils regroupent des milliers de substances aux propriétés chimiques très différentes, ce qui complique leur détection et leur élimination.

I.2.5. Groupes de micropolluants

On distingue généralement trois grands groupes de micropolluants selon leur nature chimique [8] :

I.2.5.1. Micropolluants organiques

Ce sont des composés contenant du carbone, souvent d'origine synthétique. Ce groupe comprend notamment les colorants synthétiques, les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polluants organiques persistants (POP), les phénols, les détergents et les résidus de médicaments. Les colorants, comme le bleu de méthylène, sont stables et difficilement biodégradables, ce qui explique leur persistance dans les eaux [13].

I.2.5.2. Micropolluants minéraux

Ils sont représentés essentiellement par les éléments traces métalliques (ETM), appelés couramment métaux lourds : cadmium (Cd), plomb (Pb), chrome (Cr), mercure (Hg), arsenic (As), cuivre (Cu), zinc (Zn) et nickel (Ni). Ces éléments sont présents naturellement dans les roches et les sols, mais leurs teneurs dans les eaux et les sédiments augmentent sous l'effet des activités humaines [10]. Contrairement aux composés organiques, ils ne se dégradent pas.

I.2.5.3. Micropolluants organométalliques

Ce sont des molécules mixtes dans lesquelles un atome métallique est lié à un groupement organique, comme le méthylmercure ou les composés organostanniques (tributylétain). Ils associent la toxicité du métal aux propriétés des composés organiques, notamment leur aptitude à traverser les membranes biologiques [2].

I.2.6. Effets des micropolluants

Les effets des micropolluants dépendent de leur nature, de leur concentration et de la durée d'exposition [2, 11] :

- **sur l'environnement** : toxicité pour les algues, les invertébrés et les poissons, perturbation de la reproduction, accumulation dans les sédiments et le long des chaînes alimentaires ;
- **sur la santé humaine** : intoxications, atteintes du foie, des reins et du système nerveux, effets cancérigènes de certaines substances ou perturbation du système hormonal.

I.2.7. Élimination des micropolluants

Les stations d'épuration conventionnelles, conçues principalement pour éliminer la matière organique et les nutriments, ne retiennent qu'une partie des micropolluants [12]. Des traitements complémentaires sont donc nécessaires, comme l'oxydation avancée, la filtration membranaire ou l'adsorption. En Algérie, le décret exécutif n° 06-141 fixe d'ailleurs des valeurs limites pour plusieurs métaux dans les rejets industriels [6].

Parmi ces procédés, l'adsorption est particulièrement intéressante en raison de sa simplicité, de son efficacité et de son faible coût. De nombreux travaux algériens ont ainsi montré l'intérêt de matériaux naturels et peu coûteux : sciure de cèdre et brique concassée pour le bleu de méthylène [13], ou bentonite algérienne pour la rétention de plusieurs métaux lourds, dont le cuivre [14, 15].

I.3. Les colorants

I.3.1. Introduction

Les colorants constituent l'une des principales familles de micropolluants organiques. Utilisés en grandes quantités par de nombreuses industries, ils sont rejetés dans les eaux où ils restent visibles même à très faible concentration et se dégradent difficilement [16, 17].

I.3.2. Définition des colorants

Un colorant est une substance chimique colorée, capable de se fixer de manière durable sur un support (fibre textile, papier, cuir, plastique…) et de lui communiquer sa couleur. La couleur d'une molécule résulte de l'absorption d'une partie du rayonnement visible, entre 400 et 800 nm environ ; l'œil perçoit alors la couleur complémentaire de celle qui est absorbée [16].

Cette absorption est due à la présence dans la molécule de groupements appelés **chromophores**, généralement des systèmes d'électrons π conjugués, tels que les groupements azo (–N=N–), carbonyle (C=O), nitro ($–NO_2$) ou éthylénique (C=C). D'autres groupements, appelés **auxochromes**, comme les groupements amine ($–NH_2$, $–NR_2$) ou hydroxyle (–OH), intensifient la couleur et favorisent la fixation du colorant sur son support [16].

I.3.3. Origine des colorants

Les colorants peuvent être d'origine naturelle ou synthétique [16] :

- **les colorants naturels**, utilisés depuis l'Antiquité, sont extraits de végétaux (indigo, garance, henné) ou d'animaux (carmin extrait de la cochenille). Leur production est limitée et leur tenue souvent médiocre ;
- **les colorants synthétiques**, apparus au XIX^{e} siècle avec la découverte de la mauvéine par W.H. Perkin en 1856, sont obtenus par synthèse chimique. Plus stables, moins coûteux et disponibles dans une très large gamme de teintes, ils ont presque entièrement remplacé les colorants naturels.

I.3.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou selon leur mode d'application [16, 17].

I.3.4.1. Classification chimique

Elle repose sur la nature du groupement chromophore :

- **les colorants azoïques**, qui contiennent un ou plusieurs groupements azo (–N=N–) ; ils forment la famille la plus importante en nombre et en production ;
- **les colorants anthraquinoniques**, dérivés de l'anthraquinone, appréciés pour leur bonne stabilité à la lumière ;
- **les colorants indigoïdes**, dont le représentant le plus connu est l'indigo ;
- **les colorants triphénylméthanes et xanthènes**, qui donnent des teintes vives (vert malachite, fluorescéine…) ;
- **les colorants phtalocyanines**, de teinte bleue ou verte, très stables ;
- **les colorants thiaziniques**, dérivés de la phénothiazine, auxquels appartient le bleu de méthylène.

I.3.4.2. Classification tinctoriale

Elle repose sur le mode de fixation du colorant sur le support et sur sa charge en solution :

- **les colorants acides (anioniques)**, porteurs de groupements sulfonate, utilisés pour la laine, la soie et le polyamide ;
- **les colorants basiques (cationiques)**, porteurs d'une charge positive, qui se fixent sur les supports chargés négativement ; le bleu de méthylène en fait partie ;
- **les colorants directs**, qui se fixent directement sur les fibres cellulosiques comme le coton ;
- **les colorants réactifs**, qui forment une liaison covalente avec la fibre ;
- **les colorants dispersés**, peu solubles dans l'eau, utilisés pour les fibres synthétiques ;
- **les colorants de cuve et à mordant**, qui nécessitent une étape de réduction ou l'utilisation d'un sel métallique pour se fixer.

I.3.5. Domaines d'application

Les colorants sont utilisés dans de très nombreux secteurs : l'industrie textile, qui en est le principal consommateur, mais aussi les industries du papier, du cuir, des plastiques, des encres, des cosmétiques, de l'agroalimentaire et de la pharmacie. Une partie importante des colorants utilisés n'est pas fixée sur le support et se retrouve dans les eaux de rejet [17].

I.3.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

Les rejets de colorants posent plusieurs problèmes [17] :

- **sur l'environnement** : même à faible concentration, les colorants colorent fortement l'eau, réduisent la pénétration de la lumière et perturbent la photosynthèse des végétaux aquatiques. Leur grande stabilité les rend difficilement biodégradables ;
- **sur la santé** : certains colorants sont toxiques ou allergisants, et certains colorants azoïques peuvent se décomposer en amines aromatiques reconnues comme cancérigènes.

I.3.7. Procédés d'élimination des colorants

Plusieurs procédés sont utilisés pour traiter les eaux chargées en colorants : la coagulation-floculation, l'oxydation chimique ou avancée, la filtration membranaire, les traitements biologiques et l'adsorption [17]. Les traitements biologiques classiques sont souvent peu efficaces, en raison de la faible biodégradabilité de nombreux colorants.

L'adsorption s'est imposée comme l'une des techniques les plus efficaces et les plus simples. Pour réduire son coût, de nombreux adsorbants naturels ou issus de déchets ont été proposés [17]. En Algérie, plusieurs travaux ont porté sur l'élimination de colorants par des matériaux locaux : bentonite et kaolin pour des colorants acides [18], montmorillonite modifiée [19], palygorskite [20], sciure de cèdre et brique concassée [13] ou son de blé [21] pour le bleu de méthylène.

I.3.8. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est un colorant cationique (basique) de la famille des phénothiazines. Sa formule brute est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et sa masse

molaire est d'environ 319,85 g/mol. Soluble dans l'eau, il donne une solution bleue qui présente un maximum d'absorption dans le visible vers 664–665 nm, ce qui permet de le doser facilement par spectrophotométrie UV-Visible.

Il est utilisé comme colorant dans l'industrie, en biologie pour la coloration des cellules et en médecine. En raison de sa structure bien connue, de sa stabilité et de la facilité de son dosage, il est très souvent choisi comme molécule modèle pour évaluer les performances des adsorbants [13, 20, 21]. C'est pour ces raisons qu'il a été retenu comme polluant organique modèle dans ce travail.

I.4. Les métaux lourds

I.4.1. Introduction

Les métaux lourds constituent le principal groupe de micropolluants minéraux. Contrairement aux polluants organiques, ils ne sont pas biodégradables et persistent dans l'environnement, ce qui en fait des contaminants particulièrement préoccupants pour les eaux et les êtres vivants [22].

I.4.2. Définition des métaux lourds

On désigne généralement par métaux lourds les éléments métalliques dont la masse volumique est élevée, supérieure à 5 g/cm^3, et qui peuvent être toxiques à faible concentration [22]. Dans la littérature scientifique, on emploie de plus en plus le terme d'**éléments traces métalliques (ETM)**, car ces éléments sont naturellement présents à l'état de traces dans l'environnement, et parce que certains d'entre eux, comme l'arsenic, ne sont pas à proprement parler des métaux [2].

On distingue deux catégories :

- **les métaux essentiels** (oligo-éléments), comme le cuivre, le zinc, le fer ou le manganèse, indispensables en petites quantités au fonctionnement des organismes vivants, mais toxiques au-delà d'un certain seuil ;
- **les métaux non essentiels**, comme le plomb, le cadmium ou le mercure, qui n'ont aucun rôle biologique connu et sont toxiques même à très faible dose.

I.4.3. Origines des métaux lourds

Les métaux lourds présents dans les eaux ont deux origines [22] :

- **une origine naturelle** : altération et érosion des roches et des sols, activité volcanique, lessivage des gisements minéraux ;
- **une origine anthropique** : industries minières et métallurgiques, galvanoplastie et traitement de surface, fabrication de batteries, tanneries, industrie électrique et électronique, engrais et pesticides, rejets urbains. Ces apports d'origine humaine sont souvent plus importants et plus réactifs que les apports naturels ; une part des métaux présents dans les sédiments fluviaux a ainsi été attribuée aux activités humaines [10].

I.4.4. Comportement des métaux lourds dans l'eau

Dans l'eau, un métal peut se trouver sous différentes formes chimiques (spéciation) : ion libre hydraté, complexe avec des ligands minéraux ou organiques, précipité (hydroxyde, carbonate, sulfure) ou fixé sur les particules en suspension et les sédiments. La répartition entre ces formes dépend principalement du pH, du potentiel d'oxydoréduction et de la présence de ligands [3]. En milieu acide, les métaux sont surtout présents sous forme d'ions libres, mobiles et biodisponibles ; lorsque le pH augmente, ils tendent à précipiter ou à s'adsorber sur les surfaces solides.

I.4.5. Toxicité et effets des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds est liée à leur persistance et à leur capacité à s'accumuler dans les organismes vivants (**bioaccumulation**), puis à se concentrer le long des chaînes alimentaires (**bioamplification**) [22] :

- **sur l'environnement** : toxicité pour les algues, les invertébrés et les poissons, perturbation de la croissance et de la reproduction, accumulation dans les sédiments ;
- **sur la santé humaine** : atteintes du système nerveux (plomb, mercure), des reins (cadmium), du foie, ainsi que des effets cancérigènes pour certains éléments (chrome hexavalent, cadmium, arsenic).

I.4.6. Réglementation

En raison de leur toxicité, les teneurs en métaux lourds sont réglementées. En Algérie, le décret exécutif n° 06-141 fixe les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, notamment pour plusieurs métaux [6], tandis que le décret exécutif n° 11-125 fixe les valeurs limites de qualité de l'eau de consommation humaine, parmi lesquelles figurent plusieurs métaux dont le cuivre [25]. À l'échelle internationale, l'Organisation mondiale de la santé propose des valeurs guides pour l'eau de boisson [26].

I.4.7. Procédés d'élimination des métaux lourds

Plusieurs procédés permettent d'éliminer les métaux lourds des eaux usées : la précipitation chimique, l'échange d'ions, la filtration membranaire, les procédés électrochimiques et l'adsorption [22]. L'adsorption se distingue par sa simplicité, son efficacité à faible concentration et la possibilité d'utiliser des matériaux naturels peu coûteux. En Algérie, de nombreux travaux ont ainsi porté sur l'adsorption des métaux lourds par des matériaux locaux, notamment la bentonite [14, 15, 24] et le kaolin, étudié pour la rétention du cuivre et du plomb [23].

I.4.8. Le cuivre

I.4.8.1. Généralités et propriétés

Le cuivre (Cu) est un métal de transition de numéro atomique 29, appartenant au groupe 11 du tableau périodique. Sa configuration électronique est [Ar] $3d^{10}$ $4s^{1}$. C'est un métal rouge-orangé, ductile et malléable, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, ce qui explique son large usage industriel. Il existe principalement sous deux états d'oxydation : cuivreux (Cu^{+})

et cuivrique (Cu^{2+}), ce dernier étant le plus stable et le plus répandu en solution aqueuse [27, 28]. Ses principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principales propriétés physico-chimiques du cuivre [27, 28]

Propriété	Valeur
Symbole	Cu
Numéro atomique (Z)	29
Masse atomique	63,546 g/mol
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10}$ $4s^{1}$
Aspect	Métal rouge-orangé à éclat métallique
État physique à 25 °C	Solide
Domaines d'état	Solide jusqu'à 1084,62 °C ; liquide entre 1084,62 et 2562 °C ; gazeux au-delà de 2562 °C
Masse volumique (20 °C)	8,96 g/cm^3
Point de fusion	1084,62 °C
Point d'ébullition	2562 °C
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
États d'oxydation courants	+1 et +2
Solubilité	Insoluble dans l'eau ; soluble dans les acides oxydants (acide nitrique, acide sulfurique concentré à chaud)

I.4.8.2. Existence du cuivre dans la nature

Le cuivre fait partie des rares métaux que l'on peut trouver dans la nature à l'état natif, c'est-à-dire sous forme de métal pur. Il est cependant surtout présent sous forme de minéraux [28] :

- **les sulfures**, qui constituent les principaux minerais exploités : chalcopyrite ($CuFeS_2$), chalcocite (Cu_2S), bornite (Cu_5FeS_4) ;
- **les oxydes** : cuprite (Cu_2O) et ténorite (CuO) ;
- **les carbonates basiques** : malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$), de couleur verte, et azurite ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$), de couleur bleue.

I.4.8.3. Sources du cuivre dans l'environnement

Outre l'altération naturelle des roches et des minerais, les principales sources de cuivre dans l'environnement sont anthropiques : industries minières et métallurgiques, industrie électrique et électronique, galvanoplastie, agriculture (fongicides à base de sulfate de cuivre) et corrosion des canalisations en cuivre [22].

I.4.8.4. Le sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)

Le sulfate de cuivre pentahydraté, appelé aussi vitriol bleu, est le composé du cuivre le plus courant. Il se présente sous forme de cristaux ou de poudre de couleur bleue, très soluble dans l'eau, où il libère des ions Cu^{2+} [29]. Sa couleur bleue est due aux molécules d'eau

coordonnées à l'ion cuivre(II) : par chauffage, il perd progressivement son eau de cristallisation et devient blanc à l'état anhydre [29] :

$$\mathbf{CuSO_4 \cdot 5H_2O\ (bleu)\ \rightarrow\ CuSO_4\ (blanc)\ +\ 5\ H_2O}$$

Il est utilisé comme fongicide en agriculture (bouillie bordelaise), en électrodéposition, pour la préservation du bois et dans l'industrie textile [29]. Dans ce travail, il a servi à préparer les solutions de cuivre Cu^{2+}. Ses principales caractéristiques sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Principales caractéristiques du sulfate de cuivre pentahydraté [29]

Propriété	Valeur
Formule	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Masse molaire	249,68 g/mol
Aspect	Cristaux ou poudre de couleur bleue
Masse volumique	2,286 g/cm^3
Solubilité dans l'eau	Très soluble (environ 316 g/L à 0 °C)
Comportement à la chaleur	Perd son eau de cristallisation : monohydrate vers 110 °C, sel anhydre blanc vers 250 °C

I.4.8.5. Le cuivre en solution aqueuse

En milieu acide, le cuivre se trouve essentiellement sous forme d'ion hydraté $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, de couleur bleu pâle. Lorsque le pH augmente, au voisinage de la neutralité et au-delà, il précipite sous forme d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$. En présence d'ammoniac, il forme le complexe tétraammine cuivre(II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, d'un bleu intense [28].

I.4.8.6. Effets du cuivre sur la santé et l'environnement

Le cuivre est un oligo-élément essentiel, nécessaire au fonctionnement de nombreuses enzymes. À forte dose, il devient toxique : son ingestion peut provoquer des troubles gastro-intestinaux, et une exposition prolongée peut entraîner des atteintes du foie et des reins. Dans les milieux aquatiques, il est particulièrement toxique pour les algues, les invertébrés et les poissons [22]. L'Organisation mondiale de la santé a fixé une valeur guide de 2 mg/L pour le cuivre dans l'eau de boisson [26].

I.4.8.7. Détection et analyse du cuivre

Plusieurs méthodes permettent de doser le cuivre dans les eaux [3, 30] :

- **la spectrométrie d'absorption atomique (SAA)** : en flamme pour les concentrations courantes, ou en four graphite pour les traces. C'est l'une des méthodes les plus utilisées pour le dosage des métaux ;
- **la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP-OES)** : elle permet de doser simultanément plusieurs métaux ;
- **la spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS)** : très sensible, elle permet de mesurer le cuivre à l'état d'ultra-traces et de distinguer ses isotopes ;
- **la chromatographie ionique** : elle sépare les cations métalliques présents en solution avant leur détection ;

- **les méthodes colorimétriques (spectrophotométrie UV-Visible)** : le cuivre est transformé en un complexe coloré dont l'absorbance est proportionnelle à la concentration, selon la loi de Beer-Lambert. Les réactifs les plus courants sont l'ammoniac (complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ bleu intense), le diéthyldithiocarbamate de sodium ou la bathocuproïne. C'est la méthode au complexe ammoniacal qui a été utilisée dans ce travail, en raison de sa simplicité et de son faible coût.

I.4.8.8. Dégradation et persistance

Contrairement aux polluants organiques, le cuivre est un élément chimique : il ne peut être ni dégradé ni détruit, ni par voie biologique ni par voie chimique. Il peut seulement changer de forme (ion libre, complexe, précipité, forme adsorbée) selon les conditions du milieu [22]. Une fois rejeté dans l'eau, il tend à se fixer sur les particules en suspension et à s'accumuler dans les sédiments, qui constituent un réservoir de pollution à long terme [10]. Une diminution du pH ou un changement des conditions d'oxydoréduction peut ensuite le remobiliser vers la phase aqueuse [3]. Cette persistance, associée à sa capacité de bioaccumulation, justifie la nécessité de l'éliminer des eaux avant leur rejet.

I.4.8.9. Choix du cuivre dans ce travail

Le cuivre a été retenu comme polluant inorganique modèle dans ce travail pour plusieurs raisons : il est très utilisé dans l'industrie et fréquemment présent dans les effluents, il devient toxique au-delà de certains seuils, il se présente en solution sous forme d'ions Cu^{2+} représentatifs des métaux lourds divalents, et il peut être dosé facilement par spectrophotométrie UV-Visible. Son élimination par adsorption sur un matériau naturel constitue l'un des deux objectifs de la présente étude.

I.5. Le traitement des eaux usées

I.5.1. Introduction

Avant d'être rejetées dans le milieu naturel ou réutilisées, les eaux usées doivent être traitées afin de réduire leur charge polluante. Ce traitement, réalisé dans les stations d'épuration, associe plusieurs étapes successives, physiques, chimiques et biologiques [31].

I.5.2. Définition des eaux usées

Les eaux usées sont des eaux dont la qualité a été dégradée par les activités humaines, domestiques, industrielles ou agricoles, et qui sont susceptibles de polluer le milieu dans lequel elles sont rejetées. Elles contiennent des matières en suspension, des matières organiques, des nutriments, des micro-organismes et, selon leur origine, des micropolluants comme les colorants ou les métaux lourds [31].

I.5.3. Types d'eaux usées

Selon leur origine, on distingue [31] :

- **les eaux usées domestiques**, issues des habitations (eaux de cuisine, de lessive, de toilette et eaux vannes), riches en matière organique, en azote, en phosphore et en détergents ;
- **les eaux usées industrielles**, dont la composition varie fortement selon l'activité ; elles peuvent contenir des produits chimiques toxiques, des colorants, des hydrocarbures ou des métaux lourds ;
- **les eaux pluviales et de ruissellement**, qui entraînent les polluants déposés sur les surfaces urbaines (hydrocarbures, particules, métaux) ;
- **les eaux agricoles**, chargées en engrais et en produits phytosanitaires.

I.5.4. Objectifs du traitement

Le traitement des eaux usées vise à protéger le milieu récepteur et la santé publique, en ramenant la qualité des rejets en dessous des valeurs limites réglementaires. En Algérie, ces valeurs limites sont fixées par le décret exécutif n° 06-141 pour les effluents liquides industriels [6]. Le traitement permet également la réutilisation des eaux usées épurées, notamment pour l'irrigation, dont les modalités sont fixées par le décret exécutif n° 07-149 [33]. Cette réutilisation représente une ressource en eau non conventionnelle de plus en plus importante en Algérie [32].

I.5.5. Les étapes du traitement des eaux usées

Une station d'épuration classique comporte plusieurs étapes successives, de plus en plus poussées [31] :

I.5.5.1. Prétraitement

Il a pour but d'éliminer les éléments grossiers susceptibles de gêner les traitements ultérieurs ou d'endommager les équipements. Il comprend le **dégrillage** (retenue des déchets

volumineux par des grilles), le **dessablage** (dépôt des sables et graviers) et le **dégraissage-déshuilage** (élimination des huiles et graisses par flottation).

I.5.5.2. Traitement primaire

Il consiste à éliminer une partie des matières en suspension par **décantation** dans des bassins où les particules se déposent sous l'effet de la gravité. Cette décantation peut être améliorée par une **coagulation-floculation**, qui consiste à ajouter des réactifs chimiques (sels de fer ou d'aluminium) pour regrouper les fines particules en flocs plus faciles à décanter.

I.5.5.3. Traitement secondaire

C'est un traitement **biologique** qui élimine la matière organique dissoute grâce à l'action de micro-organismes, principalement des bactéries, qui la dégradent en présence d'oxygène. Les procédés les plus utilisés sont les **boues activées**, les **lits bactériens** et le **lagunage**. Le traitement secondaire est suivi d'une décantation secondaire (clarification) qui sépare l'eau traitée des boues.

I.5.5.4. Traitement tertiaire

Il permet d'améliorer la qualité de l'eau épurée lorsque le milieu récepteur ou la réutilisation l'exigent. Il comprend l'élimination de l'**azote** et du **phosphore**, responsables de l'eutrophisation, ainsi que la **désinfection**, réalisée par chloration, par rayonnement ultraviolet ou par ozonation.

I.5.5.5. Traitements avancés

Les traitements conventionnels ne sont pas conçus pour éliminer les micropolluants, qui ne sont que partiellement retenus dans les stations d'épuration [12]. Des traitements complémentaires, dits avancés, peuvent alors être mis en œuvre : l'**adsorption** (sur charbon actif ou sur des adsorbants moins coûteux), les **procédés d'oxydation avancée**, l'**ozonation** et la **filtration membranaire** (nanofiltration, osmose inverse) [12]. Pour les métaux lourds, on utilise également la précipitation chimique, l'échange d'ions et les procédés électrochimiques [22].

I.5.5.6. Traitement des boues

Les différentes étapes du traitement produisent des boues, qui concentrent une grande partie de la pollution retenue. Elles subissent à leur tour un traitement (épaississement, stabilisation, déshydratation) avant d'être valorisées, par exemple en agriculture, ou éliminées [31].

I.5.6. Place de l'adsorption dans le traitement des eaux

Parmi les traitements avancés, l'adsorption se distingue par sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité même à faible concentration et la possibilité d'utiliser des matériaux naturels et peu coûteux [17, 22]. Elle convient aussi bien aux polluants organiques, comme les colorants, qu'aux polluants minéraux, comme les métaux lourds. C'est ce procédé qui a été retenu dans ce travail pour l'élimination du bleu de méthylène et du cuivre ; ses principes font l'objet de la partie suivante.

I.6. L'adsorption

I.6.1. Introduction

L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés pour éliminer les micropolluants des eaux, qu'ils soient organiques, comme les colorants, ou minéraux, comme les métaux lourds. Sa simplicité, son efficacité à faible concentration et la possibilité d'utiliser des matériaux naturels peu coûteux expliquent son succès [17, 22].

I.6.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules ou des ions présents dans un fluide (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide. Le solide sur lequel se produit la fixation est appelé **adsorbant**, et la substance qui se fixe est appelée **adsorbat**. Le phénomène inverse, par lequel l'adsorbat quitte la surface pour retourner dans le fluide, est la **désorption** [34].

Il ne faut pas confondre l'adsorption, qui est un phénomène de surface, avec l'absorption, dans laquelle la substance pénètre dans tout le volume du solide ou du liquide. Le terme de **sorption** est utilisé lorsque les deux phénomènes interviennent ensemble [34]. Le principe de l'adsorption est illustré par la figure I.1.

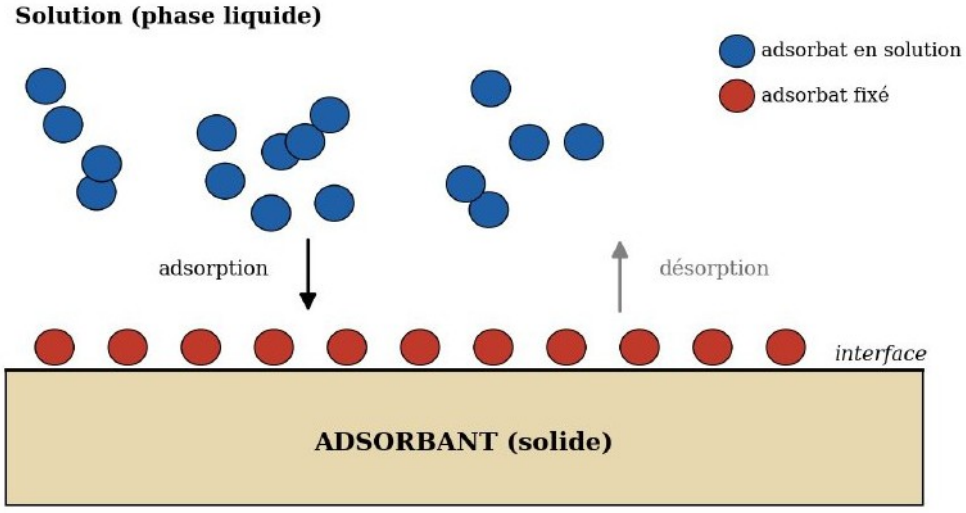


Figure I.1 : Schéma du phénomène d'adsorption à l'interface solide/solution

I.6.3. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions entre l'adsorbat et la surface, on distingue deux types d'adsorption [34] :

I.6.3.1. Adsorption physique (physisorption)

Elle est due à des forces d'attraction faibles, de type Van der Waals ou électrostatiques, entre l'adsorbat et la surface. Elle ne modifie pas la nature chimique de l'adsorbat, elle est rapide et généralement réversible, et elle peut conduire à la formation de plusieurs couches successives de molécules adsorbées.

I.6.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Elle résulte de la formation de véritables liaisons chimiques (covalentes ou ioniques) entre l'adsorbat et des sites précis de la surface. Plus énergétique, elle est spécifique, souvent peu réversible, et limitée à une seule couche d'adsorbat. Les principales différences entre les deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [34]

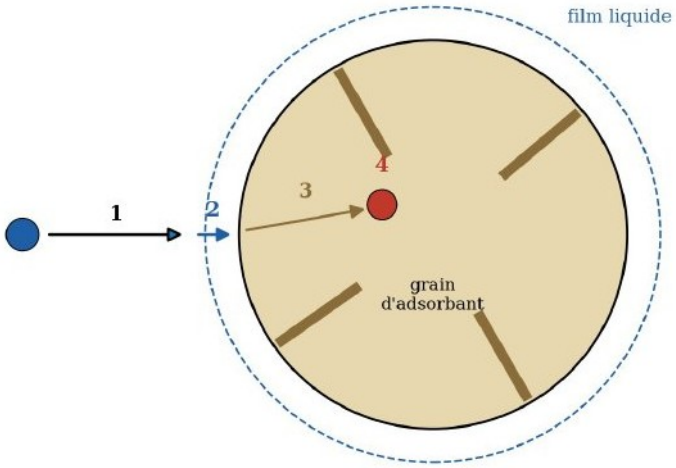
Critère	Physisorption	Chimisorption
Nature des forces	Forces faibles de Van der Waals et électrostatiques	Liaisons chimiques (covalentes ou ioniques)
Chaleur d'adsorption	Faible (généralement < 40 kJ/mol)	Élevée (généralement > 40 kJ/mol)
Réversibilité	Réversible	Souvent irréversible
Nombre de couches	Une ou plusieurs couches	Une seule couche (monocouche)
Spécificité	Peu spécifique	Spécifique à certains sites
Vitesse	Rapide	Plus lente (énergie d'activation)
Effet sur l'adsorbat	Pas de modification chimique	Modification chimique possible

I.6.4. Mécanisme de l'adsorption

Lorsqu'un adsorbant poreux est mis en contact avec une solution, le transfert de l'adsorbat vers les sites actifs se déroule en plusieurs étapes successives (figure I.2) [35] :

- **étape 1** : transfert de l'adsorbat du sein de la solution vers le voisinage de la particule d'adsorbant ;
- **étape 2** : diffusion à travers la couche limite de liquide qui entoure la particule (diffusion externe ou diffusion dans le film) ;
- **étape 3** : diffusion à l'intérieur des pores de la particule (diffusion interne ou intraparticulaire) ;
- **étape 4** : fixation de l'adsorbat sur un site actif de la surface, qui constitue l'adsorption proprement dite.

L'étape la plus lente, appelée étape limitante, contrôle la vitesse globale du processus. La fixation elle-même (étape 4) est généralement très rapide ; la vitesse est donc le plus souvent contrôlée par la diffusion externe ou interne.



1 : transfert de l'adsorbat de la solution vers le voisinage du grain
2 : diffusion à travers le film liquide (diffusion externe)
3 : diffusion dans les pores du grain (diffusion interne)
4 : fixation sur un site actif (adsorption proprement dite)

Figure I.2 : Étapes du mécanisme d'adsorption sur un grain d'adsorbant poreux

I.6.5. Facteurs influençant l'adsorption

L'efficacité de l'adsorption dépend de plusieurs facteurs, dont l'influence est étudiée expérimentalement [13, 23] :

- **la nature de l'adsorbant** : surface spécifique, porosité, composition chimique et charge de surface ;
- **la nature de l'adsorbat** : taille, charge, solubilité et affinité pour la surface ;
- **le pH de la solution**, qui modifie à la fois la charge de la surface de l'adsorbant et la forme chimique de l'adsorbat ;
- **la température**, qui favorise ou défavorise l'adsorption selon que le processus est endothermique ou exothermique ;
- **le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat et la masse d'adsorbant**.

I.6.6. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption représente, à température constante, la quantité d'adsorbat fixée par unité de masse d'adsorbant (q_e, en mg/g) en fonction de la concentration de l'adsorbat restant en solution à l'équilibre (C_e, en mg/L), ou de sa pression relative (P/P_0) dans le cas d'un gaz. Sa forme renseigne sur le mode de fixation de l'adsorbat et sur l'affinité de la surface pour celui-ci.

I.6.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Brunauer, Deming, Deming et Teller ont classé les isothermes d'adsorption des gaz en **cinq types**, notés de I à V (classification BDDT), représentés sur la figure I.3 [36] :

- **type I** : augmentation rapide puis palier ; il correspond à une adsorption en monocouche ou au remplissage de micropores ;

- **type II** : formation d'une monocouche, puis de multicouches sur un solide non poreux ou macroporeux ;
- **type III** : adsorption faible au départ, qui augmente ensuite ; les interactions entre molécules adsorbées sont plus fortes que les interactions avec la surface ;
- **type IV** : comparable au type II, avec un palier dû à la condensation capillaire dans les mésopores ;
- **type V** : comparable au type III, avec condensation capillaire dans les pores.

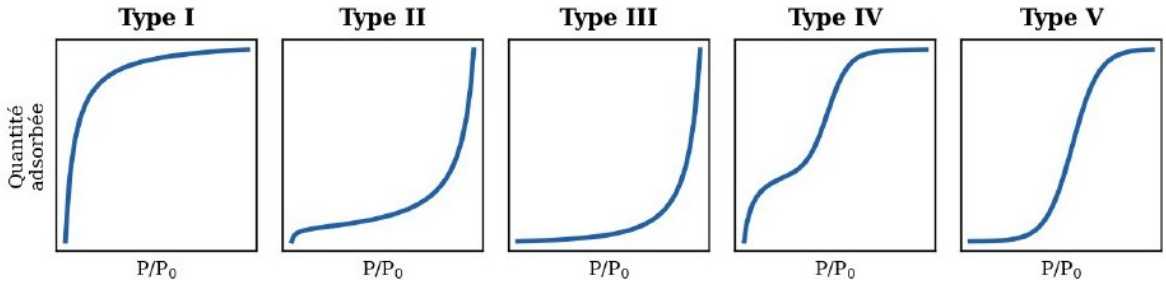


Figure I.3 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT

Pour l'adsorption en solution, Giles et ses collaborateurs ont proposé une classification en quatre classes principales, notées S, L, H et C (figure I.4) [37] :

- **type S** : courbe en forme de S, l'adsorption est d'abord faible puis s'accélère ;
- **type L** (Langmuir) : la quantité adsorbée augmente rapidement à faible concentration puis tend vers un palier, traduisant la saturation progressive des sites ; c'est le type le plus fréquent ;
- **type H** (haute affinité) : l'adsorbat est presque totalement adsorbé aux faibles concentrations ;
- **type C** (partition constante) : la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration.

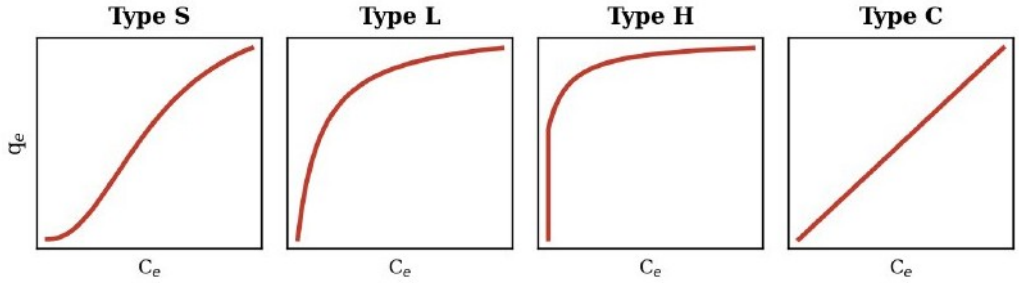


Figure I.4 : Classification des isothermes d'adsorption en solution selon Giles

I.6.6.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [38] : la surface comporte un nombre fini de sites identiques ; chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, ce qui conduit à une **monocouche** ; il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ; l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. L'isotherme de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_{max} \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \qquad (I.1)$$

où q_{max} (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption en monocouche et K_L (L/mg) la constante de Langmuir, liée à l'affinité de l'adsorbat pour la surface. Sa forme linéaire permet de déterminer ces deux paramètres :

$$\mathbf{C_e / q_e = 1 / (q_{max} \cdot K_L) + C_e / q_{max}} \qquad \mathbf{(I.2)}$$

Le caractère favorable de l'adsorption est apprécié par le facteur de séparation R_L : l'adsorption est favorable lorsque $0 < R_L < 1$, linéaire si $R_L = 1$, défavorable si $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$:

$$\mathbf{R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0)} \qquad \mathbf{(I.3)}$$

I.6.6.3. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique qui décrit l'adsorption sur une surface **hétérogène**, dont les sites n'ont pas tous la même énergie [39] :

$$\mathbf{q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}} \qquad \mathbf{(I.4)}$$

où K_F est la constante de Freundlich, liée à la capacité d'adsorption, et 1/n un facteur d'hétérogénéité. Une valeur de n supérieure à 1 (soit $1/n < 1$) traduit une adsorption favorable. Sa forme linéaire est :

$$\mathbf{\log q_e = \log K_F + (1/n) \cdot \log C_e} \qquad \mathbf{(I.5)}$$

I.6.6.4. Modèle d'adsorption en multicouches (BET)

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) étend le modèle de Langmuir au cas de l'adsorption en **multicouches** [40]. Il suppose que la première couche de molécules est adsorbée sur la surface selon le modèle de Langmuir, puis que chaque couche adsorbée sert de support à la couche suivante (figure I.5). L'énergie d'adsorption de la première couche est propre à l'interaction adsorbat–surface, tandis que celle des couches suivantes est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. L'équation BET s'écrit :

$$\mathbf{q / q_m = C \cdot x / [(1 - x) \cdot (1 + (C - 1) \cdot x)] \quad avec\ x = P/P_0} \qquad \mathbf{(I.6)}$$

où q est la quantité adsorbée, q_m la quantité nécessaire pour former une monocouche complète, C une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche, P la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. Ce modèle décrit les isothermes de type II et III ; il est surtout utilisé pour mesurer la **surface spécifique** des solides, à partir de l'adsorption d'azote à 77 K.

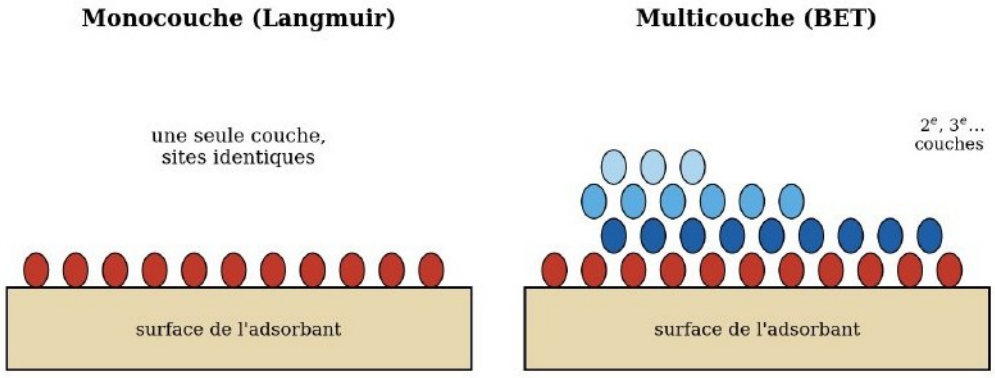


Figure I.5 : Adsorption en monocouche (modèle de Langmuir) et en multicouches (modèle BET)

I.6.7. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et le mécanisme qui contrôle la vitesse d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont :

- **le modèle de pseudo-premier ordre** de Lagergren [41] :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \qquad \textbf{(I.7)}$$

- **le modèle de pseudo-second ordre** de Ho et McKay [42] :

$$t / q_t = 1 / (k_2 \cdot q_e^2) + t / q_e \qquad \textbf{(I.8)}$$

- **le modèle de diffusion intraparticulaire** de Weber et Morris [35] :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \qquad \textbf{(I.9)}$$

où q_t et q_e (mg/g) sont les quantités adsorbées à l'instant t et à l'équilibre, k_1 (min^{-1}), k_2 (g/mg·min) et k_{id} les constantes de vitesse, et C une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

I.6.8. Thermodynamique de l'adsorption

L'effet de la température permet de calculer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption à partir de la constante d'équilibre K_c :

$$\Delta G° = - R \cdot T \cdot \ln K_c \qquad \textbf{(I.10)}$$

$$\ln K_c = \Delta S° / R - \Delta H° / (R \cdot T) \qquad \textbf{(I.11)}$$

Une valeur négative de ΔG° indique une adsorption spontanée ; une valeur positive de ΔH° indique une adsorption endothermique, et une valeur négative une adsorption exothermique ; le signe de ΔS° renseigne sur l'évolution du désordre à l'interface solide/solution.

I.6.9. Principaux adsorbants

Un bon adsorbant doit présenter une grande surface spécifique, une bonne affinité pour les polluants visés, une bonne résistance mécanique et un coût raisonnable. Les principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux sont [17, 22] :

- **le charbon actif**, adsorbant de référence grâce à sa très grande surface spécifique, mais dont le coût et la régénération limitent l'utilisation à grande échelle ;
- **les argiles** (bentonite, kaolin), abondantes et peu coûteuses, dont la capacité d'échange de cations en fait de bons adsorbants des métaux lourds et des colorants cationiques ; de nombreux travaux ont été consacrés aux argiles algériennes [14, 23] ;
- **les zéolithes**, aluminosilicates cristallisés et poreux, utilisés notamment pour l'échange d'ions ;
- **les oxydes métalliques**, comme les oxydes de fer, dont les groupements hydroxyle de surface fixent efficacement les ions métalliques ;
- **les matériaux naturels et les déchets** (sciure de bois, son de blé, sable…), proposés comme adsorbants à faible coût [13, 21].

C'est dans cette dernière catégorie que s'inscrit le sable, matériau naturel abondant et peu coûteux, retenu comme adsorbant dans le présent travail.

I.7. Le sable

I.7.1. Définition du sable

Le sable est une roche sédimentaire meuble, formée de grains libres provenant de la désagrégation mécanique et chimique d'autres roches, ou de débris d'organismes. Ce qui définit un sable n'est pas sa composition, mais la **taille de ses grains** : selon l'échelle granulométrique de Wentworth, un grain de sable a un diamètre compris entre 0,063 mm (1/16 mm) et 2 mm. En dessous, on parle de limon puis d'argile, et au-dessus de gravier (figure I.7) [43, 44]. Le sable est lui-même subdivisé en sable très fin, fin, moyen, grossier et très grossier [43].

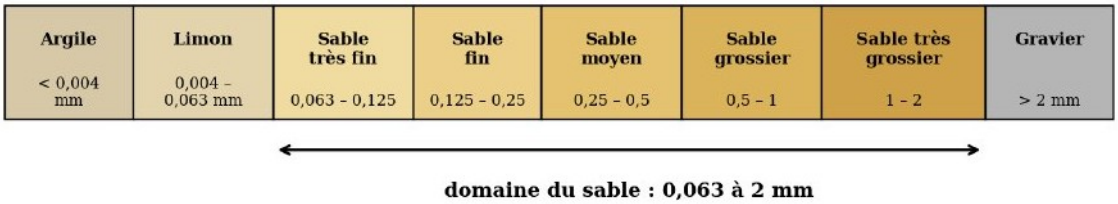


Figure I.7 : Place du sable dans l'échelle granulométrique de Wentworth [43]

I.7.2. Les différentes couleurs du sable

La couleur d'un sable dépend de la nature des minéraux et des débris qui le composent, donc de la roche d'origine et du milieu de dépôt [44]. On distingue notamment (tableau I.4 et figure I.8) :

Tableau I.4 : Couleur du sable et principaux constituants responsables [44, 45]

Couleur	Constituants responsables
Blanc	Quartz pur, débris calcaires (carbonate de calcium) ou gypse
Beige à doré	Quartz et feldspaths, colorés par de fines pellicules d'oxydes et d'hydroxydes de fer
Rouge à orangé	Revêtement d'oxydes de fer, en particulier d'hématite (Fe_2O_3)
Noir	Minéraux lourds comme la magnétite (Fe_3O_4) ou débris de roches volcaniques (basalte)
Vert	Olivine, minéral ferromagnésien issu de roches volcaniques
Rose	Débris de coraux, de coquillages et de foraminifères à test rose

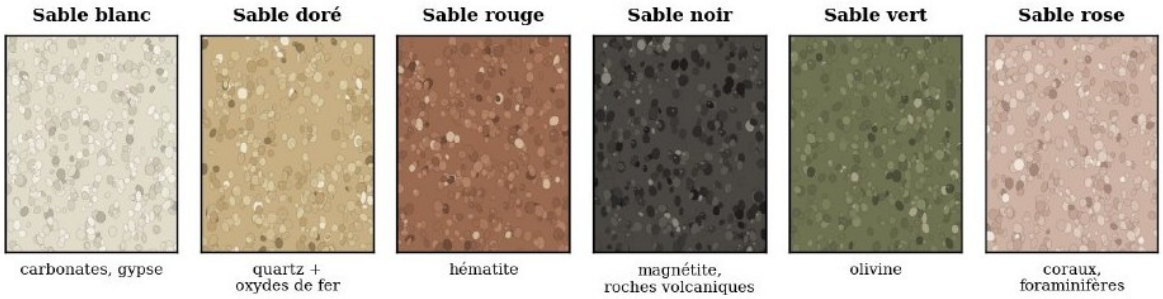


Figure I.8 : Illustration schématique des principales couleurs de sable et de leurs constituants

I.7.3. Composition du sable

La composition d'un sable varie selon son origine, mais le constituant le plus fréquent est de loin le **quartz** (silice cristallisée, SiO_2) : environ 70 % des grains de sable formés dans le monde sont des grains de quartz, minéral très dur et chimiquement résistant, qui persiste lorsque les autres minéraux ont été altérés [44, 45]. Le sable contient aussi, en proportions variables [44, 45] :

- **des feldspaths** et **des micas**, silicates issus notamment des roches granitiques ;
- **des carbonates** (calcite, aragonite), surtout sous forme de débris de coquillages et de coraux dans les sables de plage ;
- **des minéraux lourds**, comme la magnétite, l'ilménite, le zircon ou les grenats ;
- **des oxydes et hydroxydes de fer**, qui enrobent les grains et leur donnent leur couleur.

Les sables algériens sont généralement très riches en silice : le sable de dune de la région de Biskra contient environ 97,6 % de SiO_2 [46], et le quartz représente environ 97 % du sable de dune de Béni Abbès [47].

I.7.4. Caractéristiques physico-chimiques du sable

Les principales caractéristiques physico-chimiques d'un sable siliceux sont résumées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Principales caractéristiques physico-chimiques d'un sable siliceux

Caractéristique	Description
Taille des grains	De 0,063 à 2 mm [43]
Constituant principal	Quartz (SiO_2) [44, 45]
Masse volumique du quartz	Environ 2,65 g/cm³ [45]
Dureté du quartz	7 sur l'échelle de Mohs [45]
Forme des grains	Anguleuse à arrondie selon la durée et le mode de transport (eau, vent)
Porosité	Vides entre les grains, qui dépendent de la granulométrie et du tassement
Surface des grains	Groupements silanol (≡Si–OH), chargés négativement en milieu faiblement acide à basique [48]
Réactivité chimique	Faible : le quartz est très peu soluble et résiste à la plupart des acides [48]

La présence de groupements silanol à la surface des grains est particulièrement importante pour l'adsorption : en se déprotonant ($\equiv Si–OH \rightarrow \equiv Si–O^- + H^+$), ils confèrent à la surface une charge négative, capable d'attirer les espèces chargées positivement [48].

I.7.5. Différents types de sable

Selon leur origine, on distingue [44] :

- **les sables de dune** (éoliens), transportés par le vent, aux grains fins, bien triés et arrondis, abondants dans le Sahara algérien [46, 47] ;
- **les sables de plage** (marins), façonnés par les vagues, souvent riches en débris coquilliers et chargés en sel, qui doivent être lavés avant utilisation ;
- **les sables de rivière** (alluvionnaires), transportés par les cours d'eau, aux grains de tailles variées ;
- **les sables de carrière**, extraits de gisements terrestres, aux grains souvent plus anguleux ;
- **les sables artificiels**, obtenus par concassage de roches.

I.7.6. Utilisations du sable

Le sable est l'une des matières premières les plus utilisées par l'homme [44] : dans le bâtiment et les travaux publics (fabrication du béton et des mortiers), dans l'industrie du verre, dont la silice est la matière première principale, en fonderie pour la réalisation des moules, dans l'industrie électronique et photovoltaïque comme source de silicium [46], et dans le traitement de l'eau, comme matériau de filtration [47].

I.7.7. Le filtre à sable

La filtration sur sable est l'un des plus anciens procédés de traitement de l'eau : la filtration lente sur sable est utilisée de manière continue depuis le début du XIX^{e} siècle pour la production d'eau potable [49]. On distingue deux grands types de filtres :

- **le filtre à sable lent** : l'eau traverse lentement un lit de sable fin ; une fine couche biologique (appelée « schmutzdecke ») se forme à la surface du sable et contribue, avec les phénomènes physiques de rétention, à l'élimination des matières en suspension et des micro-organismes (figure I.9) [49] ;
- **le filtre à sable rapide** : l'eau traverse un lit de sable plus grossier à une vitesse beaucoup plus élevée ; l'épuration est essentiellement physique, et le filtre est nettoyé régulièrement par lavage à contre-courant [31].

En Algérie, le sable de dune a été étudié comme lit filtrant pour le prétraitement des eaux usées, et ses caractéristiques se sont révélées favorables à cet usage [47].

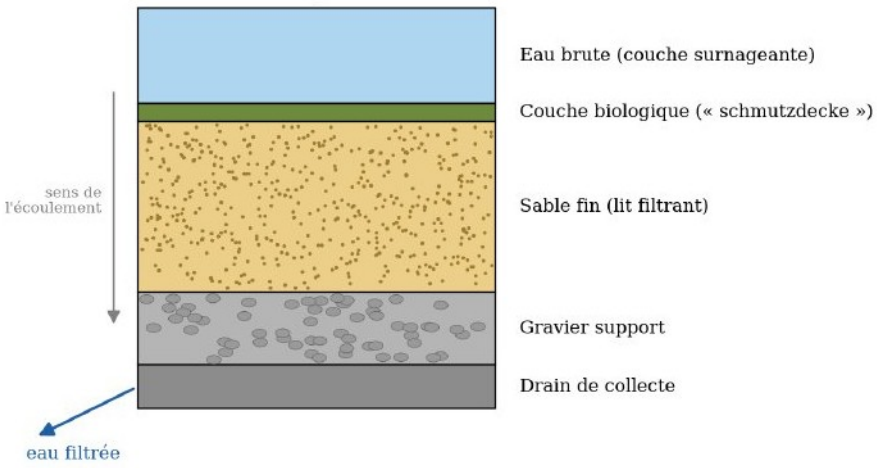


Figure I.9 : Schéma de principe d'un filtre à sable lent

I.7.8. Le sable, un adsorbant naturel

Au-delà de la simple filtration, le sable peut retenir des polluants dissous par adsorption. Grâce aux groupements silanol chargés négativement à sa surface, il peut fixer des cations comme le bleu de méthylène ou les ions Cu^{2+} [48]. Abondant, peu coûteux et facile à mettre en œuvre, le sable a déjà montré sa capacité à fixer le bleu de méthylène en solution [50]. C'est ce qui justifie son choix comme adsorbant naturel dans le présent travail.

I.7.9. Source du sable étudié

Le sable utilisé dans ce travail a été prélevé sur la plage de Marsa Ben M'Hidi, dans la wilaya de Tlemcen, à l'extrême nord-ouest de l'Algérie, à proximité de la frontière algéro-marocaine (environ 35°05' N et 2°12' O). La région est limitée au nord par la mer Méditerranée, à l'ouest par la frontière avec le Maroc, marquée par l'oued Kiss qui se jette en mer à Marsa Ben M'Hidi, au sud par les monts des Traras et la plaine de Maghnia, et à l'est par le littoral de Ghazaouet [51]. Le climat de ce littoral est de type méditerranéen, avec des hivers doux et pluvieux et des étés chauds et secs. Les données de la station météorologique de Ghazaouet (1985-2010) indiquent des précipitations moyennes d'environ 320 mm par an, concentrées de novembre à février, une température moyenne annuelle d'environ 18 °C, un bioclimat semi-aride à hiver chaud et une longue saison sèche d'environ six à sept mois [51]. La localisation du site est présentée sur la figure I.10.

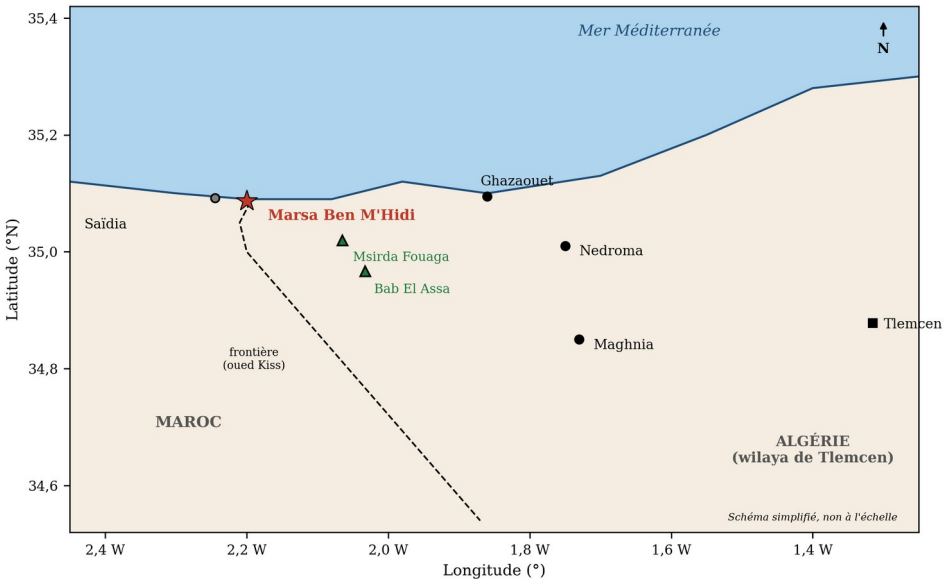


Figure I.10 : Localisation schématique de la plage de Marsa Ben M'Hidi (wilaya de Tlemcen)

I.8. Le sable noir magnétique

I.8.1. Définition

On appelle sable noir un sable dont la couleur sombre est due à une forte proportion de minéraux lourds opaques, principalement la **magnétite** (Fe_3O_4) et l'ilménite ($FeTiO_3$) [44, 45]. La magnétite étant un minéral fortement magnétique, ces sables sont attirés par un aimant, d'où leur nom de sables magnétiques. Leur intérêt pour le traitement de l'eau vient de cette double propriété : les oxydes de fer qui les composent sont de bons adsorbants, et leur caractère magnétique permet de les récupérer facilement après usage.

I.8.2. Le sable noir naturel

Le sable noir naturel provient de l'érosion de roches riches en minéraux ferromagnésiens, en particulier de roches volcaniques et magmatiques. Les grains libérés sont transportés par les cours d'eau jusqu'au littoral, où les vagues opèrent un tri selon la densité : les grains légers de quartz et de feldspath sont emportés, tandis que les minéraux lourds, beaucoup plus denses, s'accumulent sur la plage sous forme de dépôts sombres appelés **placers** [44]. En Algérie, des sables de plage riches en minéraux lourds ont été décrits sur la côte d'Annaba, où la fraction lourde représente entre 74 et 91 % du volume des échantillons étudiés [52]. Les principales caractéristiques de la magnétite, minéral responsable de la couleur noire et du magnétisme de ces sables, sont données dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : Principales caractéristiques de la magnétite [45, 53]

Propriété	Valeur
Formule	Fe_3O_4 (ou $FeO \cdot Fe_2O_3$), oxyde mixte de fer(II) et de fer(III)
Structure cristalline	Spinelle inverse (famille des ferrites)
Couleur	Noire, à éclat métallique
Masse volumique	Environ 5,2 g/cm³
Propriétés magnétiques	Ferrimagnétique : fortement attirée par un aimant
Stabilité	S'oxyde lentement à l'air en maghémite (γ-Fe_2O_3), puis en hématite (α-Fe_2O_3) par chauffage

I.8.3. Le sable noir synthétique

Les sables noirs naturels ne sont disponibles qu'en certains endroits et leur composition est variable. Il est cependant possible de préparer au laboratoire un **sable noir synthétique**, en déposant une couche de magnétite à la surface des grains d'un sable ordinaire. La méthode la plus utilisée est la **coprécipitation** d'ions ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}), dans un rapport molaire de 1 pour 2, en milieu basique (méthode de Massart) [54] :

$$\mathbf{Fe^{2+} + 2\ Fe^{3+} + 8\ OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2O} \qquad \textbf{(I.12)}$$

L'ajout de la base (ammoniaque ou soude) provoque la précipitation immédiate d'un solide noir de magnétite [54]. En présence de sable, une partie de ce précipité se fixe à la surface des grains, qui deviennent noirs et magnétiques. La qualité du dépôt dépend du pH, de la

température et de l'exposition à l'oxygène, qui peut oxyder le fer(II) et conduire à d'autres oxydes de fer non magnétiques [53].

L'intérêt de fixer la magnétite sur le sable est de conserver la réactivité des nanoparticules tout en obtenant un matériau granulaire facile à manipuler et à séparer de l'eau : des travaux ont montré que la magnétite déposée sur du sable de quartz garde un rapport Fe(II)/Fe(III) proche de celui de la magnétite pure (0,5) et adsorbe efficacement le chrome [55], et que ce sable enrobé, utilisé en colonne, peut retenir plus de 99 % du chrome(VI) [56]. Dans le cadre du présent travail, un sable noir synthétique a été préparé selon ce principe.

I.8.4. Enrobages successifs pour augmenter l'efficacité

Les performances d'un sable enrobé dépendent de la quantité et des propriétés de la couche d'oxyde de fer déposée. L'enrobage augmente la porosité et la surface spécifique du sable, et les conditions de préparation (pH, concentration en fer, température) influencent à la fois la capacité d'adsorption et la solidité du dépôt : un enrobage préparé à pH plus élevé adsorbe mieux les métaux, mais résiste moins bien aux acides [57]. Sur ce type de matériau, le cuivre est fixé par chimisorption sur les sites de surface de l'oxyde de fer [57, 58].

Une piste pour améliorer l'efficacité du sable noir synthétique consiste à **répéter l'opération d'enrobage** plusieurs fois (figure I.11). Après un premier enrobage, le sable est lavé et séché, puis soumis à un nouveau cycle de coprécipitation, et ainsi de suite. On peut ainsi envisager d'augmenter progressivement la quantité de magnétite déposée, donc le nombre de sites actifs et le caractère magnétique du matériau. Il faut souligner que le premier enrobage est déjà efficace : dans le présent travail, un seul cycle de traitement a suffi à obtenir un sable attiré par l'aimant, et les travaux publiés montrent que le sable enrobé de magnétite peut retenir plus de 99 % du chrome(VI) en colonne [56]. Le premier enrobage peut donc être suffisant ; les enrobages suivants ne visent qu'à renforcer encore les performances lorsque cela est nécessaire.

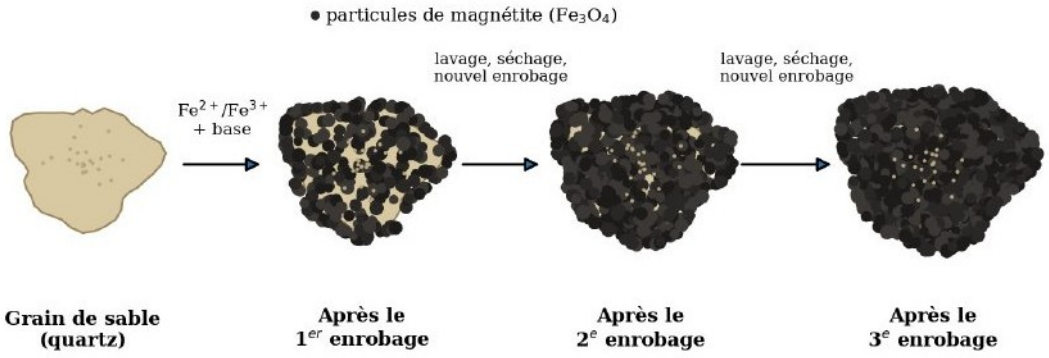


Figure I.11 : Principe des enrobages successifs de magnétite sur un grain de sable

Cette approche doit cependant être optimisée expérimentalement, car une couche trop épaisse risque d'être moins bien accrochée aux grains : des particules de magnétite peuvent se détacher par frottement lors de la manipulation du sable enrobé [56]. Le nombre de cycles d'enrobage devrait donc être choisi en suivant, après chaque cycle, la quantité de fer fixée, la tenue du dépôt au lavage, la réponse à l'aimant et la capacité d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre.

I.8.5. Intérêt du sable noir pour la dépollution

Le sable noir, naturel ou synthétique, associe les propriétés adsorbantes des oxydes de fer à la possibilité d'une séparation magnétique. Contrairement aux nanoparticules libres, difficiles à récupérer, la magnétite fixée sur le sable reste solidaire des grains et peut être séparée de l'eau par simple filtration ou à l'aide d'un aimant [55, 56]. Ces propriétés en font un matériau prometteur pour l'élimination des métaux lourds et des colorants, dont les performances vis-à-vis du bleu de méthylène et du cuivre restent à étudier.

Références

[1] Kettab, A. (2001). Les ressources en eau en Algérie : stratégies, enjeux et vision. Desalination, 136, 25–33.

[2] Ramade, F. (2000). Dictionnaire encyclopédique des pollutions : les polluants, de l'environnement à l'homme. Ediscience International, Paris.

[3] Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. et coll. (2009). L'analyse de l'eau, 9e éd. Dunod, Paris.

[4] Loi n° 05-12 du 4 août 2005 relative à l'eau. Journal officiel de la République algérienne, n° 60 du 4 septembre 2005.

[5] Taleb, A., Belaidi, N., Gagneur, J. (2004). Water quality before and after dam building on a heavily polluted river in semi-arid Algeria. River Research and Applications, 20, 943–956.

[6] Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Journal officiel de la République algérienne, n° 26 du 23 avril 2006, p. 4–10.

[7] Hamlat, A., Guidoum, A. (2018). Assessment of groundwater quality in a semiarid region of northwestern Algeria using water quality index (WQI). Applied Water Science, 8(8), 220.

[8] Kara, K. (2019). La pollution de l'eau. Cours de pollution de l'environnement, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université des Frères Mentouri Constantine 1.

[9] Décret exécutif n° 93-163 du 10 juillet 1993 portant institution d'un inventaire du degré de pollution des eaux superficielles. Journal officiel de la République algérienne.

[10] Benabdelkader, A., Taleb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A. (2018). Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): a multi-indices approach. Science of the Total Environment, 626, 899–914.

[11] Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., von Gunten, U., Wehrli, B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. Science, 313, 1072–1077.

[12] Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment, 473–474, 619–641.

[13] Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. Journal of Hazardous Materials, 135, 264–273.

[14] Mohammed-Azizi, F., Dib, S., Boufatit, M. (2013). Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite. Desalination and Water Treatment, 51(22–24), 4447–4458.

[15] Yous, R., Khalladi, R., Cherifi, H. (2021). Simultaneous sorption of heavy metals on Algerian bentonite: mechanism study. Water Science and Technology, 84(12), 3676–3688.

[16] Zollinger, H. (2003). Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments, 3rd ed. revue. Verlag Helvetica Chimica Acta, Zurich ; Wiley-VCH, Weinheim.

[17] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresource Technology, 97, 1061–1085.

[18] Benguella, B., Yacouta-Nour, A. (2009). Élimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. Comptes Rendus Chimie, 12, 762–771.

[19] Bouberka, Z., Khenifi, A., Benderdouche, N., Derriche, Z. (2006). Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite. Journal of Hazardous Materials, 133, 154–161.

[20] Dali Youcef, L., Belaroui, L.S., López-Galindo, A. (2019). Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. Applied Clay Science, 179, 105145.

[21] Hamdaoui, O., Chiha, M. (2007). Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran. Acta Chimica Slovenica, 54, 407–418.

[22] Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of Environmental Management, 92, 407–418.

[23] Bahah, S., Nacef, S., Chebli, D., Bouguettoucha, A., Djellouli, B. (2020). A new highly efficient Algerian clay for the removal of heavy metals of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: characterization, fractal, kinetics, and isotherm analysis. Arabian Journal for Science and Engineering, 45, 205–218.

[24] Dib, S., Boufatit, M. (2009). Equilibrium study of adsorption of Pb^{2+} from aqueous solution onto Algerian bentonite clay. Desalination and Water Treatment, 5, 106–110.

[25] Décret exécutif n° 11-125 du 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine. Journal officiel de la République algérienne, n° 18, 2011 (modifié et complété par le décret exécutif n° 14-96 du 4 mars 2014).

[26] World Health Organization (2017). Guidelines for drinking-water quality, 4th edition incorporating the 1st addendum. WHO, Genève.

[27] National Center for Biotechnology Information. PubChem Element Summary for Atomic Number 29, Copper. Bethesda (MD) : National Library of Medicine. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Copper (consulté en septembre 2026).

[28] Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1997). Chemistry of the Elements, 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.

[29] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 24463, Cupric sulfate pentahydrate. Bethesda (MD) : National Library of Medicine. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24463 (consulté en septembre 2026).

[30] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2018). Principles of Instrumental Analysis, 7th ed. Cengage Learning, Boston.

[31] Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, G., Stensel, H.D., Tsuchihashi, R., Burton, F.L. (2014). Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, 5th ed. McGraw-Hill Education, New York.

[32] Hannachi, A., Gharzouli, R., Djellouli Tabet, Y. (2014). Gestion et valorisation des eaux usées en Algérie. Larhyss Journal, 19, 51–62.

[33] Décret exécutif n° 07-149 du 20 mai 2007 fixant les modalités de concession d'utilisation des eaux usées épurées à des fins d'irrigation ainsi que le cahier des charges-type y afférent. Journal officiel de la République algérienne.

[34] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 57(4), 603–619.

[35] Weber, W.J., Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division (ASCE), 89(SA2), 31–60.

[36] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society, 62(7), 1723–1732.

[37] Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960). 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. Journal of the Chemical Society, 3973–3993.

[38] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40(9), 1361–1403.

[39] Freundlich, H. (1906). Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 385–470.

[40] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60(2), 309–319.

[41] Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24(4), 1–39.

[42] Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34(5), 451–465.

[43] Wentworth, C.K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. The Journal of Geology, 30(5), 377–392.

[44] Welland, M. (2009). Sand: The Never-Ending Story. University of California Press, Berkeley.

[45] Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1992). An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2nd ed. Longman Scientific & Technical, Harlow.

[46] Boussaa, S.A., Kheloufi, A., Zaourar, N.B. (2018). Sand dune characterization for preparing metallurgical grade silicon. Open Chemistry, 16(1), 1227–1232.

[47] Maazouzi, A., Badri, A., Kettab, A., Ait Baaziz, D. (2017). Physicochemical characteristics of Algerian Sahara sand dunes used for Bechar wastewater pretreatment. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 3(3-B).

[48] Iler, R.K. (1979). The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. John Wiley & Sons, New York.

[49] Huisman, L., Wood, W.E. (1974). La filtration lente sur sable. Organisation mondiale de la santé, Genève.

[50] Bukallah, S.B., Rauf, M.A., AlAli, S.S. (2007). Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on sand. Dyes and Pigments, 74(1), 85–87.

[51] Boudia, S. (2014). Contribution à l'étude floristique de Cakile maritima Scop. (Brassicacées) dans le littoral de la région de Tlemcen. Mémoire de Master en écologie végétale et environnement, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen.

[52] Chemam, A., Hadjzobir, S., Daif, M. et al. (2018). Provenance analyses of the heavy-mineral beach sands of the Annaba coast, northeast Algeria, and their consequences for the evaluation of fossil placer deposit. Journal of Earth System Science, 127, 118.

[53] Cornell, R.M., Schwertmann, U. (2003). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim.

[54] Massart, R. (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. IEEE Transactions on Magnetics, 17(2), 1247–1248.

[55] Sorwat, J., Mellage, A., Kappler, A., Byrne, J.M. (2020). Immobilizing magnetite onto quartz sand for chromium remediation. Journal of Hazardous Materials, 400, 123139.

[56] Sorwat, J., Mellage, A., Maisch, M., Kappler, A., Cirpka, O.A., Byrne, J.M. (2021). Chromium (VI) removal kinetics by magnetite-coated sand: small-scale flow-through column experiments. Journal of Hazardous Materials, 415, 125648.

[57] Lo, S.L. et al. (1997). Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand. Water Science and Technology, 35(7), 63–70.

[58] Lai, C.H., Lo, S.L., Chiang, H.L. (2000). Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses. Chemosphere, 41(8), 1249–1255.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Introduction

Cette partie expérimentale est consacrée à l'étude de l'adsorption en système monocomposant, en analysant séparément le comportement du bleu de méthylène et des ions cuivre sur le sable naturel.

L'objectif est d'évalué l'impact des paramètres clés — pH, cinétique, concentration — sur les capacités de rétention. La quantification des résidus en solution est réalisée par spectrophotométrie UV-Visible, tandis que l'analyse par spectrométrie infrarouge permet d'identifier les groupements fonctionnels du sable et les interactions de surface avec les polluants.

II.1. Réactifs utilisés

Les principaux réactifs employés pour cette étude sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1 : Réactifs utilisés

Réactif	Formule
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Sulfate de cuivre pentahydraté	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Acide chlorhydrique	HCl
Acide nitrique	HNO_3
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH
Chlorure de fer (III)	$FeCl_3$
Chlorure de fer (II) tétrahydraté	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$

II.2. Appareillage

Pour une étude d'adsorption en phase liquide, l'appareillage se structure autour des étapes clés de la manipulation : la préparation, l'agitation, la séparation et l'analyse.

Matériel utilisé :

- Agitateur magnétique
- Centrifugeuse de laboratoire
- Dispositif de filtration
- Spectromètre UV-Visible
- Cuve spectrophotométrique en quartz
- Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- pH-mètre de précision
- Balance analytique au 0,1 mg près

II.3. Verrerie

- Flacons jaugés (100 mL, 250 mL, 1000 mL)
- Pipettes jaugées (10 mL, 20 mL)
- Micropipettes
- Béchers (50 mL, 100 mL, 250 mL, 400 mL)
- Erlenmeyers (100 mL, 250 mL)
- Éprouvettes graduées (50 mL, 100 mL)
- Entonnoirs en verre
- Tubes à essai

II.1. Préparation du matériau adsorbant : le sable

II.1.1. Sable brut :

Le matériau adsorbant utilisé est un sable marin (sable littoral), prélevé sur la plage de Marsa Ben M'Hidi (wilaya de Tlemcen), appelé ici sable brut. À l'état brut, il contient des impuretés (poussières, particules fines, matières organiques, sels solubles) susceptibles de perturber les mesures d'adsorption. Il subit donc un traitement de lavage avant toute utilisation.

II.1.2. Protocole de lavage à l'eau distillée :

Le lavage du sable est réalisé selon les étapes suivantes :

1. Peser 10 g de sable brut et le placer dans 2 L d'eau distillée.
2. Agiter fortement pendant 4 h (1er lavage), puis mesurer le pH de l'eau de lavage : pH = 8,6.
3. Laisser le sable se déposer, puis éliminer l'eau de lavage par décantation.
4. Répéter l'opération : remettre le sable (10 g) dans 300 mL d'eau distillée neuve, sous forte agitation pendant 2 h.
5. Arrêter le lavage lorsque le pH est stable (8,2) et que l'eau de lavage est claire. Cinq lavages ont été réalisés au total.
6. Sécher le sable lavé à l'étuve à 105 °C pendant 24 h, puis le peser à plusieurs reprises jusqu'à masse constante : la masse s'est stabilisée à 8,34 g.

Tableau II.2 : Conditions de chaque lavage du sable

Lavage	Masse de sable	Volume d'eau distillée	Durée d'agitation
1	10 g	2 L	4 h
2	10 g	300 mL	2 h
3	10 g	300 mL	2 h
4	10 g	300 mL	2 h
5	10 g	300 mL	2 h

Le pH de l'eau du premier lavage est légèrement basique (8,6). Il diminue ensuite au fil des lavages et se stabilise à 8,2. L'eau de lavage, trouble au départ, devient claire après le cinquième lavage.

Le taux de récupération du sable après lavage et séchage, rapport de la masse finale (8,34 g) à la masse initiale (10 g), est de 83,4 %.

II.1.3. Aspect du sable avant et après lavage :

La couleur du sable change au cours des lavages : le sable brut (a) et le sable lavé (b) sont présentés sur la figure II.1.

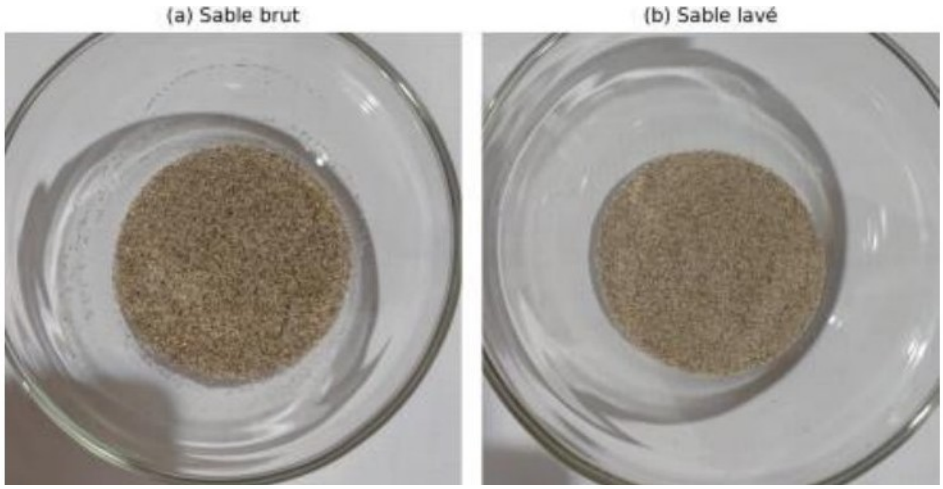


Figure II.1 : Sable brut (a) et sable lavé (b).

II.3. Techniques d'analyse utilisées :

II.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-Visible repose sur les transitions électroniques que subissent certaines molécules ou certains ions lorsqu'ils absorbent un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 190 et 800 nm environ. Le spectre (absorbance en fonction de la longueur d'onde) présente des bandes dont la position, λ_{max}, caractérise l'espèce et dont l'intensité varie avec sa concentration [1].

II.3.1.1. Principe :

Lorsqu'un faisceau monochromatique d'intensité I_0 traverse une solution, l'intensité transmise I est plus faible. On définit la transmittance $T = I/I_0$ et l'absorbance A :

$$\mathbf{A = \log (I_0/I) = -\log T} \qquad \mathbf{(1)}$$

La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance à la concentration c de l'espèce absorbante :

$$\mathbf{A = \varepsilon \cdot l \cdot c} \qquad \mathbf{(2)}$$

où ε ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) est le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde considérée et l (cm) le trajet optique dans la cuve. Cette loi suppose une lumière monochromatique et une solution diluée : on travaille donc dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage A = f(c) [1].

Pour le bleu de méthylène, l'absorption maximale se situe vers 665 nm ; aux fortes concentrations, la dimérisation des molécules déplace ce maximum vers 608 nm et provoque des écarts à la linéarité [2].

II.3.1.2. Appareillage :

Un spectrophotomètre comprend une source (lampe au deutérium pour l'ultraviolet, lampe tungstène-halogène pour le visible), un monochromateur à réseau, une cuve (en quartz pour l'ultraviolet, en verre ou en plastique pour le visible, de trajet optique 1 cm) et un détecteur (photomultiplicateur ou photodiode). Dans un appareil à double faisceau (figure II.3), la lumière est divisée en deux : un faisceau traverse la référence (le solvant), l'autre l'échantillon, ce qui compense les dérives de la source [1].

Les absorbances mesurées avant et après adsorption fournissent les concentrations, dont on déduit le rendement d'adsorption et la quantité adsorbée.

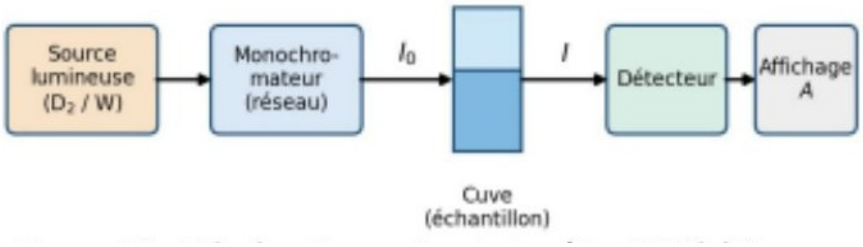


Figure II.2 : Principe du spectrophotomètre UV-Visible.

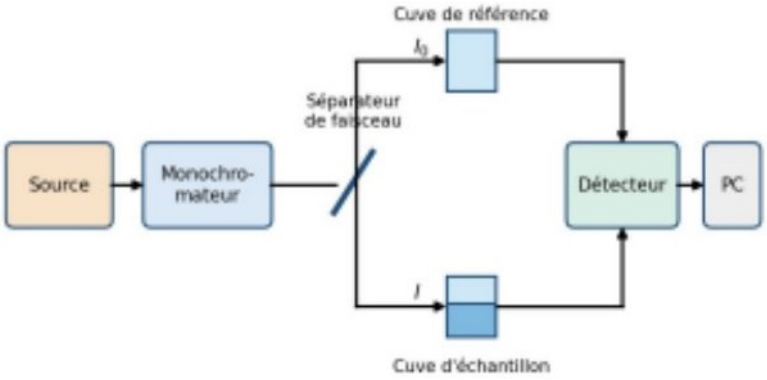


Figure II.3 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau.

II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse structurale : l'absorption d'un rayonnement infrarouge provoque des transitions entre niveaux de vibration des liaisons chimiques. Le moyen infrarouge (4 000-400 cm^{-1}) est le domaine le plus utilisé pour identifier les groupements fonctionnels d'un échantillon [3].

II.3.2.1. Principe :

Une vibration n'est active en infrarouge que si elle modifie le moment dipolaire de la molécule. On distingue les vibrations d'élongation (ν), qui modifient la longueur des liaisons, et les vibrations de déformation (δ), qui modifient les angles ; leur fréquence dépend de la force de la liaison et de la masse des atomes, ce qui donne à chaque groupement des bandes caractéristiques [3]. Ces bandes sont repérées par leur nombre d'onde σ :

$$\sigma = 1/\lambda \ (cm^{-1}) \qquad (3)$$

Dans un spectromètre IRTF, un interféromètre de Michelson remplace le réseau : une séparatrice divise le faisceau vers un miroir fixe et un miroir mobile, et leur recombinaison produit un signal, l'interférogramme I(δ), fonction de la différence de marche δ. Une transformée de Fourier convertit cet interférogramme en spectre. Par rapport aux appareils à réseau, l'IRTF est plus rapide, plus sensible et plus précis sur les nombres d'onde, grâce à un laser He-Ne de référence [3].

II.3.2.2. Appareillage et exploitation :

Le spectromètre comprend une source infrarouge, l'interféromètre, un compartiment échantillon, un détecteur et un ordinateur (figure II.4). Le sable, solide en poudre, est analysé sous forme de pastille de KBr (transmission) ou par réflexion totale atténuée (ATR) [3].

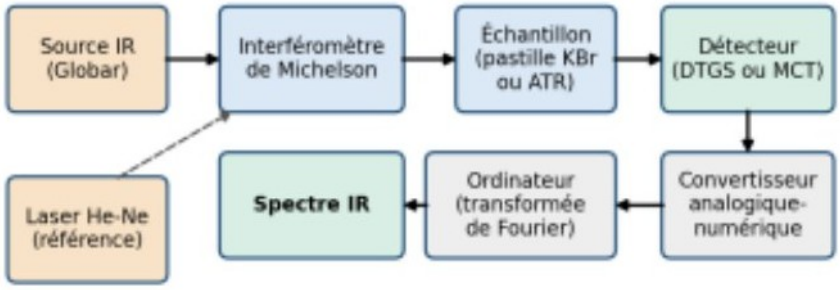


Figure II.4 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le sable étant constitué essentiellement de silice, son spectre présente une bande intense vers 1 090 cm^{-1} (élongation Si-O-Si), des bandes vers 800 et 460 cm^{-1} et une bande de l'eau vers 3 500-3 350 cm^{-1} [4]. La comparaison des spectres avant et après adsorption (apparition de nouvelles bandes, déplacement ou variation d'intensité des bandes de surface) renseigne sur les groupements impliqués dans la fixation du bleu de méthylène et du cuivre.

Références bibliographiques

[1] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 7e éd., Cengage Learning, Boston, 2018, ISBN 978-1-305-57721-3.

[2] E. Morgounova, Q. Shao, B. J. Hackel, D. D. Thomas, S. Ashkenazi, « Photoacoustic lifetime contrast between methylene blue monomers and self-quenched dimers as a model for dual-labeled activatable probes », Journal of Biomedical Optics, 2013, 18(5), 056004. DOI : 10.1117/1.JBO.18.5.056004.

[3] B. H. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Chichester, 2004.

[4] R. H. Ellerbrock, M. Stein, J. Schaller, « Comparing silicon mineral species of different crystallinity using Fourier transform infrared spectroscopy », Frontiers in Environmental Chemistry, 2024, 5, 1462678. DOI : 10.3389/fenvc.2024.1462678.

II.2. Protocole expérimental d'adsorption

II.2.1. Préparation des solutions :

II.2.1.1. Solution de bleu de méthylène :

Une solution mère de bleu de méthylène de concentration 1 g/L est préparée dans de l'eau distillée. La solution utilisée pour l'étude est de concentration 5 mg/L. Les solutions d'étalonnage, de concentrations comprises entre 1 et 10 mg/L, sont obtenues par dilution de la solution mère, selon la relation :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \qquad (1)$$

où C_1 et V_1 sont la concentration et le volume prélevé de la solution mère, C_2 et V_2 la concentration et le volume de la solution diluée.

II.2.1.2. Solution de cuivre :

Une solution mère de cuivre (Cu^{2+}) de concentration 1 g/L, exprimée en cuivre, est préparée à partir du sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, M = 249,68 g/mol), dans de l'eau distillée dont le pH est ajusté à 5,5 par quelques gouttes d'acide nitrique (HNO_3) dilué. La masse à peser est donnée par :

$$m = C \cdot V \cdot M \qquad (2)$$

où C est la concentration (mol/L), V le volume (L) et M la masse molaire (g/mol). La solution utilisée pour l'étude est de concentration 8×10^{-4} mol/L. Les solutions de travail et d'étalonnage, de concentrations 2×10^{-4}, 4×10^{-4}, 8×10^{-4}, 12×10^{-4}, 16×10^{-4} et 20×10^{-4} mol/L, sont obtenues par dilution de la solution mère (relation 1), dans la même eau distillée à pH 5,5. Le pH de l'ensemble de ces solutions est maintenu à 5,5.

II.2.2. Méthode d'adsorption du bleu de méthylène (polluant organique) :

Les essais d'adsorption consistent à ajouter 25 mL de solution de bleu de méthylène à une masse de sable, sous agitation moyenne et à température ambiante (25 °C). Le temps d'agitation est de 60 min. Pour chaque effet étudié, seul le paramètre concerné varie, les autres conditions restant fixes.

II.2.2.1. Effet du temps d'agitation :

À 25 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration C_0 = 5 mg/L, on ajoute 0,07 g de sable. Le mélange est agité à une vitesse moyenne, à une température de 25 °C, pendant 5, 15, 30, 45, 60, 120, 180 et 240 min.

II.2.2.2. Effet de la masse d'adsorbant :

À 25 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration C_0 = 5 mg/L, on ajoute une masse de sable variant entre 0,03 et 0,25 g (0,03 ; 0,05 ; 0,07 ; 0,09 ; 0,12 ; 0,15 et 0,25 g). Le mélange est agité à une vitesse moyenne pendant 60 min, à une température de 25 °C.

II.2.2.3. Effet de la concentration initiale :

À 0,07 g de sable, on ajoute 25 mL d'une solution de bleu de méthylène dont la concentration initiale C_0 varie de 1 à 9 mg/L. Le mélange est agité à une vitesse moyenne pendant 60 min, à une température de 25 °C.

II.2.2.4. Effet de la température :

À 0,07 g de sable, on ajoute 25 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration C_0 = 5 mg/L. Le mélange est agité à une vitesse moyenne pendant 60 min, à des températures de 25, 35, 45, 55 et 65 °C.

II.2.2.5. Effet du pH :

À 0,07 g de sable, on ajoute 25 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration C_0 = 5 mg/L, dont le pH varie de 3 à 11. Le mélange est agité à une vitesse moyenne pendant 60 min, à une température de 25 °C.

II.2.3. Méthode d'adsorption du cuivre (polluant minéral) :

Les essais d'adsorption consistent à ajouter 50 mL de solution de cuivre à une masse de sable, sous agitation moyenne, à température ambiante (25 °C), à pH 5,5 et à une concentration de 8×10^{-4} mol/L. Le temps d'agitation est de 60 min. Pour chaque effet étudié, seul le paramètre concerné varie, les autres conditions restant fixes.

Quelques gouttes d'acide nitrique (HNO_3) dilué sont ajoutées à la solution de cuivre pour éviter la précipitation. Après adsorption, le mélange est filtré, puis 5 mL d'ammoniaque (NH_4OH) sont ajoutés au filtrat pour permettre la complexation du cuivre. Il en résulte une coloration bleue limpide, dosée par spectrophotométrie UV-Visible.

II.2.3.1. Effet du temps d'agitation :

À 50 mL d'une solution de cuivre de concentration $C_0 = 8\times10^{-4}$ mol/L et de pH 5,5, on ajoute 3 g de sable. Le mélange est agité à une vitesse moyenne, à une température de 25 °C, pendant 30, 60, 120 et 180 min.

II.2.3.2. Effet de la masse d'adsorbant :

À 50 mL d'une solution de cuivre de concentration $C_0 = 8\times10^{-4}$ mol/L et de pH 5,5, on ajoute une masse de sable variant entre 0,5 et 6 g (0,5 ; 1 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4 ; 5 et 6 g). Le mélange est agité à une vitesse moyenne pendant 60 min, à une température de 25 °C.

e II.2.3.3. Effet de la concentration initiale :

À 3 g de sable, on ajoute 50 mL d'une solution de cuivre de pH 5,5, dont la concentration initiale C_0 prend les valeurs 2×10^{-4}, 4×10^{-4}, 8×10^{-4}, 12×10^{-4}, 16×10^{-4} et 20×10^{-4} mol/L. Le mélange est agité à une vitesse moyenne pendant 60 min, à une température de 25 °C.

II.2.3.4. Effet de la température :

À 3 g de sable, on ajoute 50 mL d'une solution de cuivre de concentration $C_0 = 8\times10^{-4}$ mol/L et de pH 5,5. Le mélange est agité à une vitesse moyenne pendant 60 min, à des températures de 303, 313, 323 et 333 K.

II.2.3.5. Effet du pH :

À 3 g de sable, on ajoute 50 mL d'une solution de cuivre de concentration $C_0 = 8\times10^{-4}$ mol/L, dont le pH prend les valeurs 1, 2, 3, 4 et 5. Le mélange est agité à une vitesse moyenne pendant 60 min, à une température de 25 °C.

Calcul du rendement et de la capacité d'adsorption

Après agitation, la concentration résiduelle du bleu de méthylène ou du cuivre dans la solution est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible, à l'aide de la droite d'étalonnage. Le rendement d'adsorption R (%) et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) sont calculés par les relations suivantes :

$$\mathbf{R\ (\%) = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100} \qquad \mathbf{(3)}$$

$$\mathbf{q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m} \qquad \mathbf{(4)}$$

À l'instant t, la capacité d'adsorption q_t est donnée par :

$$\mathbf{q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m} \qquad \mathbf{(5)}$$

où C_0 est la concentration initiale (mg/L), C_e la concentration à l'équilibre (mg/L), C_t la concentration à l'instant t (mg/L), V le volume de la solution (L) et m la masse de sable (g). Pour

le cuivre, les concentrations exprimées en mol/L sont converties en mg/L à l'aide de la masse molaire du cuivre (63,55 g/mol).

Choix de la longueur d'onde de mesure (λmax)

La longueur d'onde de mesure est fixée à la valeur du maximum d'absorption (λ_{max}) de chaque espèce, d'après la littérature. Pour le bleu de méthylène, λ_{max} = 665 nm [1]. Pour le cuivre, λ_{max} = 610 nm [2].

Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage du bleu de méthylène et du cuivre (Cu^{2+}) sont établies à partir de solutions de concentrations connues, en mesurant leur absorbance à la longueur d'onde λ_{max} de chaque espèce. La droite A = f(C) ainsi obtenue permet de déterminer la concentration résiduelle des échantillons après adsorption.

Références bibliographiques

[1] E. Morgounova, Q. Shao, B. J. Hackel, D. D. Thomas, S. Ashkenazi, « Photoacoustic lifetime contrast between methylene blue monomers and self-quenched dimers as a model for dual-labeled activatable probes », Journal of Biomedical Optics, 2013, 18(5), 056004. DOI : 10.1117/1.JBO.18.5.056004.

[2] Department of Chemistry, University of Louisiana Monroe, « Experiment #7: Quantitative Absorption Spectroscopy », manuel de travaux pratiques. Disponible sur : https://www.ulm.edu/chemistry/courses/manuals/chem1010/experiment_07.pdf (consulté le 21 septembre 2026).

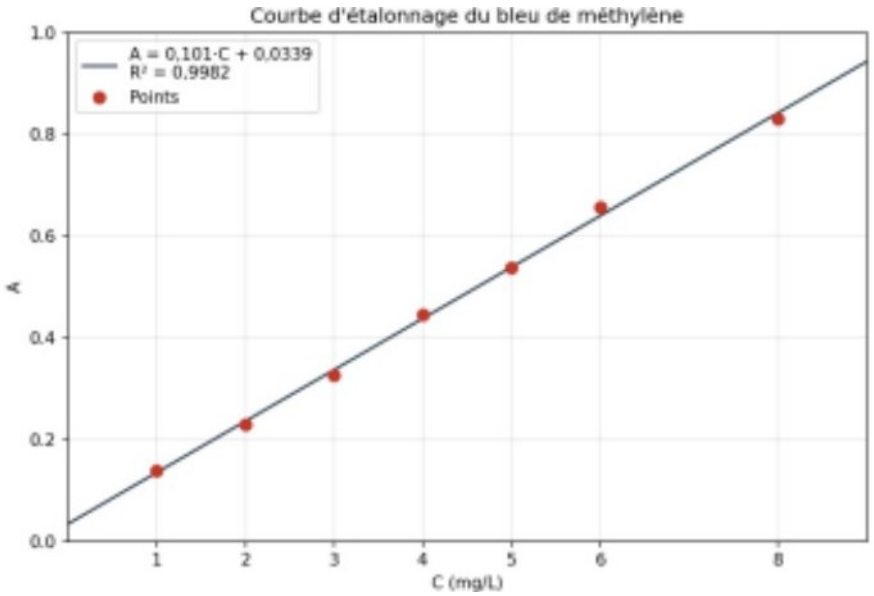


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Sur l'intervalle de concentrations étudié, la courbe obtenue est une droite : la loi de Beer-Lambert (A = ε·l·C) est donc vérifiée.

Le point correspondant à une concentration de 5 mg/L de bleu de méthylène se trouve bien sur cette droite.

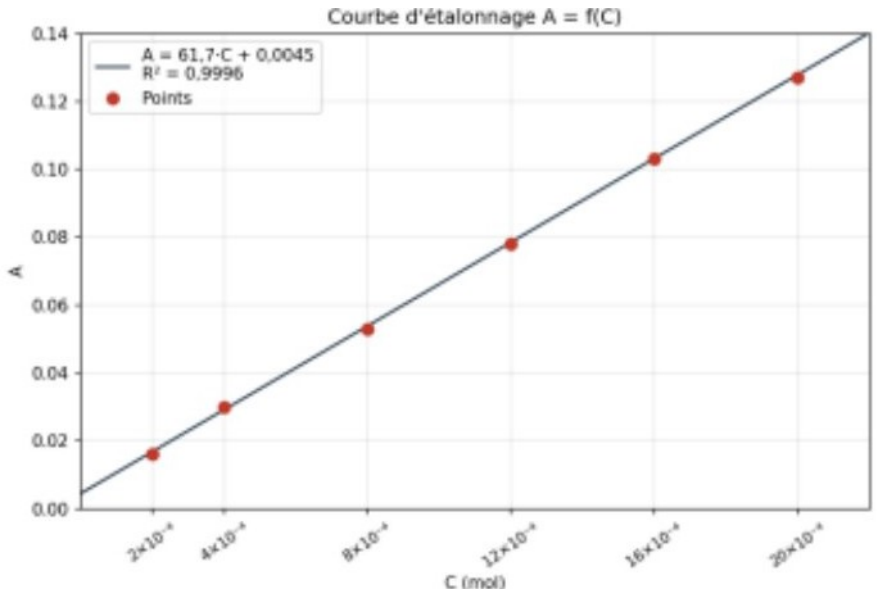


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage de Cu^{2+} dans le sulfate de cuivre

Dans l'intervalle de concentrations étudié, les points sont alignés sur une droite : la loi de Beer-Lambert ($A = \varepsilon \cdot l \cdot C$) est donc vérifiée.

La concentration de 8×10^{-4} mol appartient bien à cette courbe d'étalonnage.

Les ions Cu^{2+} proviennent du sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Étude de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps

Conditions expérimentales : masse d'adsorbant (sable) : m = 0,07 g ; volume de la solution : V = 25 mL = 0,025 L ; concentration initiale : C_0 = 5 mg/L.

Tableau II.3 : Résultats expérimentaux de l'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps

Temps t (min)	Rendement R (%)	q_t (mg/g)
5	25.00	0.335
15	45.00	0.603
30	60.00	0.804
45	66.00	0.884
60	70.00	0.938
120	70.20	0.941
180	70.30	0.942
240	70.30	0.942

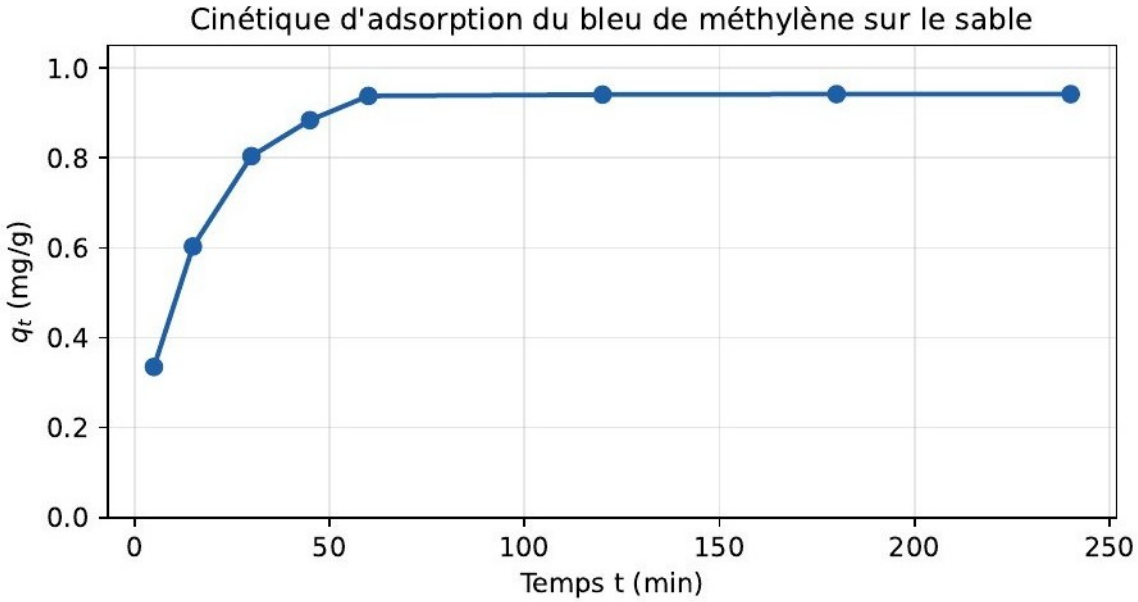


Figure II.7 : Évolution de la quantité adsorbée qt du bleu de méthylène en fonction du temps

L'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'une heure (60 minutes), moment à partir duquel la quantité de bleu de méthylène fixée sur le sable se stabilise.

Effet de la masse d'adsorbant

Conditions expérimentales : concentration initiale C_0 (mg/L) : 5 ; volume de solution V (L) : 0.025 (25 mL) ; température (°C) : 24 ± 1.

Tableau II.4 : Effet de la masse du sable sur l'adsorption du bleu de méthylène

Masse d'adsorbant m (g)	Quantité adsorbée q_e (mg/g)	Rendement R (%)
0.01	2.002	16.0
0.03	1.831	43.9
0.05	1.801	72.1
0.07	1.570	87.9
0.09	1.292	93.0
0.12	0.990	95.0
0.15	0.800	96.0
0.25	0.485	97.0

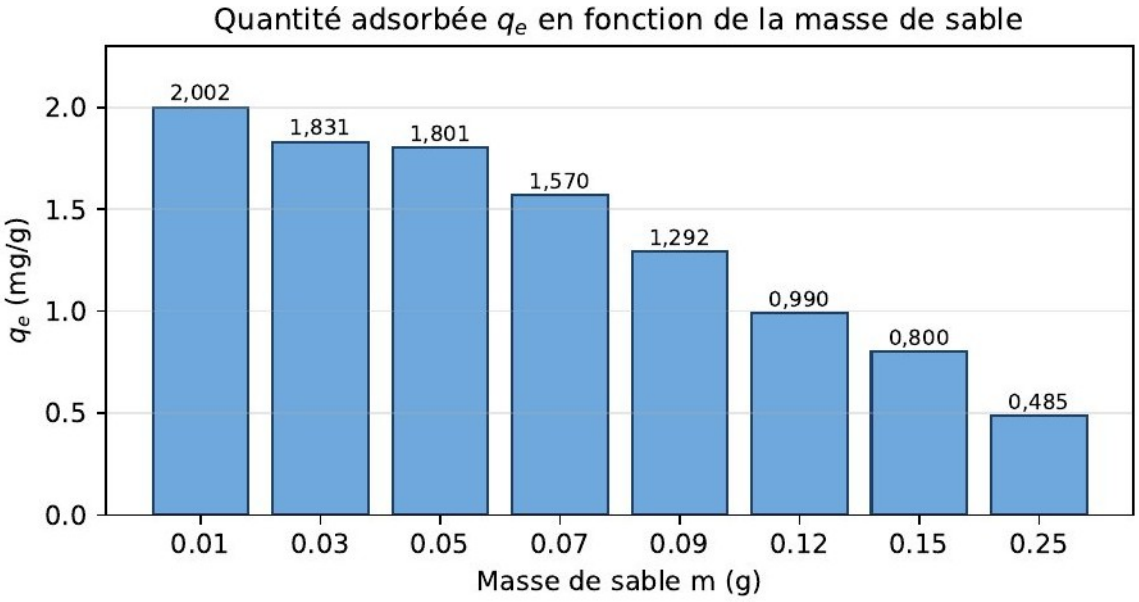


Figure II.8 : Effet de la masse de sable sur la quantité adsorbée qe du bleu de méthylène

L'augmentation de la masse de sable améliore le rendement d'élimination grâce à l'accroissement des sites actifs disponibles, tout en diminuant la capacité d'adsorption unitaire (Qe). D'après la courbe, la masse optimale se situe à 0,07 g, représentant le seuil idéal pour maximiser l'efficacité du traitement.

Étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable en fonction de la concentration initiale

Conditions expérimentales : volume = 25 mL ; masse de sable = 0,07 g ; température = 24 ± 1 °C.

Tableau II.5 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration du bleu de méthylène

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	R (%)
1	0,275	78,0
2	0,555	78,0
3	0,685	64,0
4	0,740	52,0
5	0,785	44,0
6	0,765	36,0
7	0,805	32,0
8	0,775	27,0
9	0,820	25,5

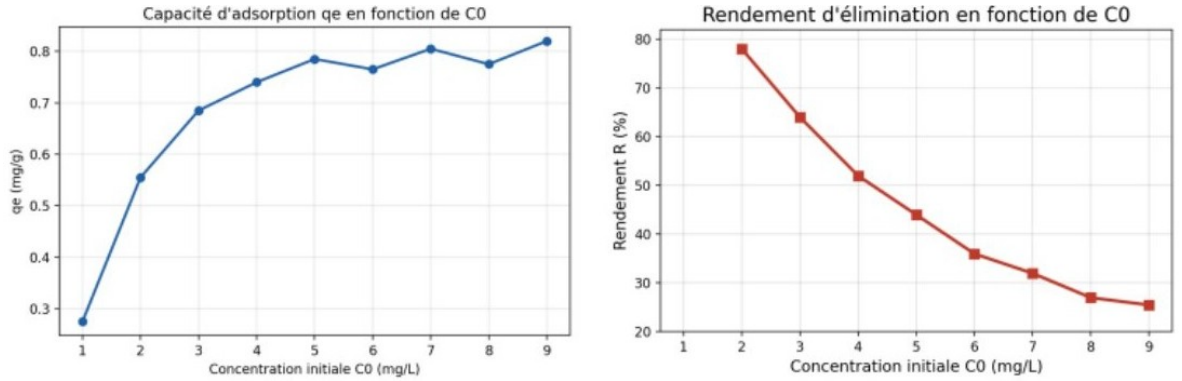


Figure II.9 : Courbes q_e et R en fonction de C_0

Commentaire

La capacité d'adsorption augmente rapidement avec la concentration initiale C0 aux faibles concentrations, pour atteindre le début du palier autour de 5 mg/L avec une capacité d'adsorption maximale d'environ 0,80 mg/g, ce qui traduit la saturation progressive des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant.

Étude de l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable

Conditions expérimentales : concentration initiale C_0 = 5 mg/L, volume V = 25 mL, masse de sable m = 0,07 g, temps d'agitation t = 60 min, vitesse d'agitation moyenne.

Tableau II.6 : Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable.

T (°C)	q_e (mg/g)
25	0,935
35	0,995
45	1,055
55	1,165
65	1,215

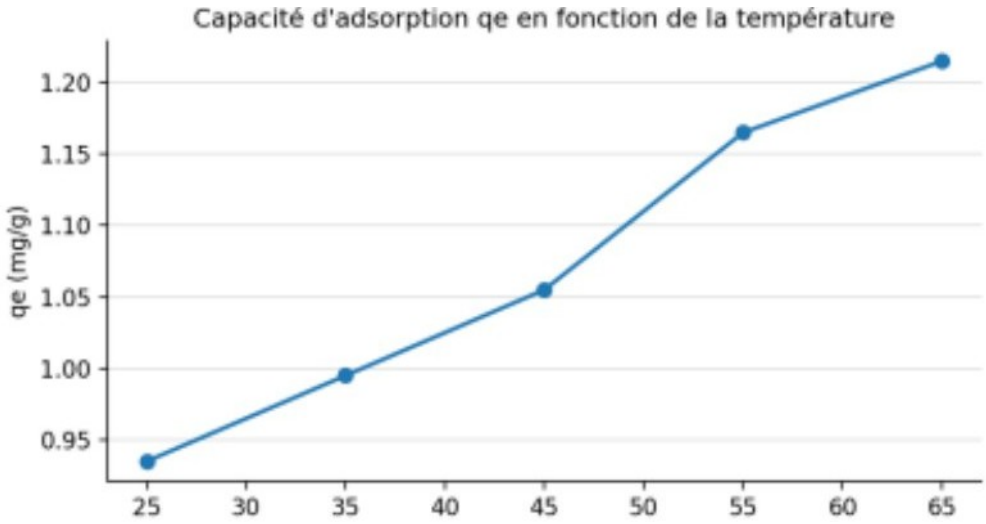


Figure II.10 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène

Commentaire

Évolution générale : On observe une augmentation progressive et quasi-linéaire de la capacité d'adsorption qe lorsque la température augmente de 25 °C à 65 °C.

Interprétation physique : Cette augmentation de qe avec la température indique que le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur le sable littoral est de nature **endothermique.**

Étude de l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable

Conditions expérimentales : V = 25 mL, C_0 = 5 mg/L, m = 0,07 g, température ambiante.

Tableau II.7 : Effet du pH sur la quantité adsorbée de bleu de méthylène sur le sable

pH	q_e (mg/g)	R (%)
2	0,204	11,4
3	0,317	17,8
4	0,443	24,8
5	0,589	33,0
6	0,742	41,5
7	0,893	50,0
8	0,928	52,0
9	0,954	53,4
10	0,971	54,4
11	0,978	54,8
12	0,982	55,0

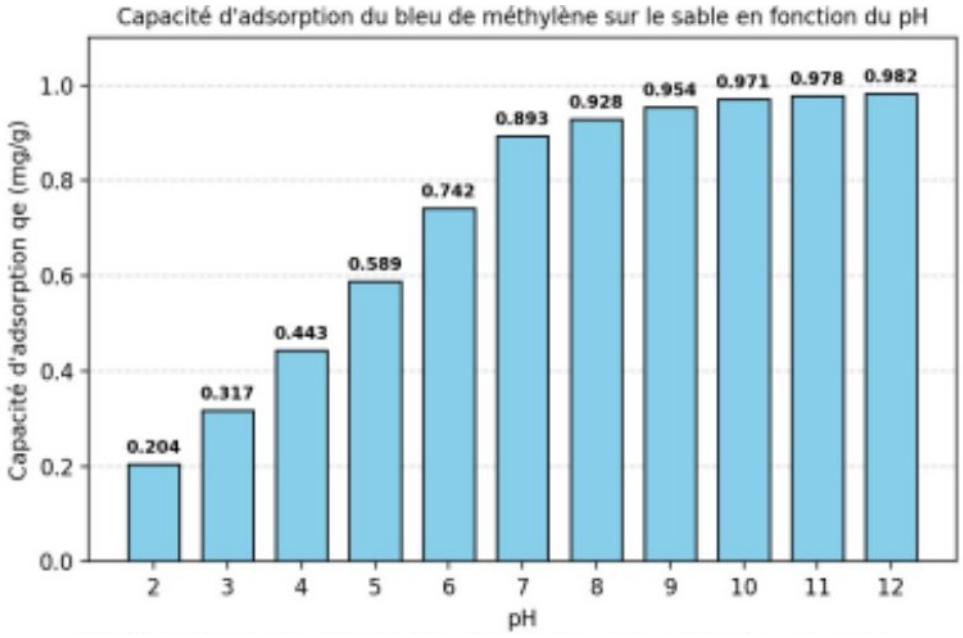


Figure II.11 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène

Commentaire

L'augmentation du pH de 2 à 12 favorise la déprotonation de la surface du sable littoral, réduisant ainsi la concurrence des ions hydrogène (H+) pour les sites actifs. Cette modification de l'état de surface entraîne une hausse continue de la capacité d'adsorption qe, qui progresse de sa valeur initiale de 0,204 mg/g à pH 2 jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0,982 mg/g à pH 12.

Étude de l'adsorption du Cu^{2+} sur le sable en fonction du temps d'agitation

Nous avons étudié l'influence du temps d'agitation sur la quantité de Cu^{2+} adsorbée par le sable, afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.8 et sur la figure II.12 ci-dessous.

Conditions expérimentales : concentration C = 8×10^{-4} mol/L ; volume V = 50 mL ; masse de sable m = 3 g ; pH = 5,5.

Tableau II.8 : Capacité d'adsorption et rendement à différents temps

Temps (min)	q_t (mg/g)	Rendement R (%)
30	0,40	48,54
60	0,56	67,09
120	0,58	69,15
180	0,59	71,22

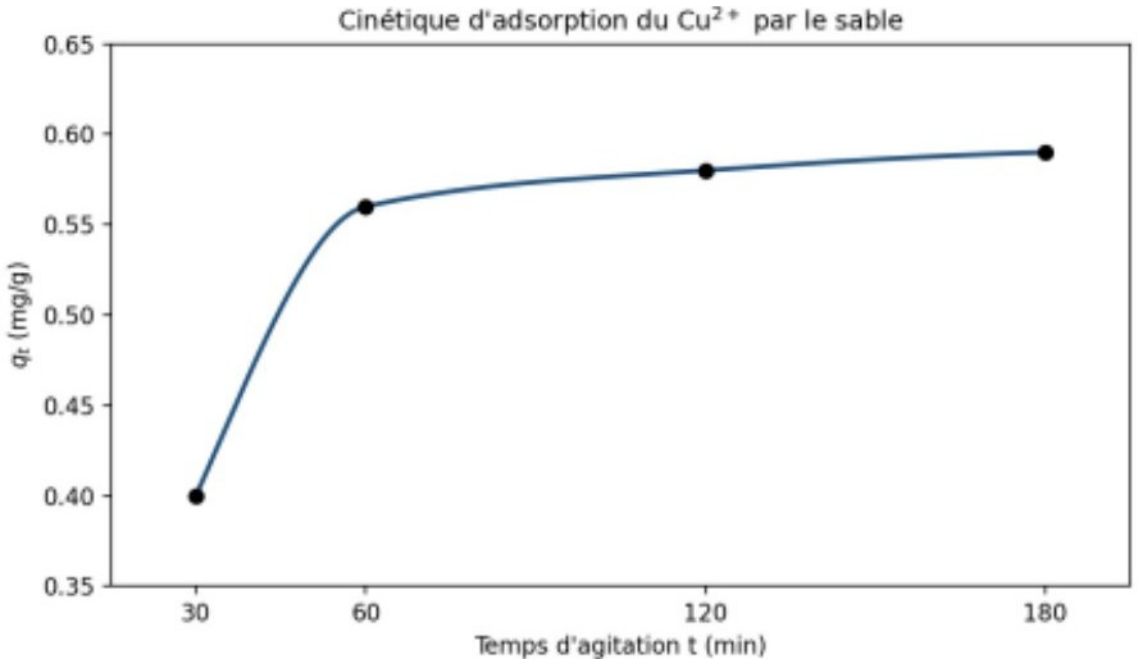


Figure II.12 : Effet du temps d'agitation sur l'adsorption du Cu^{2+} par le sable

Le Cu^{2+} est retenu en grande partie dès la première heure d'agitation (environ 67 %), puis la vitesse d'adsorption diminue peu à peu et le système tend lentement vers l'équilibre.

Effet de la masse de sable sur la fixation des ions cuivre Cu^{2+} par le sable

Nous avons étudié l'influence de la masse de sable sur la quantité de Cu^{2+} adsorbée, afin de déterminer la masse de sable la plus adaptée. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.9 et sur les figures II.13 et II.14.

Conditions expérimentales : concentration C = 8×10^{-4} mol/L ; temps d'agitation : 60 min ; vitesse d'agitation moyenne.

Tableau II.9 : Résultats de l'effet de la masse de sable sur la rétention du Cu^{2+}

Masse de sable m (g)	Q_e (mg/g)	Rendement R (%)
0,5	0,928	18,56
1,0	0,773	30,92
2,0	0,618	49,48
2,5	0,577	57,74
3,0	0,567	68,04
3,5	0,530	74,22
4,0	0,492	78,36
5,0	0,444	88,82
6,0	0,379	91,06

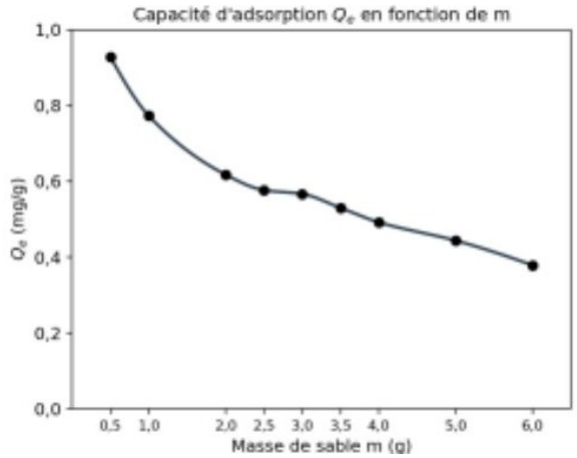


Figure II.13 : Effet de la masse de sable sur la capacité d'adsorption Q_e du Cu^{2+} (sulfate de cuivre pentahydraté) par le sable

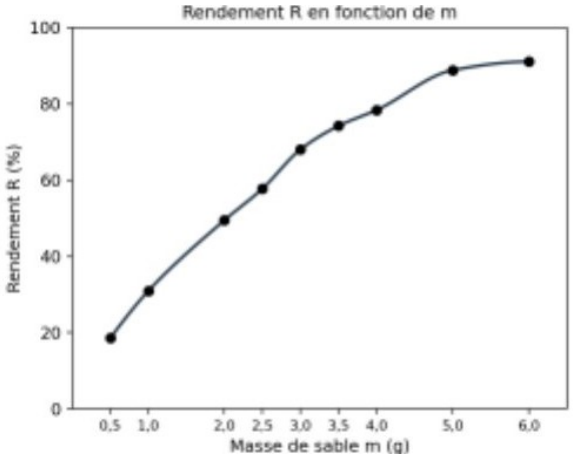


Figure II.14 : Effet de la masse de sable sur le rendement d'élimination du Cu^{2+} (sulfate de cuivre pentahydraté) par le sable

Plus la masse de sable augmente, plus le rendement d'élimination du Cu^{2+} est élevé, car un nombre croissant de sites d'adsorption devient disponible.

Étude de l'adsorption du cuivre sur le sable : effet de la concentration initiale en Cu^{2+} (cuivre provenant du sulfate de cuivre pentahydraté, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$)

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en Cu^{2+} sur la quantité de cuivre adsorbée par le sable. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.10 et sur la figure II.15.

Conditions expérimentales : temps d'agitation : 60 min ; vitesse d'agitation moyenne ; masse de sable m = 3 g.

Tableau II.10 : Résultats de l'effet de la concentration initiale sur la rétention du Cu^{2+}

C_0 (mol/L)	Capacité d'adsorption q_e (mg/g)	Rendement R (%)
2×10^{-4}	0,152	71,64
4×10^{-4}	0,312	73,66
8×10^{-4}	0,461	54,42
12×10^{-4}	0,541	42,60
16×10^{-4}	0,519	30,61
20×10^{-4}	0,548	25,85

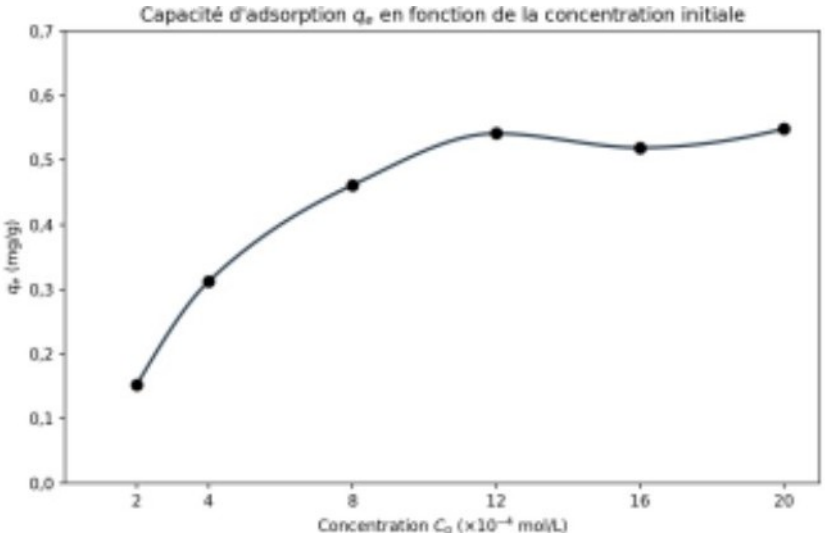


Figure II.15 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption q_e du Cu^{2+} (sulfate de cuivre pentahydraté) par le sable

Quand la concentration initiale passe de 2 à 12×10^{-4} mol/L, q_e croît nettement (de 0,152 à 0,541 mg/g). Au-delà, elle ne varie presque plus, ce qui montre que la surface du sable est proche de la saturation.

Effet de la température sur la fixation des ions cuivre Cu^{2+} par le sable

L'influence de la température sur la rétention des ions Cu^{2+} par le sable a également été examinée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau II.11 et illustrées par la figure II.16.

Conditions expérimentales : concentration C = 8×10^{-4} mol/L ; masse de sable m = 3 g ; vitesse d'agitation moyenne.

Tableau II.11 : Résultats de l'effet de la température sur la rétention des ions Cu^{2+}

Température T (K)	Capacité d'adsorption q_e (mg/g)	Rendement R (%)
303	0,565	67,8
313	0,615	73,8
323	0,675	81,0
333	0,745	89,4

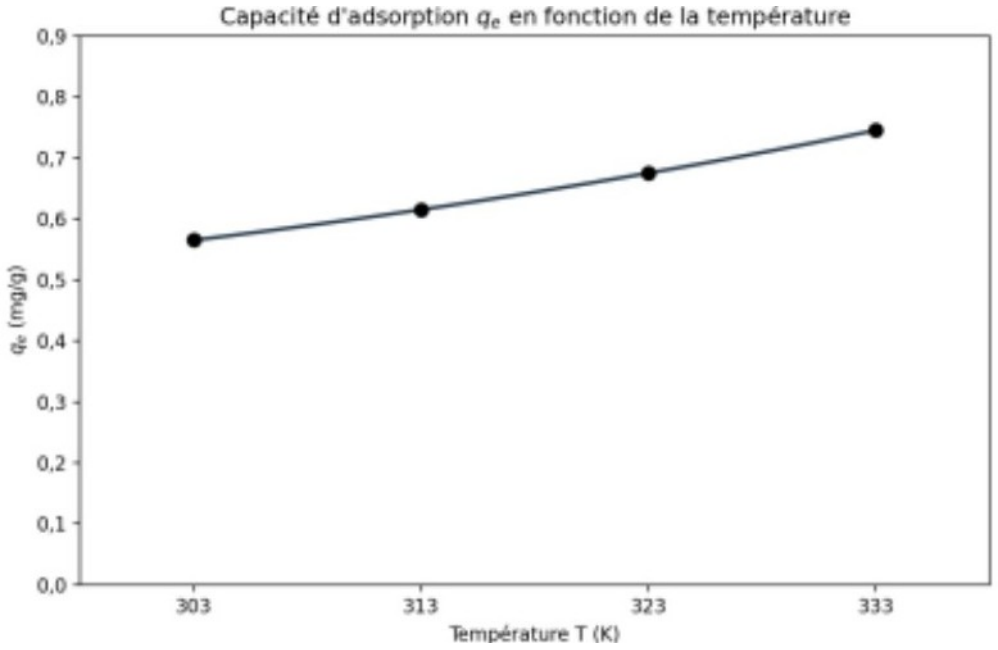


Figure II.16 : Variation de la capacité d'adsorption q_e des ions Cu^{2+} en fonction de la température

Dans l'intervalle de température étudié (303 à 333 K), la capacité d'adsorption augmente avec la température, passant de 0,565 à 0,745 mg/g, ce qui suggère un processus endothermique. Cette tendance ne peut pas être extrapolée à des températures plus élevées, où l'évolution pourrait changer.

Effet du pH de la solution sur l'adsorption du cuivre sur le sable

L'étude de l'effet du pH a été réalisée afin d'évaluer l'influence de l'acidité du milieu sur la rétention des ions Cu^{2+} par le sable. Le pH de la solution constitue un paramètre important de l'adsorption, car il peut modifier les interactions entre les ions métalliques et la surface du matériau adsorbant.

Conditions expérimentales

- **Masse de sable :** 3 g
- **Temps d'agitation :** 60 min
- **Vitesse d'agitation :** moyenne
- **Concentration initiale en Cu^{2+} :** 8×10^{-4} mol·L^{-1}

Tableau II.12 : Résultats de rétention de Cu^{2+} à différents pH

pH	Rendement (R %)	Capacité d'adsorption (mg/g)
1	8,75	0,0729
2	22,34	0,1862
3	37,12	0,3093
4	49,85	0,4154
5	62,40	0,5200

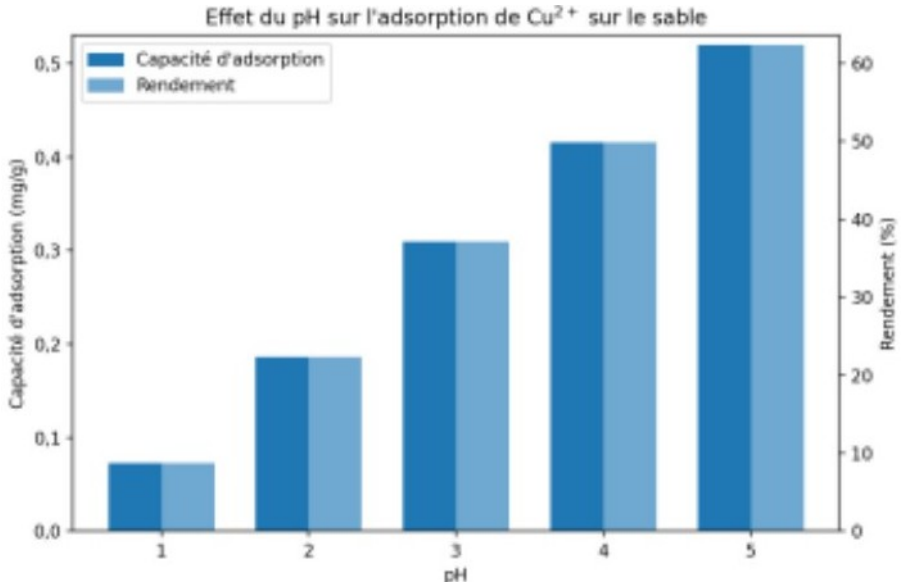


Figure II.17 : Effet du pH sur l'adsorption du Cu^{2+} par le sable

Remarque : Dans les conditions étudiées, l'augmentation du pH de 1 à 5 s'accompagne d'une augmentation progressive du rendement de rétention de Cu^{2+}, de 8,75 % à 62,40 %. Cette évolution montre que, dans l'intervalle de pH étudié, la rétention du cuivre par le sable est favorisée lorsque le pH augmente.

Modélisation d'isotherme d'adsorption

Cette partie traite de la modélisation des équilibres d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre sur le sable. Une isotherme d'adsorption est la courbe $q_e = f(C_e)$, où q_e (mg/g) est la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant et C_e (mg/L) la concentration à l'équilibre en solution, à température constante. Pour décrire ces isothermes, deux modèles classiques sont utilisés : ceux de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir

Ce modèle suppose une adsorption en monocouche sur des sites homogènes et équivalents. Il s'écrit :

$$\mathbf{q_e = q_{max}\, K_L\, C_e / (1 + K_L\, C_e)} \qquad \mathbf{(1)}$$

où q_{max} (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption et K_L (L/mg) la constante de Langmuir. Sa forme linéaire est :

$$\mathbf{C_e/q_e = (1/q_{max})\, C_e + 1/(q_{max}\, K_L)} \qquad \mathbf{(2)}$$

La droite $C_e/q_e = f(C_e)$ a pour pente $1/q_{max}$ et pour ordonnée à l'origine $1/(q_{max} \cdot K_L)$. Le facteur de séparation :

$$\mathbf{R_L = 1 / (1 + K_L\, C_0)} \qquad \mathbf{(3)}$$

indique que l'adsorption est favorable lorsque $0 < R_L < 1$.

Modèle de Freundlich

Ce modèle empirique décrit l'adsorption sur une surface hétérogène. Il s'écrit :

$$\mathbf{q_e = K_F\, C_e^{1/n}} \qquad \mathbf{(4)}$$

où K_F et n sont des constantes. Sa forme linéaire est :

$$\mathbf{\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e} \qquad \mathbf{(5)}$$

La droite $\log q_e = f(\log C_e)$ a pour pente 1/n et pour ordonnée à l'origine $\log K_F$. Une valeur de n supérieure à 1 traduit une adsorption favorable.

Qualité de l'ajustement

La validité de chaque modèle est jugée d'après le coefficient de détermination R^2 de la droite obtenue : plus il est proche de 1, mieux le modèle décrit les résultats expérimentaux.

Allure des isothermes d'adsorption

Les figures II.18 et II.19 présentent les isothermes d'adsorption obtenues pour le bleu de méthylène et pour le cuivre sur le sable.

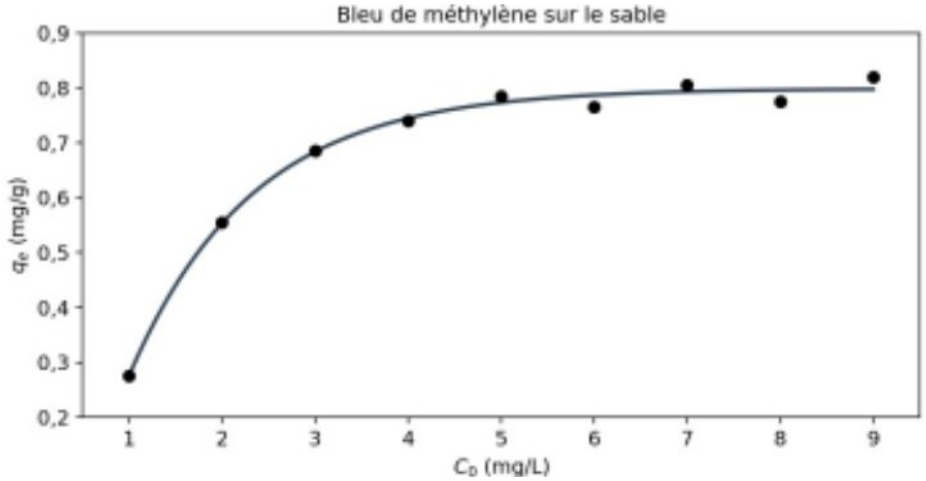


Figure II.18 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le sable

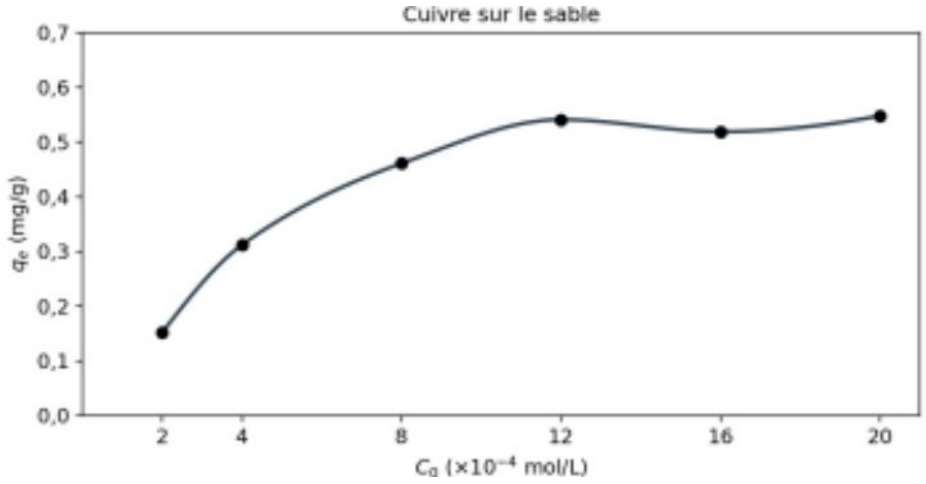


Figure II.19 : Isotherme d'adsorption du cuivre sur le sable

Remarque : D'après l'allure des graphes, les deux isothermes, celle du bleu de méthylène comme celle du cuivre, sont de type L selon la classification de Giles : la quantité adsorbée augmente rapidement à faible concentration, puis la pente diminue et la courbe tend vers un palier, ce qui traduit la saturation progressive des sites d'adsorption.

Modèle de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir, C_e/q_e en fonction de C_e, donne les droites des figures II.20 et II.21. Les équations des droites et leurs coefficients de détermination sont indiqués sur les graphes.

Conditions expérimentales : bleu de méthylène : V = 25 mL, masse de sable m = 0,07 g, température 24 ± 1 °C ; cuivre : masse de sable m = 3 g, temps d'agitation 60 min, vitesse d'agitation moyenne.

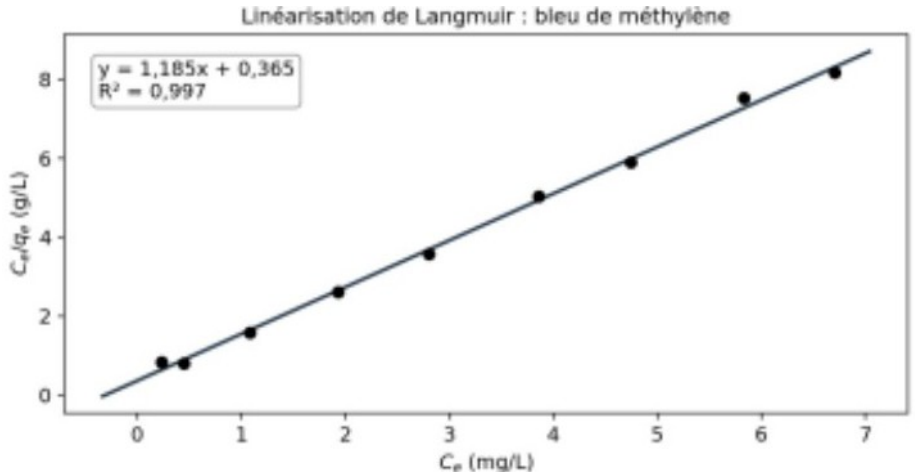


Figure II.20 : Linéarisation de Langmuir pour le bleu de méthylène

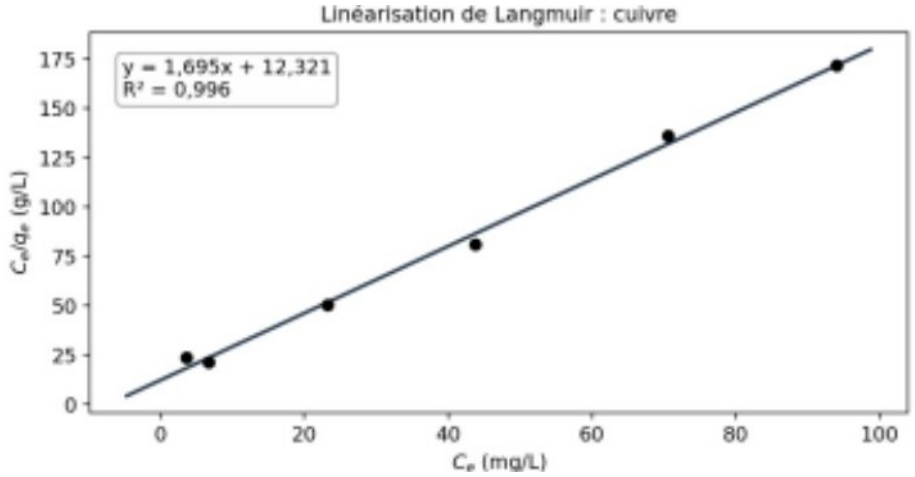


Figure II.21 : Linéarisation de Langmuir pour le cuivre

Paramètres : bleu de méthylène : q_{max} = 0,84 mg/g, K_L = 3,25 L/mg, R_L entre 0,03 et 0,24 ; cuivre : q_{max} = 0,59 mg/g, K_L = 0,138 L/mg, R_L entre 0,05 et 0,36.

Remarque : Dans les deux cas, les points s'alignent bien sur une droite (R^2 = 0,997 pour le bleu de méthylène et 0,996 pour le cuivre), ce qui montre que le modèle de Langmuir décrit correctement les résultats. Les valeurs de R_L comprises entre 0 et 1 indiquent une adsorption favorable.

Modèle de Freundlich

La linéarisation du modèle de Freundlich, log q_e en fonction de log C_e, donne les droites des figures II.22 et II.23. Les équations des droites et leurs coefficients de détermination sont indiqués sur les graphes.

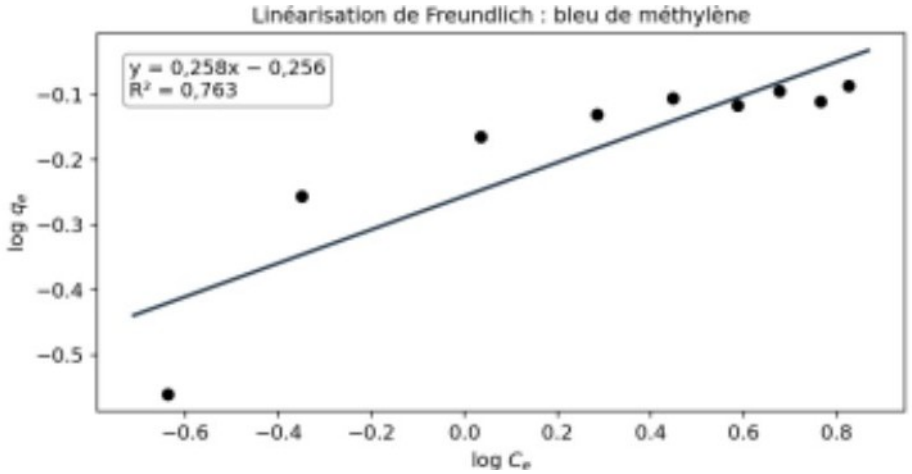


Figure II.22 : Linéarisation de Freundlich pour le bleu de méthylène

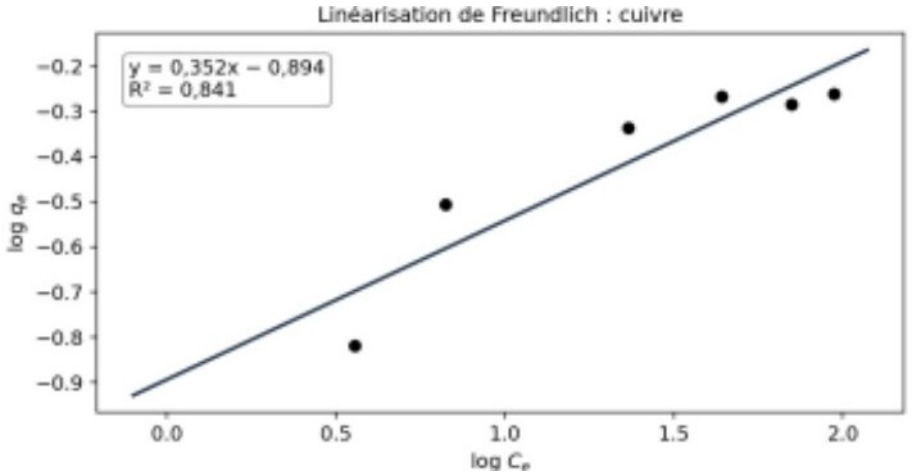


Figure II.23 : Linéarisation de Freundlich pour le cuivre

Paramètres : bleu de méthylène : 1/n = 0,258 (n = 3,88), K_F = 0,555 ; cuivre : 1/n = 0,352 (n = 2,84), K_F = 0,128 (K_F en $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$).

Remarque : Les coefficients de détermination sont nettement plus faibles (R^2 = 0,763 pour le bleu de méthylène et 0,841 pour le cuivre) : les points s'écartent de la droite, donc le modèle de Freundlich décrit moins bien les résultats. Les valeurs de n supérieures à 1 indiquent néanmoins une adsorption favorable.

Comparaison des modèles

Les paramètres des deux modèles, obtenus à partir des droites linéarisées, sont regroupés dans le tableau II.13.

Tableau II.13 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich

Adsorbat	Langmuir				Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	K_F	n	R^2
Bleu de méthylène	0,84	3,25	0,997	0,03–0,24	0,555	3,88	0,763
Cuivre	0,59	0,138	0,996	0,05–0,36	0,128	2,84	0,841

Remarque : Pour le bleu de méthylène comme pour le cuivre, le modèle de Langmuir reproduit mieux les résultats que celui de Freundlich, ce qui suggère une adsorption en monocouche sur des sites homogènes. Le bleu de méthylène présente une capacité maximale plus élevée (0,84 mg/g) et une affinité bien supérieure (K_L = 3,25 L/mg) à celles du cuivre (0,59 mg/g ; 0,138 L/mg).

Étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre (Cu^{2+}) sur le sable

D'après l'étude déjà réalisée pour le bleu de méthylène (concentration de 5 mg/L) et pour le cuivre (Cu^{2+}, concentration de 8×10^{-4} mol/L), nous utilisons les résultats obtenus pour faire l'étude cinétique de leur adsorption sur le sable, à l'aide des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

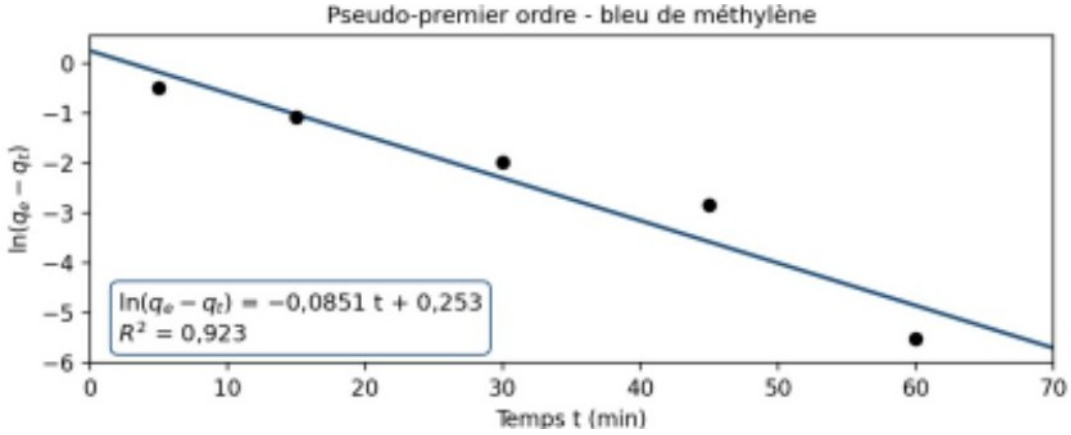


Figure II.24 : pseudo-premier ordre - bleu de méthylène

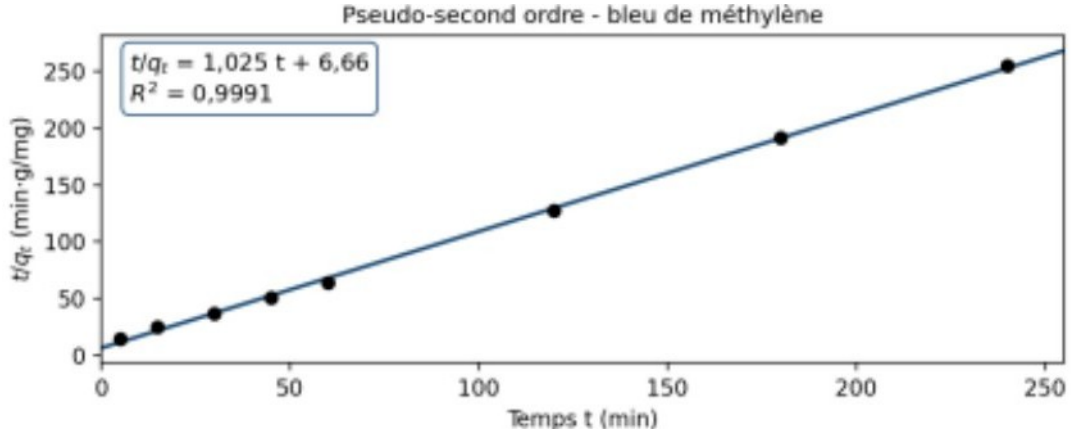


Figure II.25 : pseudo-second ordre - bleu de méthylène

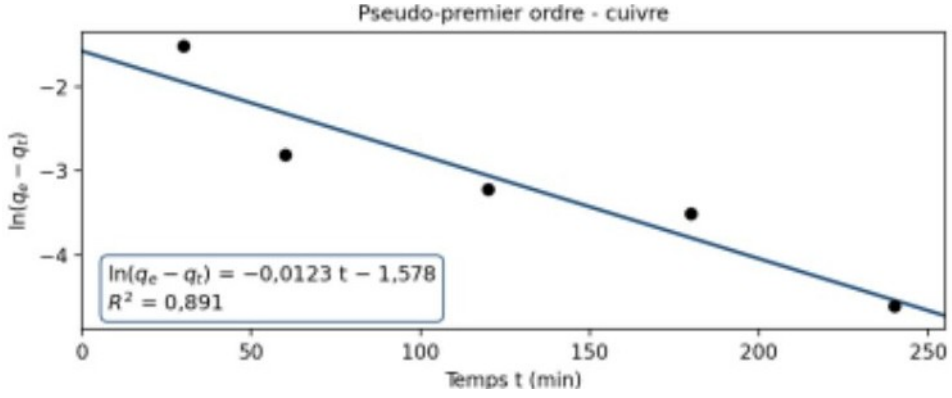


Figure II.26 : pseudo-premier ordre - cuivre

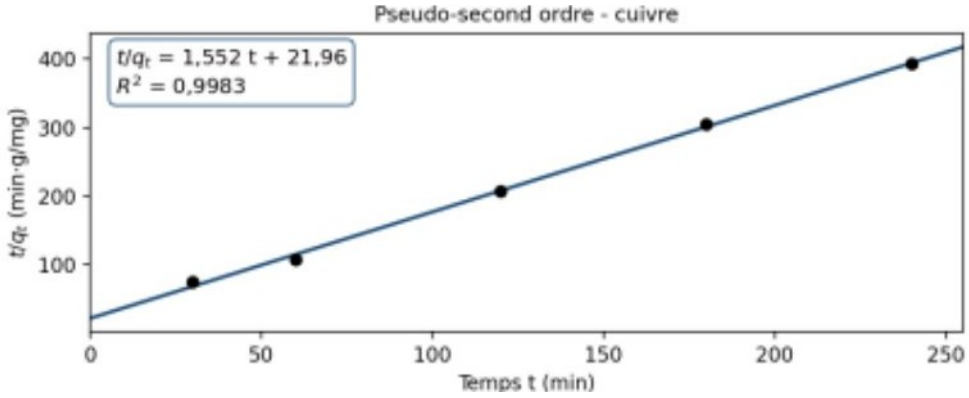


Figure II.27 : pseudo-second ordre - cuivre

Tableau II.14 : Valeurs des paramètres cinétiques du premier et du second ordre

Système	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2 (1er ordre)	k_2 (g·mg^{-1}·min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2 (2e ordre)
Bleu de méthylène	0,0851	1,288	0,923	0,158	0,976	0,9991
Cuivre	0,0123	0,206	0,891	0,110	0,644	0,9983

Conclusion

D'après les valeurs de R^2 obtenues, l'adsorption du bleu de méthylène et celle du cuivre sur le sable sont mieux décrites par le modèle de pseudo-second ordre. Ce résultat n'a rien d'inattendu : en général, les réactions d'adsorption suivent souvent une cinétique de pseudo-second ordre.

Étude thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre (Cu^{2+}) sur le sable

La température est un paramètre très important dans le processus d'adsorption : elle influence à la fois la quantité adsorbée et la spontanéité du phénomène. Nous étudions donc son effet sur l'adsorption du bleu de méthylène (concentration de 5 mg/L) et du cuivre (Cu^{2+}, concentration de 8×10^{-4} mol/L) sur le sable, afin de calculer les paramètres thermodynamiques ΔG°, ΔH° et ΔS°.

Ces paramètres se déduisent de la constante d'équilibre d'adsorption K_c. C'est le rapport entre la concentration de la substance fixée sur le sable ($C_0 - C_e$) et sa concentration restant en solution à l'équilibre (C_e), C_0 étant la concentration initiale. K_c n'a pas d'unité.

$$K_c = (C_0 - C_e) / C_e \qquad (1)$$

$$\Delta G° = - R \cdot T \cdot \ln K_c \qquad (2)$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T \cdot \Delta S° \qquad (3)$$

$$\ln K_c = \Delta S° / R - \Delta H° / (R \cdot T) \qquad (4)$$

ΔG° (kJ/mol) est l'énergie libre d'adsorption (équation 2), ΔH° (kJ/mol) l'enthalpie et ΔS° (J·mol^{-1}·K^{-1}) l'entropie. R = 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1} est la constante des gaz parfaits et T la température absolue (en K).

L'équation (4), dite de van't Hoff, s'obtient en combinant les équations (2) et (3).

Comment tirer ΔH° et ΔS° : on trace ln K_c en fonction de 1/T. On obtient une droite de pente a et d'ordonnée à l'origine b, d'où :

$$\Delta H° = -R \times a \qquad (5)$$

$$\Delta S° = R \times b \qquad (6)$$

ΔG° est ensuite calculée à chaque température à l'aide de l'équation (2).

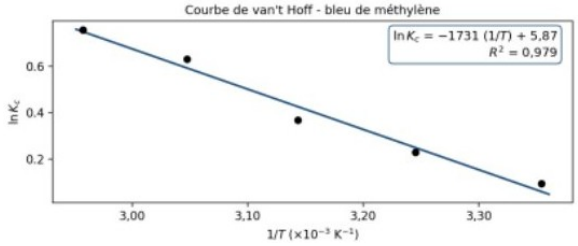


Figure II.28 : courbe ln K_c = f(1/T) - bleu de méthylène

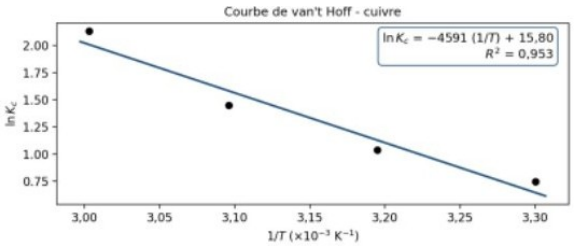


Figure II.29 : courbe ln K_c = f(1/T) - cuivre

Tableau II.15 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre sur le sable

Système	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J·mol^{-1}·K^{-1})
Bleu de méthylène	298	-0,23	14,4	48,8
	308	-0,59		
	318	-0,97		
	328	-1,72		
	338	-2,12		
Cuivre	303	-1,88	38,2	131,3
	313	-2,69		
	323	-3,89		
	333	-5,90		

Commentaire des résultats

ΔH° > 0 : l'adsorption est endothermique, elle augmente avec la température, surtout pour le cuivre. La valeur de ΔH° est faible pour le bleu de méthylène (adsorption plutôt physique) et plus élevée pour le cuivre (interaction plus forte).

ΔS° > 0 : le désordre augmente à l'interface solide/solution.

ΔG° < 0 : l'adsorption est spontanée, et plus favorable quand la température augmente.

Ces résultats ne sont valables que dans l'intervalle de température étudié.

Sable noir magnétique

Synthèse par coprécipitation de la magnétite sur sable et perspectives pour la dépollution

Introduction

Les métaux lourds (chrome, cuivre, plomb, cadmium…) et les métalloïdes toxiques comme l'arsenic comptent parmi les polluants les plus préoccupants de l'eau, car ils ne se dégradent pas. Parmi les matériaux étudiés pour les éliminer, le sable enrobé de magnétite (Fe_3O_4) s'impose comme un adsorbant prometteur, à la fois efficace et facile à manipuler. Contrairement aux nanoparticules, difficiles à récupérer, la magnétite fixée sur le sable reste en place et peut être séparée de l'eau par simple filtration ou à l'aide d'un aimant [1–3].

Le sable noir naturel, ou sable magnétique, doit sa couleur et ses propriétés magnétiques à la magnétite. Son abondance, son faible coût, sa disponibilité et sa séparabilité magnétique en font un candidat particulièrement intéressant comme adsorbant naturel pour le traitement des eaux. Ces propriétés peuvent être reproduites au laboratoire en déposant une couche de magnétite à la surface de grains de sable ordinaire, par coprécipitation d'ions ferreux et ferriques en milieu basique.

Ce document présente d'abord le sable noir et le principe de sa synthèse, puis le matériel nécessaire et le protocole expérimental détaillé, illustré par des photos des différentes étapes. Il décrit ensuite un test simple de vérification du caractère magnétique du sable obtenu à l'aide d'une barre aimantée. Une étude théorique rassemble enfin les résultats publiés sur l'adsorption des métaux lourds par le sable enrobé de magnétite, ce qui conduit à se demander si ce matériau peut aussi retenir le cuivre et un colorant, le bleu de méthylène. Les perspectives ouvertes par ces travaux, notamment la décontamination directe sur site des sols pollués autour des sites miniers [4, 5], sont discutées en fin de document.

Les références citées, numérotées dans l'ordre de leur première apparition, sont regroupées à la fin du document.

Le sable noir (sable magnétique naturel)

Le sable noir, aussi appelé sable magnétique naturel ou « iron sand », est un matériau détritique formé par l'érosion et la fragmentation de roches volcaniques riches en minéraux ferromagnésiens. Transporté par les cours d'eau puis déposé sur les plages par l'action des vagues et des courants, il se concentre naturellement sous forme de dépôts sombres, souvent visibles en bandes sur le littoral en raison de sa densité supérieure à celle du sable siliceux classique [6].

La couleur du sable est directement liée à la nature et au degré d'oxydation du fer qu'il contient. On distingue généralement trois cas :

- **Sable noir :** sa teinte sombre provient de la magnétite (Fe_3O_4), un oxyde de fer mixte (Fe^{2+}/Fe^{3+}) appartenant à la famille des ferrites. C'est cette phase qui confère au sable son opacité et surtout ses propriétés magnétiques, exploitées ici pour séparer l'adsorbant de la solution traitée [7].

- **Sable rouge :** sa coloration provient de l'hématite (α-Fe_2O_3), un oxyde de fer entièrement trivalent (Fe^{3+}), bien cristallisé et thermodynamiquement stable, qui donne aux sols et sables une teinte allant du rouge brique au rouge sombre [7].
- **Sable brun :** cette teinte plus terne résulte le plus souvent d'oxyhydroxydes de fer tels que la goethite (α-FeOOH) ou la lépidocrocite (γ-FeOOH), phases hydratées et moins cristallisées que l'hématite ; c'est également sous cette forme que se manifeste la rouille lorsque le fer s'oxyde progressivement en présence d'humidité et d'oxygène [7].

C'est précisément cette sensibilité du fer à son état d'oxydation qui justifie une attention particulière lors de la synthèse en laboratoire : l'objectif est d'obtenir spécifiquement la phase magnétite (ferrite noire, Fe_3O_4), stable et magnétique, plutôt qu'un oxyhydroxyde de fer (brun, instable) qui évoluerait avec le temps vers la rouille. Cette combinaison — abondance, faible coût, disponibilité et séparabilité magnétique — rend le sable noir particulièrement intéressant comme adsorbant naturel pour le traitement des eaux, notamment pour la rétention de colorants cationiques comme le bleu de méthylène.

Principe de la synthèse

Le sable noir est obtenu au laboratoire par co-précipitation de fer sur un support de sable (silice), selon le principe de la méthode de Massart [8] : des ions ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}), dans un rapport molaire 1:2, précipitent conjointement en milieu basique pour former une couche de magnétite (Fe_3O_4) à la surface des grains [9] :

$$\mathbf{Fe^{2+} + 2\ Fe^{3+} + 8\ OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2O}$$

Trois paramètres conditionnent directement l'obtention d'une magnétite pure plutôt que d'une phase instable amenée à rouiller :

- **pH :** milieu franchement basique, pH ≥ 11 (ajout de NaOH ou NH_4OH) ; en dessous, la précipitation reste incomplète et forme des phases mal cristallisées [9].
- **Température :** réaction généralement conduite entre température ambiante et ~80 °C ; elle accélère la cinétique de précipitation et contrôle la taille et la cristallinité des particules formées — plus la température est élevée, plus la cristallisation est rapide et homogène [8].
- **Atmosphère :** agitation continue et exposition à l'oxygène limitée, pour éviter l'oxydation du Fe^{2+} résiduel et la dérive de la magnétite vers la maghémite (γ-Fe_2O_3) ou des oxyhydroxydes bruns [8].

Après précipitation, le sable enrobé est lavé à l'eau distillée puis séché à 60 °C — une température volontairement plus basse que les 105 °C utilisés pour le sable brut, afin d'éviter la transformation de la magnétite en maghémite ou en hématite [10] — avant caractérisation (FTIR) et test d'adsorption du bleu de méthylène et du cuivre.

Matériel et réactifs

Sable : sable brut, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché.

Tableau II.16 : Matériel et réactifs utilisés pour la synthèse du sable noir

Réactifs	Verrerie	Appareils
• Chlorure ferreux tétrahydraté ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) • Chlorure ferrique hexahydraté ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) • Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) ou hydroxyde de sodium (NaOH) • Eau distillée	• Béchers • Cristallisoir • Éprouvette graduée • Entonnoir et papier filtre	• Balance analytique • Agitateur magnétique chauffant • pH-mètre • Étuve de séchage • Aimant permanent • Micropipette (dosage du NH_4OH)

Méthode de synthèse — sable noir magnétique par coprécipitation

Principe

Cette expérience repose sur la coprécipitation d'ions Fe^{3+} et Fe^{2+} en milieu basique pour former de la magnétite (Fe_3O_4), qui vient s'enrober à la surface des grains de sable. L'ajout d'une base (NH_4OH) sur un mélange de chlorure ferrique et de chlorure ferreux provoque la précipitation simultanée des deux espèces de fer sous forme d'oxyde magnétique noir.

La réaction de synthèse de la magnétite est une coprécipitation en milieu basique. La base (NH_4OH) libère des ions hydroxyde, qui précipitent d'abord les deux fers sous forme d'hydroxydes :

$$\mathbf{Fe^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_2}$$

$$\mathbf{Fe^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_3}$$

Ces hydroxydes se combinent ensuite pour former la magnétite :

$$\mathbf{Fe(OH)_2 + 2\ Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2O}$$

Bilan global, avec les réactifs utilisés :

$$\mathbf{FeCl_2 + 2\ FeCl_3 + 8\ NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4 + 8\ NH_4Cl + 4\ H_2O}$$

La formation de magnétite nécessite deux précurseurs de fer, dans des quantités précises :

- Fe^{3+} (fer III), apporté par 8,1 g de $FeCl_3$
- Fe^{2+} (fer II), apporté par 4,0 g de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$

Ces deux quantités correspondent à un rapport molaire Fe^{3+}:Fe^{2+} d'environ 2:1, qui est indispensable pour obtenir la magnétite (Fe_3O_4) — la seule forme d'oxyde de fer avec de bonnes propriétés magnétiques permanentes. Un déséquilibre entre les deux quantités donnerait un autre oxyde de fer (par exemple de la maghémite ou de l'hématite), qui ne présenterait pas les mêmes propriétés magnétiques.

Étapes de synthèse

1. **Préparation des solutions de fer :** dissolution séparée de 8,1 g de $FeCl_3$ et de 4,0 g de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, chacun dans 100 mL d'eau, pour obtenir les précurseurs ioniques Fe^{3+} et Fe^{2+} dans le rapport requis.

2. **Mélange :** combinaison des deux solutions, permettant d'obtenir le rapport molaire approprié entre les deux espèces de fer.

3. **Ajout du support solide :** incorporation de 50 g de sable, qui sert de substrat inerte sur lequel la magnétite va précipiter et adhérer.

4. **Homogénéisation :** agitation de 15 minutes pour assurer une dispersion uniforme des ions en solution autour des grains de sable.

5. **Activation thermique :** chauffage à 70 °C sous agitation continue, favorisant la cinétique de réaction et la formation de cristaux de magnétite.

6. **Précipitation contrôlée :** ajout lent de 20 mL de NH_4OH sur 10 à 15 minutes. L'ajout progressif de la base évite une précipitation trop rapide et incontrôlée, ce qui favoriserait la formation de particules mal cristallisées ou d'oxydes de fer non magnétiques.

7. **Maturation :** poursuite de l'agitation à 70 °C pendant 45 minutes, permettant la croissance et la stabilisation des cristaux de magnétite sur les grains de sable.

8. **Refroidissement :** retour à température ambiante avant manipulation.

9. **Purification :** décantation et lavages successifs (3 à 5 fois) à l'eau distillée, afin d'éliminer les sous-produits ioniques (Cl^-, NH_4^+) et les espèces non liées au sable.

10. **Séchage :** maintien à 45 °C pendant quelques heures pour éliminer l'eau résiduelle et stabiliser le revêtement.

Résultat

Des grains de sable recouverts d'une fine couche de magnétite, attirables par un aimant, obtenus en un seul cycle de traitement.

Photos de la synthèse



Figure II.30 : Sable brut (beige), lavé et séché.



Figure II.31 : Synthèse en cours : mélange chauffé et agité sur l'agitateur magnétique chauffant.

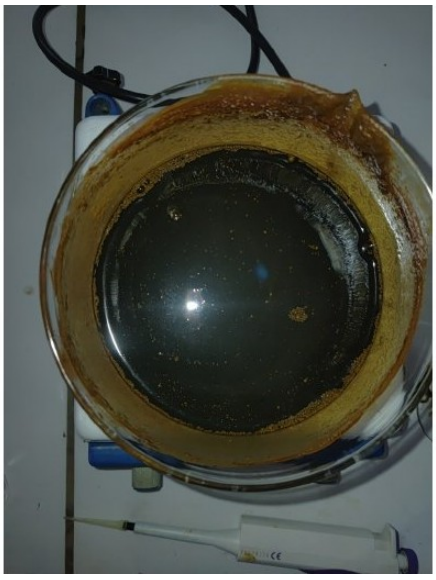


Figure II.32 : Mélange réactionnel dans le bécher pendant la synthèse.



Figure II.33 : Sable obtenu après séchage.

Preuve du caractère magnétique : attraction par une barre aimantée

La preuve la plus pertinente que le sable obtenu est bien magnétique est son attraction par une barre aimantée : seuls les grains recouverts de magnétite s'y attachent, alors que le sable brut n'est pas attiré. Ce comportement permet aussi de séparer les deux types de sable.

Protocole

1. **Mélange :** placer dans un récipient une masse équitable de sable magnétique (noir) et de sable brut (beige), puis mélanger.
2. **Plongée de la barre :** plonger la barre aimantée dans le récipient et la remuer dans le mélange. Les grains noirs s'attachent à la barre ; les grains beiges restent au fond.
3. **Détachement :** retirer la barre et détacher les grains de sable noir de la barre, dans un bac de récupération.
4. **Répétition :** replonger la barre dans le mélange et refaire l'opération plusieurs fois.

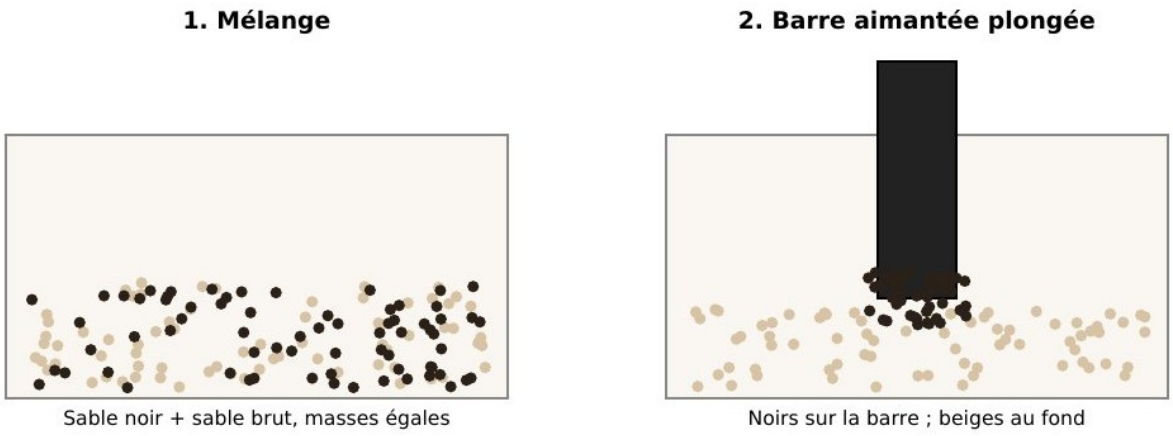


Figure II.34 : Schéma des étapes 1 et 2 : mélange, puis attraction du sable noir par la barre aimantée.

Résultat de la preuve

Après pesée, on trouve une récupération de presque 100 % du sable magnétique.

Étude théorique : adsorption des métaux lourds sur sable enrobé de magnétite

Les métaux lourds (chrome, cuivre, plomb, cadmium…) et les métalloïdes toxiques comme l'arsenic comptent parmi les polluants les plus préoccupants de l'eau, car ils ne se dégradent pas. Le sable enrobé de magnétite (Fe_3O_4) s'impose comme un adsorbant prometteur pour les éliminer, à la fois efficace et facile à manipuler. Contrairement aux nanoparticules, difficiles à récupérer, la magnétite fixée sur le sable reste en place et peut être séparée de l'eau par simple filtration [2, 3].

Les résultats publiés sont frappants. La concentration d'arsenic(V) est passée de 6700 µg/L à moins de 5 µg/L, soit plus de 99,9 % d'élimination et une valeur inférieure à la limite de 10 µg/L de l'OMS [1]. Plus de 99 % du chrome(VI), un métal lourd, a été retiré en colonne avec 10 % de sable enrobé (72 % avec 100 % de sable enrobé), avec une fixation irréversible du polluant ; le matériau conserve 47 % de sa capacité même en présence d'oxygène [2]. Enfin, une concentration de 1 mg/L de Cr(VI) a été ramenée à 0,022 mg/L dans une eau synthétique et à 0,029 mg/L dans une eau usée pharmaceutique, soit environ 98 % et 97 % d'élimination [3].

Ces performances soulèvent une question : ce matériau peut-il aussi retenir un autre métal lourd, le cuivre, ainsi qu'un colorant, le bleu de méthylène ? Ces résultats ouvrent la voie à des travaux complémentaires sur l'adsorption du cuivre et du bleu de méthylène par le sable magnétique.

Perspectives

Les études déjà réalisées ouvrent des perspectives pour l'utilisation de ce sable magnétique dans la dépollution. Les oxydes de fer, comme la magnétite, fixent efficacement les métaux lourds et se récupèrent à l'aide d'un aimant après traitement. Des nanoparticules de Fe_3O_4 ont ainsi retiré entre 63,5 et 98,3 % de plusieurs métaux lourds dans l'eau [5]. Une étude récente menée sur des sols miniers contaminés a permis d'extraire jusqu'à 65 % du cadmium et du plomb et 62 % du zinc [4].

Jusqu'ici, la dépollution de l'eau se fait le plus souvent sur un site dédié : l'eau contaminée est acheminée vers une station de traitement. Un sol, en revanche, ne peut pas être déplacé pour être décontaminé. Avec un sable magnétique récupérable mécaniquement, c'est le traitement qui va vers la pollution : il devient possible de décontaminer les terrains directement sur place, parcelle par parcelle, en particulier autour des sites miniers et des régions contaminées. C'est cette approche mobile, au plus près du terrain, qui fait la différence avec les méthodes classiques.

Références

[1] Kango, S. et Kumar, R. (2016). Magnetite nanoparticles coated sand for arsenic removal from drinking water. *Environmental Earth Sciences*, 75, 381. DOI : 10.1007/s12665-016-5282-5

[2] Sorwat, J., Mellage, A., Maisch, M., Kappler, A., Cirpka, O. A. et Byrne, J. M. (2021). Chromium (VI) removal kinetics by magnetite-coated sand: Small-scale flow-through column experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 415, 125648. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2021.125648

[3] Lakhanpal, S., Dhulia, A. et Ganguly, R. (2021). Magnetite coated sand adsorbent for Cr(VI) removal from synthetic and pharmaceutical wastewater: adsorption isotherms and kinetics. *Arabian Journal of Geosciences*, 14, 1180. DOI : 10.1007/s12517-021-07559-5

[4] Use of magnetite nanoparticles and magnetic separation for the removal of metal(loid)s from contaminated mine soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2025.

[5] Fast removal of heavy metals from water and soil samples using magnetic Fe_3O_4 nanoparticles. *PubMed*, PMID 32948942.

[6] Wikipedia contributors. « Black sand » ; « Placer deposit ». Encyclopédie en ligne. Consulté en 2026. (Formation des sables noirs par tri gravitaire des minéraux lourds sur les plages ; seuil de densité spécifique ~2,58–2,9 pour l'accumulation en placers.)

[7] Cornell, R.M., Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim, 664 p.

[8] Massart, R. (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2), 1247–1248.

[9] Kang, Y.S., Risbud, S., Rabolt, J.F., Stroeve, P. (1996). Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and γ-Fe_2O_3 Particles. *Chemistry of Materials*, 8(9), 2209–2211.

[10] Silica Magnetite Adsorbent: Effect of Drying Temperature of Silica Sol Gel on Magnetite Core Structure. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, Diponegoro University, Indonesia (2018).

CONCLUSION GÉNÉRALE

La pollution des eaux par les colorants industriels et les métaux lourds représente aujourd'hui une menace sérieuse pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Dans ce contexte, ce travail a eu pour objectif d'évaluer la capacité d'un matériau naturel, local et peu coûteux, le sable littoral de Marsa Ben M'Hidi (wilaya de Tlemcen), à éliminer deux polluants modèles en solution aqueuse : un colorant cationique, le bleu de méthylène, et un métal lourd, le cuivre Cu^{2+}.

Après un simple lavage à l'eau distillée, le sable a été utilisé comme adsorbant en système batch. L'étude de l'influence des principaux paramètres opératoires a permis de dégager les résultats suivants :

- **Temps de contact :** l'adsorption est rapide et l'équilibre est atteint en une heure environ pour les deux polluants.
- **Masse d'adsorbant :** l'augmentation de la masse de sable améliore le rendement d'élimination, grâce à un plus grand nombre de sites actifs disponibles, jusqu'à atteindre un palier.
- **Concentration initiale :** la quantité adsorbée augmente avec la concentration puis se stabilise, ce qui traduit la saturation progressive des sites de surface.
- **pH :** il joue un rôle déterminant. La rétention du cuivre est favorisée en milieu faiblement acide, vers pH 5 à 5,5. L'adsorption du bleu de méthylène augmente avec le pH, grâce à l'attraction électrostatique entre la surface du sable, devenue plus négative, et le colorant cationique.
- **Température :** son élévation augmente la capacité d'adsorption pour les deux polluants.

La modélisation des résultats a permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu :

- **Isothermes :** le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes que celui de Freundlich, ce qui indique une adsorption en monocouche sur des sites homogènes.
- **Cinétique :** elle suit le modèle de pseudo-second ordre pour le bleu de méthylène comme pour le cuivre.
- **Thermodynamique :** l'étude thermodynamique a permis de préciser la nature du phénomène.
  - **Spontanéité :** la variation d'enthalpie libre $\Delta G°$ est négative à toutes les températures étudiées. L'adsorption est donc spontanée, et elle devient plus favorable lorsque la température augmente.
  - **Caractère endothermique :** la variation d'enthalpie $\Delta H°$ est positive, ce qui confirme que l'adsorption est endothermique.
  - **Nature physique :** les valeurs de $\Delta H°$ restent faibles, inférieures à 40 kJ/mol, ce qui indique une adsorption de nature physique (physisorption). L'interaction est cependant un peu plus forte dans le cas du cuivre.
  - **Désordre :** la variation d'entropie $\Delta S°$ est positive. Le désordre augmente donc à l'interface solide/solution au cours de l'adsorption, probablement en

raison de la libération des molécules d'eau qui entouraient les polluants et la surface du sable.

Ce travail montre ainsi que le sable littoral brut, abondant et disponible localement, est capable de retenir à la fois un polluant organique et un polluant métallique, dans des conditions simples et peu coûteuses. Ses capacités d'adsorption restent toutefois modestes, ce qui invite à améliorer ses performances par une modification de surface.

C'est dans cette optique qu'un nouveau matériau a été préparé : un sable enrobé de magnétite (Fe_3O_4), obtenu par coprécipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu basique. Son principal atout, vérifié à l'aide d'une barre aimantée, est d'être attiré par un aimant, ce qui permet de le récupérer mécaniquement après traitement. Cette propriété ouvre des perspectives intéressantes. Jusqu'à présent, la dépollution se fait le plus souvent dans des sites fixes, comme les stations de traitement, vers lesquels l'eau contaminée doit être acheminée. Or un sol pollué ne peut pas être déplacé. Des études complémentaires sont ainsi envisagées afin d'explorer une autre approche, dans laquelle le traitement irait vers la pollution : un sable magnétique, récupérable mécaniquement, pourrait alors être mis à profit pour la dépollution des terrains directement sur place, notamment autour des sites miniers et des zones contaminées.