



DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MER ET DE L'AQUACULTURE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par

NEGGAZ Fayza

Pour l'obtention du diplôme de

Master

En hydrobiologie marine et continentale

Spécialité: Bioressources Marines

Thème

**Adsorption du chrome par une hydroxyapatite à base
de test d'oursin *Paracentrotus lividus***

(Lamarck 1816)

Devant le Jury

Président	Dr BELBACHIR. N	MCB	U. Mostaganem
Examineur	Mme BELLAMI. M	MAA	U. Mostaganem
Encadreur	Mme BELHAKEM. F	MCA	U. Mostaganem

« Je préfère une tête bien faite qu'une tête bien pleine. »

Emmanuel Aragon citant Michel de Montaigne

« Qui pense peu se trompe beaucoup. »

Léonard de Vinci

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant, pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté d'étudier et qui m'a permis réaliser ce modeste travail.

Remerciements très chaleureux vont à **Mme** BELHAKEM FADILA ma promotrice, je la remercie vivement, pour sa disponibilité et sa compréhension, et surtout pour m'avoir orienté et enrichie par ses conseils. Son soutien moral et ses encouragements m'ont été d'un grand apport. J'espère que vous serez toujours fière de moi.

Je tiens également à remercier monsieur le chef département **Dr** BELBACHR.N pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que **Mme** BELLAMI.M pour avoir accepté d'examiner et de juger mon travail.

Je remercie nos très chers parents qui ont toujours veillé à notre bien-être et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Enfin, mes remerciements les plus intenses vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, espérons de n'avoir oublié personne.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents qui me sont très chers et dont le soutien m'a toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fières de moi et de mon travail, car je suis fière d'avoir de tels parents.

A mes chères sœurs Akila , Nabila ,Zahra ,Fatima ,Abir

A mes chers frères Mohamed , Abdo et Médecin Brahim Azzouz

Mohamed

A tous mes amis et mes collègues, surtout mes amies Samrah et Rabia

A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot

D'encouragement et de gentillesse.

Résumé :

Le rejet de métaux lourds dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour les écosystèmes et la santé humaine. Parmi les solutions proposées, les techniques d'adsorption semblent particulièrement prometteuses.

Le but de cette étude est d'évaluer le pouvoir d'adsorption du matériau synthétisé qui est l'hydroxyapatite à partir de test d'oursin (*Paracentrotus lividus*) avec un traitement chimique suivi par d'une activation thermique selon un protocole bien déterminé pour l'élimination des métaux lourds (Chrome)

Notre travail se basait sur plusieurs paramètres en faisant varier les valeurs de la température, le pH initial, la quantité de l'adsorbant, la concentration initiale et le temps de contact pour éliminer les ions de métaux lourds à partir d'une solution aqueuse

Nous n'avons pas eu la chance de compléter la partie pratique en raison de covid-19. Nous avons juste comparé les résultats des autres auteurs et scientifique qui existe dans la littérature scientifique.

Mots clés : Métaux lourds, Adsorption, Hydroxyapatite, Oursin *Paracentrotus lividus*

Abstract:

The release of heavy metals into the environment poses major problems for ecosystems and human health. Among the solutions proposed, absorption technologies appear particularly promising.

The aim of this study is to evaluate the adsorption force of the composite material, namely hydroxyapatite from the sea urchin test (*Paracentrotus lividus*) with chemical treatment followed by thermal activation according to a metal removal protocol. heavy (chrome) well defined.

Our study was carried out by modifying the values of temperature, initial pH, amount of adsorbent, initial concentration and contact time to remove heavy metal ions from the aqueous solution.

We did not have the opportunity to complete the practical part because of the Coronavirus. We only compared the results of others.

Keywords: Heavy metals, Adsorption, Hydroxyapatite, Urchin *Paracentrotus lividus*

المخلص

يطرح إطلاق المعادن الثقيلة في البيئة مشاكل كبيرة للنظم البيئية وصحة الإنسان. من بين الحلول المقترحة ، تبدو تقنيات الامتصاص واعدة بشكل خاص

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم قوة الامتزاز للمادة المركبة وهي هيدروكسيباتيت من اختبار قنفذ البحر

(مع معالجة كيميائية يليها تنشيط حراري وفقاً لبروتوكول محدد جيداً إزالة المعادن الثقيلة (الكروم)

تمت دراستنا من خلال تغيير قيم درجة الحرارة ، ودرجة الحموضة الأولية ، وكمية الممتزات ، والتركيز الأولي ووقت التلامس لإزالة أيونات المعادن الثقيلة من محلول مائي

لم تتح لنا الفرصة لإكمال الجزء العملي بسبب فيروس كورونا. لقد قارنا فقط نتائج الآخرين

الكلمات الأساسية : المعادن الثقيلة ، الامتزاز ، هيدروكسيباتيت ، قنفذ البحر

LES ABREVIATIONS

Hap : Hydroxyapatite

o-Hap :acide oxalique +Hap

a-Hap : acide succinique+Hap

s-Hap :acide adipique+ Hap

c-Hap : acide citrique+ Hap

P.lividus : *Paracentrotus lividus*

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
II.1	La déférence entre l'Adsorption et l'Absorption	19
II.2	Type d'adsorption : Chimisorption et Physisorption	21
II.3	Différents mode de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide	22
II.4	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un	23
II.5	Les types des portes qui peuvent présenter dans un solide.	23
II.6	Les différents types d'isothermes d'adsorption	25
III.1	Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite	33
III.2	Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'hydroxyapatite	34
III.3	Localisation des ions OH-, F- et des lacunes au sein du réseau apatitique	35
III.4	Spectre, positions et intensités des bandes IR de l'HAP	40
III.5	Diffractogramme de l'hydroxyapatite	41
IV.1	Arbre phylogénétique des Echinodermata.	46
IV.2	Distribution géographique (en rouge) de l'oursin <i>P.lividus</i>	48
IV.3	Anatomie externe de l'oursin régulier <i>P.lividus</i> A : Face orale B : Face Aborale	49
IV.4	Organisation générale du test d'un oursin régulier	50
IV.5	Test d'oursin forte porosité	50
V.1	Schéma du protocole de préparation d'adsorbant avec du NH ₄ H ₂ PO ₄	55
IV.1	Cinétique d'adsorption de (A) Pb ²⁺ et (B) Zn ²⁺ . Les traits pleins représentent la simulation des données par une cinétique d'ordre 1.	63
IV.2	Isothermes d'adsorption de (A) Pb ²⁺ et (B) Zn ²⁺ . Les traits plein représentent la simulation des données par l'équation de Freundlich	64
IV.3	Evolution au cours du temps d'une suspension de certaines apatites modifiées dans l'eau acidifiée pH =5 en présence de Pb ²⁺ (500 ppm) et Zn ²⁺ (150 ppm)	67
IV.4	Variation des (%) d'élimination des ions Ni ²⁺ en fonction des masses d'HAP _s (p H= 7, tc=30 min, Va=100tr/min)	68
IV.5	Variation des (%) d'élimination des ions Ni ²⁺ en fonction des masses d'HAP _n (p H= 7, tc=30 min, Va=100tr/min)	69
IV.6	Cinétique du Ni ²⁺ sur HAP _n M(HAP _n)=60 mg	69
IV.7	Cinétique du Ni ²⁺ sur HAP _s M(HAP _n)=60 mg	69
IV.8	Isothermes de fixation des cations Cd ²⁺ par l'hydroxyapatite . après 2 semaines d'agitation, (a) SBET = 36 m ² g ⁻¹ - T _{bain} = 30°C, 50°C ou 70°C, et (b) SBET = 11 et 36 m ² g ⁻¹ - T _{bain} = 30°C.	70

LISTE DES FIGURES

IV.9	Ajustement des valeurs expérimentales de la figure IV.8.pour les températures de bain 30°C, 70°C ;par les modèles Langmuir ,Freundlich et Freundlich-Langmuir.	70
IV.10	Cinétique de fixation des cations Cd^{2+} sur l'hydroxyapatite (a) $0 < t_{\text{contact}} < 2 \text{ Sem}$ et (b) $0 < t_{\text{contact}} < 15 \text{ mn}$; $\text{SBET} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol CaHA}^{-1}$, et $T_{\text{bain}} = 10, 30, 50 \text{ et } 70 \text{ }^\circ\text{C}$.	72
IV.11	Cinétique de fixation des cations Cd^{2+} sur l'hydroxyapatite (a) $0 < t_{\text{contact}} < 5 \text{ Sem}$ et (b) $0 < t_{\text{contact}} < 15 \text{ mn}$. $\text{SBET} = 11.2 \text{ ou } 35.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. , $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol CaHA}^{-1}$. et $T_{\text{bain}} = 30^\circ\text{C}$.	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	Rapport du flux lié à 'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds	7
I.2	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	8
I.3	Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (en mg/kg)	10
I.4	Normes de rejets d'effluents en Algérie	13
I.5	concentrations moyenne en chrome dans différents minéraux.	14
II.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	21
II.2	Modèles proposés de la cinétique et d'isotherme d'adsorption.	29
III.1	Différents phosphates de calcium	32
III.2	Principales substitution possible de M ,OX et Y dans le réseau apatitique	36
III.3	Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite	41
III.4	Distances interarticulaires et intensités des 10 principales raie DRX l'HAP	41
IV.1	La classification systématique de l'oursin	47
IV.2	Noms vernaculaires de l'oursin <i>Pracentrotus lividus</i> .	47
V.1	Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption.	58
V.2	Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'étude de l'effet de la température.	59
V.3	Conditions expérimentales concernant l'influence de la masse d'adsorbant	60
V.4	Conditions expérimentales concernant l'influence de la concentration métallique initiale.	60
V.5	Conditions expérimentales concernant l'influence de pH initiale.	61
VI.1	Paramètres obtenus par la simulation des données d'adsorption en utilisant un modèle de 1 ^{er} ordre pour Pb ²⁺ et Zn ²⁺	64
VI.2	Paramètres issus de la simulation des isothermes d'adsorption de Pb ²⁺ sur les matériaux apatitiques par le modèle de Freundlich	65
VI.3	Paramètres issus de la simulation des isothermes d'adsorption de Zn ²⁺ sur les matériaux apatitiques par le modèle de Freundlich.	66
VI.4	Equations et constantes des transformés linière par l'équation de Langmuir	71
VI.5	Paramètres utilisée pour les cinétiques de fixation	71

SOMMAIRE

Dédicaces	
Remerciement	
Résumé	
liste des tableaux	
liste des figures	
liste des Abréviations	
introduction Générale	2
Etude bibliographique	
<u>CHAPITRE I : Les métaux lourds</u>	
I.1.Généralité	6
I.2. Les métaux lourds	7
I.3. Les sources des métaux	8
I.3. 1. Les sources naturelles	8
I.3.2. Les sources anthropiques	8
I.4. Répartition des métaux lourds dans l'environnement	8
I.4.1. Contamination des sols	9
I.4.2. Le processus de transfert	9
I.4.3. Répartition des métaux lourds dans les sols	10
I.4.4. Contamination de l'air	10
I.4.5. Contamination de l'eau	11
I.5.Effets des métaux	
I.5.1 Effet sur l'environnement	11
I.5.2 Effet sur l'homme	12
I.6. Les normes en vigueur	12
I.7.Techniques de dépollution des métaux lourds	13
I.8. Le Chrome (Cr)	
I.8.1. Historique	13
I.8.2. Sources d'émission du chrome	14
I .8.2.1. Les sources naturelles	14
I.8.2.2. Les sources anthropiques	14
I.8.3. Toxicité du chrome	15
I.8.4. Propriétés du chrome	15
II.8.5. Les procédés d'élimination du chrome	16
<u>CHAPITRE II : Adsorption</u>	
II .1. Généralité	18
II .2. Historique	18
II .3. Définition	18
II .4. Nature de l'adsorption	19
II .4.1. Physisorption	20
II .4.2. Chimisorption	20
II .5. Mécanismes d'adsorption	22
II .6. Cinétique d'adsorption	22

SOMMAIRE

II .7.Isotherme d'adsorption	23
II .7.1.Définition et types des isothermes	23
II .7.2.Les types isothermes d'adsorption	24
II .8.Modalisation des isothermes d'adsorption	26
II .9.Facteurs affectant d'adsorption	27
II .9.1.Propriétés de l'adsorbat	27
II .9.2.Propriétés de l'adsorbant	27
II .10.Application de l'adsorption	27
<u>CHAPITRE III :Hydroxyapatite</u>	
III.1.Généralité	31
III.2.Phosphates de calcium	31
III.3.L'hydroxyapatite	32
III.4. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite	33
III.5. La substitution	34
III.5.1. Substitution du calcium	35
III.5.2. Substitution du phosphore	35
III.5.3. Substitution du fluor	35
III.6. Les propriétés chimiques et physiques caractéristiques de l'hydroxyapatite	37
III.7.Sources des apatites	37
III.7.1.Source biologique	37
III.7.2.Source naturelle	38
III.8.Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatites en solution aqueuse	39
III.9.Caractérisation de l'hydroxyapatite	40
III.9.1.Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite	40
III.9.2 :Le diffractogramme DRX l'hydroxyapatite	41
III.10.Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite	42
III.10.1.Synthèse par voie sèche	42
III.10.2.Synthèse par voie humide	43
III.11.Domaine d'utilisation	43
<u>CHAPITRE IV: les Oursins</u>	
IV.1.Généralité	46
IV.2.Définition	46
IV.3.Présentation de l'espèce P.lividus	47
IV.4.Distribution géographique	48
IV.5.Caractères morphologiques	48
IV.6. Rôle Ecologique	50
<u>CHAPITRE V:Matéiels et méthodes</u>	
V .1.Matéiels	53
V .2.Préparation d'adsorbant	54
V .3. Mode opératoire	54
V .4.Techniques d'analyses	55
V .4.1. Analyse FTIR	55

SOMMAIRE

V .4.2.Principe de l'analyse infrarouge	55
V .4.4. Protocole expérimental	56
V .5.Méthodes	
V .5.1.Essai en BATCH	57
V .5.2.Préparation de solution métallique	57
V .5.3.Mode opératoire des essais en BATCH	58
V .6. 1. La cinétique d'adsorption	58
V .6.2.Etude thermodynamique	58
V .6.3.Etude des différents effets sur l'adsorption	60
<u>CHAPITRE VI : Synthèse Expérimentale Bibliographique</u>	63
Conclusion	
Références bibliographiques	



Introduction

INTRODUCTION

La pollution est toute introduction de substance ou de radiation altérant d'une manière plus ou moins importante le fonctionnement des écosystèmes. Ces substances sont en croissance énorme avec la révolution dans tous les domaines ; ils peuvent être présents dans notre environnement dans les différents milieux : l'air, les sols et les eaux.

Pour cela, l'évaluation et la gestion des risques environnementaux causée par les différentes activités humaines (urbain ,agricole ,industriel....) ainsi que le traitement des milieux pollués est une approche qui nécessite l'intégration des compétences et des recherches scientifiques dans tous les domaines .Le premier vecteur qui donne un signe direct sur le taux de la pollution est l'eau .

Dans ce cas, les écosystèmes aquatiques sont particulièrement vulnérables. L'eau est pollué par des substances inorganiques comme les métaux (Pb, Zn, Cr, Cu, Co) ou organiques comme les colorants, les surfactants, les solvants organiques toxiques. Cette pollution est aujourd'hui un sujet très préoccupant.

Différentes méthodes et procédés de traitement des eaux spécialement les eaux usées ont été étudiés et mis au point ; citons la coagulation, l'oxydation, la séparation membranaire et adsorption. Cette dernière est une méthode très utilisée avec beaucoup d'avantages ; elle est viable économiquement et compatible avec les politiques de préservation de l'environnement.

Plusieurs matériaux utilisés dans le procédé d'adsorption dite adsorbants sont disponible au marché. L'adsorbant le plus classique est le charbon actif, il a une très grande capacité d'adsorption due à sa grande surface spécifique ; mais le charbon actif reste un matériau coûteux où le coût d'adsorbant est un point très lourd dans le procédé d'adsorption.

Pour cela, les industriels et les chercheurs se sont focalisés sur l'utilisation des matériaux naturels de coût bas tel que l'argile ou sur l'élaboration des autres adsorbants comme les polymères synthétiques, les résines macroporeuses et les composites (**Sayfalni,R.Abdullah et al.,2013**)

L'étude des apatites naturelles et synthétiques a permis d'évaluer leurs capacités d'adsorption afin d'éliminer les métaux lourds et les substances organiques, et l'utiliser en tant que matériau de revêtement des prothèses métalliques pour améliorer leur fonction et les protéger contre la corrosion. D'autres recherches ont montré l'intérêt de fixer différents types de molécules (polymère,

acide, matière organiqueect) sur la matrice apatitique ,plus particulièrement l'hydroxyapatite (HA)

HA est l'un des adsorbants non coûteux qui est très étudié ces dernières années. Par définition, l'HA est la principale composante minérale de l'émail dentaire, dentine et l'os (P.Malmberg et al.,2008) elle est largement utilisée au cours de son développement dans la substitution osseuse (S.Rabiee,F et al .,2010) mais à cause de ses bonnes propriétés d'adsorption, elle est également utilisée dans le traitement des eaux usées et des sols (K.lin,Jet al.,2010) (M.R.Fouroughi,M.,2015)

Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un matériau d'origine naturelle qui est l'oursin *Paracentrotus lividus* en le traitant chimiquement et thermiquement dans le but de synthétiser une hydroxyapatite. Les matériaux obtenus ont été utilisés comme adsorbants des métaux lourds.

Le mémoire est constitué en trois parties :

- ❖ La première partie, nous présentons, un aperçu bibliographique sur les métaux lourds, l'adsorption, Hydroxyapatite et les oursins.
- ❖ La deuxième partie est expérimentale, elle est dédiée au matériel et méthodes et est plus spécifiquement consacrée à la présentation des méthodes utilisées pour la réalisation des expériences suivantes :
 - Le protocole de préparation des hydroxyapatites à partir du test d'oursin.
 - Préparation de la solution métallique.
 - Etude de la thermodynamique
 - Etude de la cinétique d'adsorption
 - Etude des effets tel que (concentration initiale, la masse d'adsorbant, pH)
- ❖ La troisième partie est dédiée aux résultats de ces dernières accompagnées d'interprétation et de discussion sous forme d'une synthèse bibliographique (des exemples)

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion général qui résumera les résultats essentiels de cette étude, et ouvrant plusieurs perspectives pour le développement et application des hydroxyapatites dans le domaine de l'environnement



Etude Bibliographique

A decorative horizontal scroll border with a black outline and a white fill. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curving upwards and downwards respectively. The text is centered within the unrolled portion.

CHAPITRE I
LES METAUX LOURD

I.1.Généralité

Généralement, on appelle métaux lourds, tous les éléments métalliques naturels ou dans autre cas métalloïdes. L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique (**Emilie. B., 2004**). Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre (**Adriano. D.C., 1986**) (**Fergusson. J. E., 1980**) et dépend du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser (**Saouli. H épouse Kemache**). D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme tous les métaux caractérisés par une densité élevée, supérieure à 5 g.cm^{-3} (**Andrés. Y., 2010**) (**Ménana. H., 2010.**)

Dans le cadre de la chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minéraux présents à très faible concentration.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme (**Boukrah. H., 2008**)

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de la pollution et de la toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) (**Emilie. B., 2004**) (**Boukrah. H., 2008**). Ils englobent l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement (**Boukrah. H., 2008**). La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante (**Thi. M. D. H., 2009**). Certains de ces éléments, présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn) mais l'augmentation de leur concentration peut aboutir à des phénomènes toxiques (**Mohan. D., Singh K.P., 2002**). D'autres métaux lourds tels que Pb, Hg, Cr et Cd sont, en revanche, très toxiques même à l'état de traces (**EL Asri. S., 2009**). La toxicité des métaux lourds vis-à-vis des organismes vivants dépend de leur nature, leur concentration, le mode d'action, la spéciation et leur biodisponibilité (**Saouli. H épouse KEMACHE**)

I.2. Les métaux lourds

Les métaux lourds, ou éléments en traces métalliques, sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement (air, eau et sols) . A l'état de traces, ils sont nécessaires aux êtres vivants (Viala. A., 1998). A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte (Mohan. Dey al., 2002). La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Ces métaux lourds posent un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables (Naseem. Ret al., 2001). Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration et leur spéciation. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent (Reddad. Z. et al ., 2002). Il devient de plus en plus important de développer des méthodologies pour l'assainissement des sites contaminés par les métaux lourds.

I.3. Les sources des métaux

I.3. 1. Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (AFNOR., 1988)

Tableau I.1 : Rapport du flux lié à 'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds
(Mckenzie, A B., 1997)

Elément	Flux à l'homme /Flux naturel (%)
Cadmium	1,897
Mercuré	27 ,500
Chrome	1,610
Arsenic	2.786
Plomb	34,583

I.3.2.Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait, des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont

le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes (**Miquel, M.,2001**). Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- Activités pétrochimiques
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment....)
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles

Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (**Brignon, J.M.,2005**)

Utilisation	Métaux
Batterie et autres appareil électrique	Cd, Hg ,Pb ,Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd , Hg, Pb, Zn, Mn, Sn,Cr,Al,As,Cu,Fe
Alliages et soudures	Cd ,As ,Pb ,Zn ,Mn ,Sn ,Ni ,Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As ,Hg ,Pb ,Cu ,Sn ,Zn , Mn
Agent de catalyse	Ni ,Hg , Pb ,Cu ,Sn
Verres	As ,Sn ,Mn
Engrais	Cd ,Hg ,Pb ,Al ,As ,Cr , Cu , Mn ,Ni ,Zn
Matières plastiques	Cd ,Sn ,Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn ,Hg
Textiles	Cr ,Fe ,Al
Raffineries	Ni , V , Pb ,Fe ,Mn ,Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe ,Mn , Pb, Cd

I.4. Répartition des métaux lourds dans l'environnement

I.4.1. Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol. La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsque l'élément trace est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou

les fonctions du sol (**Schuhmacher, M et a.,1996**) Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc.

I.4.2.Le processus de transfert

Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous. (**Marcos, L., 2001**)

I.4.3.Répartition des métaux lourds dans les sols

L'étude de la répartition d'un élément trace métallique entre les composants solides s'appelle la spéciation appréhendée par une technique qui porte le nom « d'extraction séquentielle ». La variable déterminante de cette répartition est le degré de solubilité du métal. (**Citeau, L., 2004**)

- ✓ Si le métal est soluble, il va passer dans les nappes ou dans la plante.
- ✓ S'il est insoluble, il va rester dans le sol.

La solubilité va dépendre de plusieurs facteurs, le plus important est l'acidité du sol.

- ✓ Un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.
- ✓ Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains éléments réagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire). Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être relargués quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol).

Tableau I.3 : Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (en mg/kg) (**Baize, D., 1997**)

	Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols		Apport anthropiques
	[] moyenne dans la croûte terrestre	Valeurs extrêmes relèves dans les roches	Nature des apports anthropiques
Cd	0.2	46	2 - 4 -5
Co	23	100-200	3-2
Cr	100-20	1500-3000	1-2
Cu	45-70	80-150	3 - 4 – 5
Ni	80	2000	3
Pb	13-16	30	1- 2 -3 – 4 - 5- 6
Zn	70-132	120	3 - 4 -5 – 6

Nature des apports anthropiques :

- 1 : retombées atmosphériques
- 2 : épandages boues de station d'épuration
- 3 : activités industrielles
- 4 : activités urbaines et trafic routier
- 5 : activités agricoles
- 6 : activités minières

I.4.4. Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes (**Veeresh, H.,2003**)

- Soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée ;
- Soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion. Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de

leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules.

Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

I.4.5. Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température) (**Gaujous, D., 1993**)

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes :

- ✓ Les eaux usées domestiques et industrielles,
- ✓ La production agricole,
- ✓ Les polluants atmosphériques,
- ✓ Les anciennes décharges,

I.5. Effets des métaux:

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car, ils ne sont pas dégradables.

Ils s'accumulent au cours des processus minéraux et biologiques.

Ils peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus.

I.5.1 Effet sur l'environnement :

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques

I.5.2. Effet sur l'homme :

Le corps humain est comparable à un grand laboratoire chimique. Chaque seconde, il y a des milliers de processus chimiques dans nos organes et cellules. L'OMS déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale.

Au niveau de la toxicité, nous pouvons résumer les principaux dangers des métaux lourds **(Bekaert E., 2004)**:

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.
- Ils changent notre code génétique.
- Ils produisent des radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils causent des allergies.
- Ils endommagent les cellules nerveuses.

I.6. Les normes en vigueur :

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, Direct exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau I.4: Normes de rejets d’effluents en Algérie (Direct exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993)

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
[] (mg/l)	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

I.7. Techniques de dépollution des métaux lourds

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux).

Les différentes techniques de traitement peuvent être classées en trois grandes familles (**Rocher V.2008**).

- Les techniques visant à **former une phase concentrée en polluant**. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, l'osmose inverse, ou la filtration.

- Les techniques reposant sur **l'extraction du polluant de la phase liquide** : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.

I.8. Le Chrome (Cr)

I.8.1. Historique

Le chrome a été découvert dans l’Oural à Berëzovski dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVIIème siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu’il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et du l’éméraude par exemple sont dues à la présence du Cr (III).

Le chrome occupe le 21^{ème} rang dans le classement des éléments par ordre d’abondance dans la croûte terrestre. Sa concentration moyenne dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Il est largement présent dans les roches où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches : Fe (III) = 0.067 nm et Cr(III) = 0.064 nm). Le chrome (III) remplace le fer(III) ou Al(III) dans d’autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l’éméraude ou le rouge du rubis (**Alloway., 1995**).

Le tableau suivant présente les concentrations en chrome rencontrées dans des échantillons référencés de roche et de minéraux.

Tableau I.5 : concentrations moyenne en chrome dans différents minéraux.(Govindaraju, K.,1984).

Minéraux	Péridots	Basaltes	Gabbros	Argiles	Micas	Feldspath	Quartz
(Cr) en ppm	3200/2900	400/300	450	200/150	50	25/5	5

I.8.2. Sources d’émission du chrome

Le chrome présent dans l’environnement a pour origine, d’une part des sources naturelles, et d’autres parts des activités industrielles

I.8.2.1.Les sources naturelles

Les principales sources d’émission naturelles de chrome sont par ordre d’importance :

- Altération et érosion des roches : Environ 50.10^3 tonnes de chrome/an sont libérés suite à l’altération et l’érosion des roches.
- Emission volcanique : Environ 4.10^3 tonnes de chrome/an sont rejetés lors des émissions volcaniques.

II.8.2.2.Les sources anthropiques

Le chrome est le plus souvent, extrait d’un minerai de type oxyde mixte $FeCr_2O_4$: la chromite. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent pour certaines à de graves pollutions environnementales.

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle (Alloway., 1995). Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques (Richard et al., 1991). Dans l’industrie des peintures et colorants (Milacic., 1995), dans l’industrie du bois du pétrole, les industries agroalimentaires (Losi et al., 1994). et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques.(Puls et al., 1994)

I.8.3.Toxicité du chrome :

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline (Otabbong., 1990).

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux (Schubert et al., 1997).

Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entrite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

Les tests de toxicités effectués sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme. La CL_{50} (concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50% de la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné) chez les souris est de 32 mg/Kg et est de 11 mg/Kg chez le lapin.

I.8.4.Propriétés du chrome

Il forme uniquement des liaisons de covalence, bien que classé dans un groupe de métaux.

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, c'est un métal de transition de couleur gris-acier argenté, dur qui résiste à la corrosion et au ternissement. Il est essentiellement utilisé en métallurgie où il augmente la résistance à la corrosion et aux chocs des aciers (inox) ainsi que la dureté d'alliages de haute performance. Il est aussi utilisé dans le traitement de surface de métaux, dans le tannage du cuir ou encore comme pigment ou catalyseur. Si le chrome III est un oligo-élément essentiel qui intervient dans le métabolisme des graisses et des sucres, le chrome VI est reconnu comme cancérigène certain (groupe 1) par le CIRC. (Fiche de synthèse sur la criticité des matières minérales le chrome –juillet 2017)

Numéro atomique : 24
Masse atomique : 51,996
Température de fusion : 1 907 °C
Température d'ébullition : 2 671 °C
Densité : 7,15
Dureté Mohs : 7,5
Abondance naturelle : 102 ppm

II.8.5. Les procédés d'élimination du chrome.

Concernant les méthodes d'élimination il y a, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).



CHAPITRE II
ADSORPTION

II .1.Généralité

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption

II .2.Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides (**Lowitz .,1785**)

La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite au début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption se sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications (**Daoud.T., 2007**).

II .3.Définition

Le terme adsorption décrit un phénomène physico-chimique se traduisant, en particulier, par modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Cette interface est le plus souvent de type de gaz-solide ou liquide –solide (**S.Gregg et al., 1982**)

Comme il est représenté dans la **figure II.1**. L'adsorption est un phénomène de surface à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur et de volume.L'adsorption par solide est également définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide.Le terme « surface » doit donc s'étendre non seulement à la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité (**A.Vannice.,2005**)

Plus simplement l'adsorption définit la propriété de certains matériaux dite « Adsorbants » de fixer à leurs surface des substances dissoutes dans l'eau (gaz, ions métalliques, molécules organiques) dite «Adsorbat». (**V.Kislenko.,2002**)

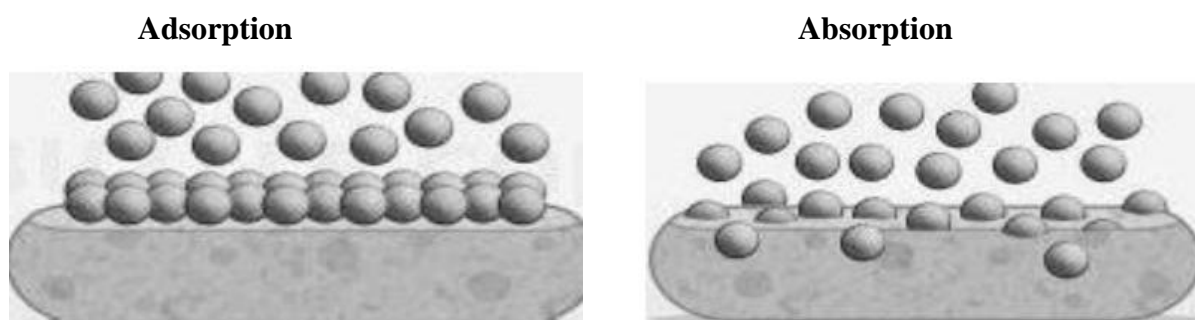


Figure II.1 : La différence entre l'Adsorption et l'Absorption (A.Vannice.,2005)

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase.
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques.
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases.

II .4.Nature de l'adsorption

Toute molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités physique ou chimique et donc on parle de deux types d'adsorption, physisorption et la chimisorption.(D.Valenzuela et al.,1989)

II .4.1. Physisorption

C'est une adsorption physique, qui se produit lorsque les forces des liaisons qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ/mol.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité .
- La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température (**Kanouri.R.,2013**)

II .4.2.Chimisorption

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a créations des liaisons entre les centres actifs présents à la surface de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager deux types de liaisons :

- ✓ Une liaison purement ionique dans laquelle d'atome ou l'ion de l'adsorbat joue le rôle de donner ou d'accepter d'électrons.
- ✓ Une liaison covalente dans laquelle chacun des atomes de l'adsorbat et de l'adsorbant met en commun un électron d'une de ses couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu d'adsorbant.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.

Tableau II.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

(Adamson I.Y.R.,1978)

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	De Van Der Waals	Chimique
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de	Plus élevée que la température d'ébullition
Individualité des molécules	Individualité des molécules est conservée	Destruction d'Individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Très lente
Chaleur d'adsorption	< 10Kcal/mole	>10Kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Multicouches et monocouches	Monocouches

Figure II.2 représente la façon de l'interaction des molécules d'adsorbat avec la surface d'un matériau, les molécules liées par tirés noirs représentent la chimisorption. L'autre cas est la physisorption ou les molécules adsorbées à la surface par liaisons faibles.

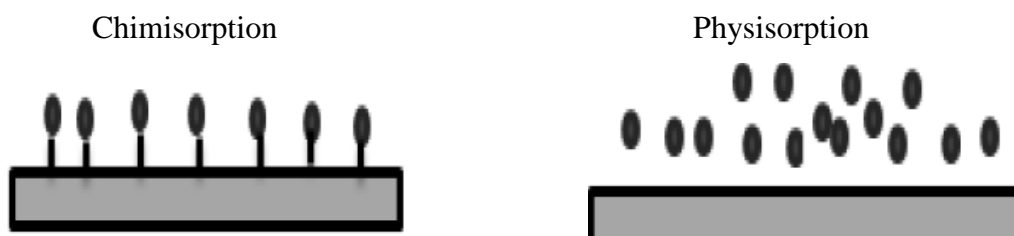


Figure II.2: Type d'adsorption : Chimisorption et Physisorption

La rétention d'un atome ou molécule ou bien même macromolécule ne se limite pas aux mécanismes de la physisorption et la chimisorption. D'autres phénomènes peuvent être également présentés en compétition avec la chimisorption et/ou physisorption

Ces phénomènes sont regroupés dans la **Figure II.3**

- ✓ La complexation de la surface par la molécule adsorbat.
- ✓ Une réaction de la substitution entre adsorbat et adsorbant.
- ✓ Un phénomène de précipitation des molécules sur la surface d'un matériau.

- ✓ Une inclusion ou piégeage des molécules ou atomes dans les pores ou les cavités présentent dans un matériau.
- ✓ Désorption des molécules adsorbé afin d'atteindre l'équilibre.

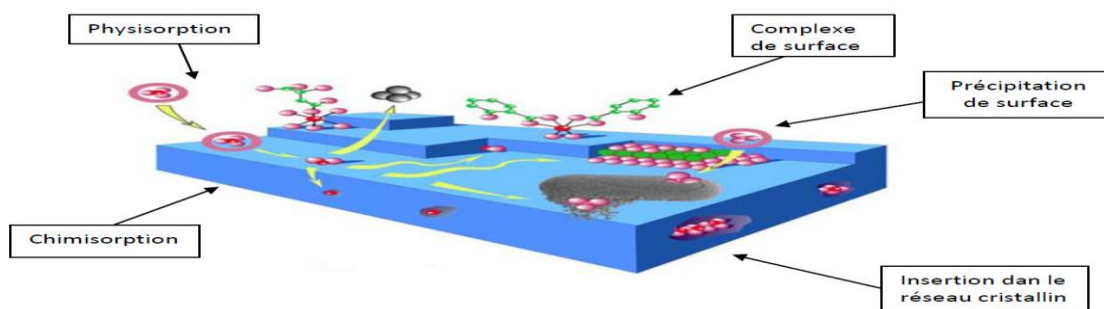


Figure II.3: Différents mode de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Magali.S., 2007).

II .5.Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C-à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Kanouri.Ret al,2013).

- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant (Cherraye.R.,2012)

II .6.Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évaluation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant /adsorbat .La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu.

De nombreuses études de cinétique d'adsorption ont montré l'importance d'une caractérisation approfondie de l'adsorbant, en particulier sa porosité et sa surface spécifique. Elles ont montré que

l'adsorption est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente à cause des étapes de diffusion schématisée dans la **Figure II.4**. Les types des pores qui peuvent être présent dans un solide sont représentés dans **Figure II.5** dont il ne faut pas confondre les pores avec irrégularité d'une surface.

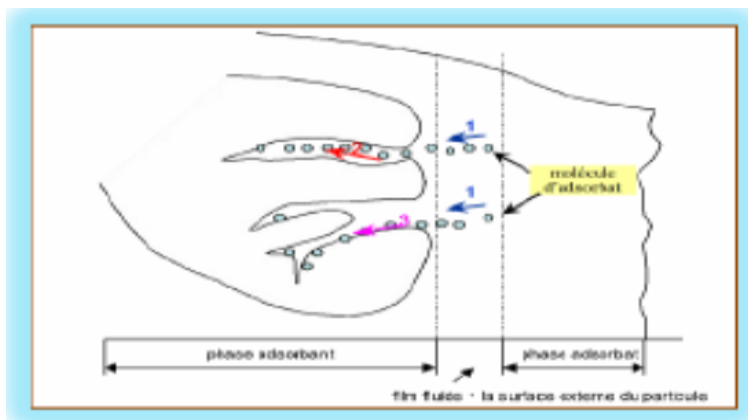


Figure II.4: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (Achelhi.K.,2012).

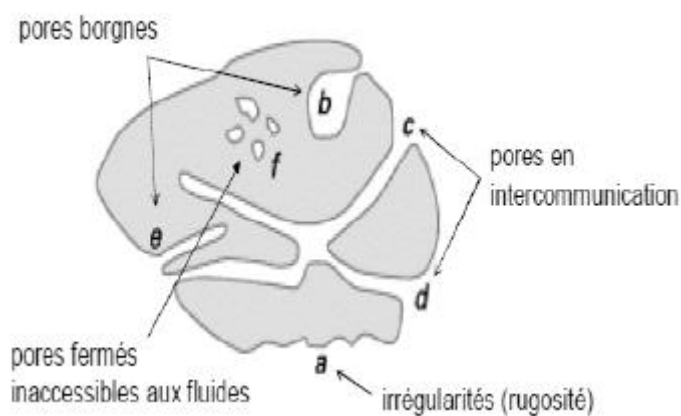


Figure II.5: Les types des pores qui peuvent être présent dans un solide.

II .7.Isotherme d'adsorption :

II .7.1.Définition et types des isothermes

Pour étudier l'équilibre d'adsorbat sur adsorbant, l'approche fréquemment employée consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption. L'isotherme représente la quantité de l'adsorbat (q_e), et donc une isotherme correspondant au partage de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide.

D'une autre manière, une isotherme d'adsorption est un ensemble de point décrivant, à l'équilibre et à température fixée, comment se répartit un soluté entre deux phases. Ainsi, une isotherme d'adsorption en phase liquide exprimé, pour toutes concentrations en soluté dans le liquide, quelles sont les concentrations correspondantes en soluté dans le solide adsorbant dans des condition bien définis de température, p H et autres paramètres donnés . **(D.Valenzuela., 1986)**

(D.Guignard . ,1992)

Les isothermes d'adsorptions ont l'avantage de donner la capacité maximale d'adsorption du soluté. Les méthodes qui permettent d'obtenir un point de l'isotherme d'adsorption d'un soluté par un solide sont :

❖ **La méthode en batch :**

Ils sont utilisés pour étudier le comportement des polluants et déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol (température, pH...etc.) qui contrôlent leur fixation. **(Agbenin et Olojo, 2004).**

Le principe des essais en BATCH repose sur la mise en contact d'une phase liquide avec une phase solide dans un dispositif qui permet disperser toutes les particules solides dans la solution, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ces expériences sont destinés à étudier le mouvement (temps de contact), et à déterminer les isothermes d'adsorption et désorption, et aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : température, concentration initiale, vitesse de l'agitation, pH, rapport solide /liquide **(Hlavackova, 2005).**

❖ **la méthode continue :**

Consiste à faire passer une solution de concentration connue au travers d'un réacteur et de suivre cette concentration en sortie est égale a la concentration en entrée.

II .7.2.Les types isothermes d'adsorption

Selon le couple adsorbat –adsorbant étudié l'allure de la courbe isotherme peut être différente la grande majorité des isothermes peut être classé en six selon leur allure figure **I.6**

Le type d'isotherme obtenue permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

□ **Isotherme de type I**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 °A

□ Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500Å.

□ Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

□ Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

□ Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

Cette figure présente les cinq types d'isothermes **Figure II.6**

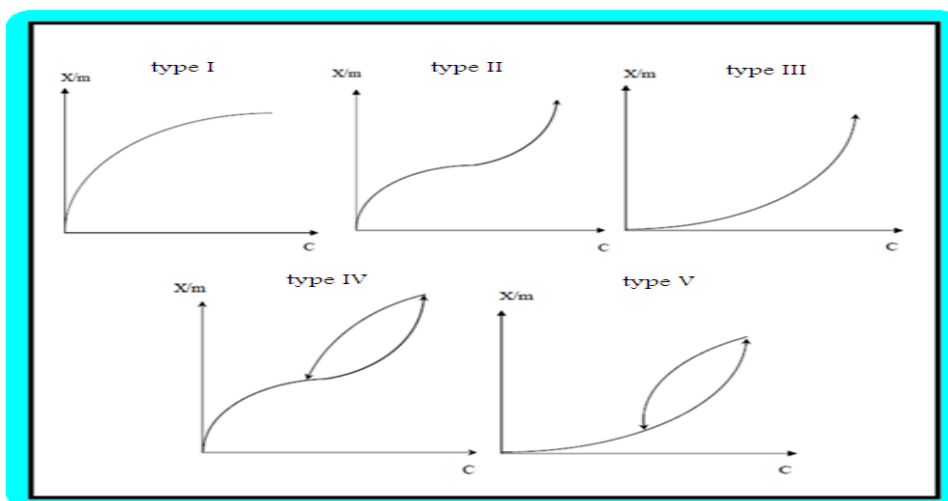


Figure II.6: Les différents types d'isothermes d'adsorption (Gill et al cité par Naib . ;2006)

II .8.Modalisation des isothermes d'adsorption :

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques les plus connus sont le modèle de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche et le modèle de Freundlich qui caractérise la formation d'une multicouche. Ces deux modèles plus que le modèle de Temkin qui est un intermédiaire entre Langmuir et Freundlich, seront utilisés. Ces modèles sont définis par des équations mathématiques sous plusieurs formes, parmi ces formes, nous retrouvons la forme linéaire.

Alors, si un modèle est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, il doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base avec un bon degré de corrélation. Les équations linéaires propres à chaque modèle seront données dans le **Tableau I.7**.

*Modèle de Langmuir

Le Modèle de Langmuir établi en 1918(**L.Langmuir.,1918**) est basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption)
- Absence d'interaction entre les molécules.

*Modèle de Freundlich

Modèle de Freundlich , développé en 1926,est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergie avec la quantité adsorbée. Cette distribution de l'énergie d'interactions s'explique une hétérogénéité des sites d'adsorption.

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées.

*Modèle de Temkin

M.Temkin et V.Pyzhev (1940) (M.Temkin et V.Pyzhev.,1940) considèrent l'effet des interactions adsorbant /adsorbant sur l'isotherme d'adsorption ,et suggèrent que ,à cause des ces interactions , la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

II .9.Facteurs affectant d'adsorption

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat.

(Lajoie., 1999)

II .9.1.Propriétés de l'adsorbat

Le taux d'adsorption augmente lorsque :

- La polarité diminue ;
- La concentration de l'adsorbat augmente ;
- L'ionisation ou la dissociation diminue ;
- La solubilité diminue ;
- La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

II .9.2.Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivant de l'adsorbant doivent être considérées :

- La surface spécifique ;
- La distribution des tailles de pore ;
- La nature physico-chimique de la surface ;
- Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

II .10.Application de l'adsorption :

Nombreuses sont les applications de l'adsorption on cite **(koller., 2004)** :

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant

Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différentes isothermes d'adsorption et exposé les différents paramètres qui peuvent influencer le procédé d'adsorption. Ceci est suivi par les modèles cinétiques d'adsorption et l'étude thermodynamique.

CHAPITRE II

ADSORPTION

Modèle		Equation non linéaire	Equation linéaire	Tracé	Référence
Cinétique	Pouvoir fractionnel	$q_t = Kt^v$	$\ln(q_t) = \ln(k) + v \ln(t)$	$\ln(qt)$ vs $\ln(t)$	Dalal ,1974 ;Aharoni ,1991 ;Ho et Mckay ,2003
	Pseudo 1 ^{er} ordre	$q_t = q_e [1 - \exp(-K_{1p}t)]$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - (k_{1p}/2.303)t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs t	Lagergren,1898 ;Ho,2004
	Pseudo –second ordre	$q_t = k_{2p} q_e^2 t / (1 + q_e k_{2p} t)$	$t/q_t = 1/k_{2p} q_e^2 + 1/q_e * t$	t/q_t vs t	Ho et Mckay,1998
			$1/q_t = 1/k_{2p} q_e^2 (1/t) + 1/q_e$	$1/q_t$ vs $1/t$	Ho et Mckay,2003 ; Ho,2004 ;Vasanth Kumar et Sivanesan ,2006 in Behnamfard et Salarurad ,2009
			$q_t = q_e - (1/k_{2p} q_e)(q_t/t)$	q_t vs q_t/t	
			$q_t/t = k_{2p} q_e^2 - k_{2p} q_e q_t$	q_t/t vs t	
Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta t)$	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t)$	q_t vs $\ln(t)$	Elovich et Larionov ,1962	
Intraparticule (Weber et Morris)	$q_t = K_{int} t^{1/2} + x_i$	$q_t = K_{int} t^{1/2} + x_i$	q_t vs $t^{1/2}$	Weber et Morris ,1963	
Isothermes	Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_f) + 1/n \ln(C_e)$	$\ln(q_e)$ vs $\ln(C_e)$	Freundlich ,1906
	Langmuir	$q_e = (q_m k_L C_e) / (1 + k_L C_e)$	$C_e/q_e = (1/q_m) * C_e + (1/k_L q_m)$	C_e/q_e vs C_e	Langmuir ,1916 ; Langmuir,1917 ; langmuir ,1918
	Temkin	$q_e = B_T \ln(A_T C_e)$	$q_e = RT / b_T \ln(A_T) + RT / b_T \ln(C_e)$	q_e vs $\ln(C_e)$	Temkin et Pyzhev ,1940
	Dubinin – Radushkevich	$q_e = q_{mD-R} \exp(-K_{D-R} \varepsilon^2)$ avec $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$	$\ln(q_e) = \ln(q_{mD-R}) - K_{D-R} \varepsilon^2$	$\ln(q_e)$ vs ε^2	Dubinin –Radushkevich ,1947

Tableau II.3 : Modèles proposés de la cinétique et d'isotherme d'adsorption.



CHAPITRE III
HYDROXYAPATITE

III.1. Généralité

L'apatite est un nom générique désignant des phosphates de chaux naturels, ce sont des minéraux accessoires des roches éruptives et métamorphiques, fréquents en outre dans les gîtes phosphatés sédimentaires. Le terme, créé en 1808 par Werner, vient du grec 'apataein' qui veut dire tromper. En effet, on peut confondre une apatite avec des pierres précieuses telles que la tourmaline, l'aigue-marine ou l'améthyste. Elle se présente généralement sous forme de prismes hexagonaux de taille et couleurs variables : jaune, bleu vert, violet, rose ou beige dans les milieux naturels. L'apatite est la forme la plus stable et la plus insoluble de tous les phosphates de calcium, c'est d'ailleurs celle qui subsiste dans la nature que ce soit dans les phosphates sédimentaire ou biologique (os et dents). Les apatites sont avérées intéressantes du fait de leur capacité élevée d'échange à la fois d'anions (fluorures, carbonates...) et de cations divalents

(H. Saouli,)

Les apatites sont des composées isomorphes constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique suivante $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ cristallisent dans le système hexagonal (A. Ben Cherifaa.,2005)(S. Soulet.,2000).

- **Me** peut être un cation généralement bivalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ...) pouvant être remplacé par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Rb^+ ...) ou des cations tétravalent (U^{4+} , Pu^{4+} , Th^{4+} ...).
- **XO₄** est un tétraèdre anionique souvent trivalent tel que (PO_4^{-3} , VO_4^{-3} , AsO_4^{-3} ...) pouvant être substitué par un groupement tétravalent (SiO_4^4 , GeO_4^4 ...) voir bivalent (SO_2^- , HPO_4^{2-} ...).
- **Y** est un site occupé par un anion souvent monovalent (OH^- , Cl^- , F^- ...) parfois bivalent (O_2^- , CO_3^{2-} , ...).

III.2. Phosphates de calcium

La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline, permettant diverses substitutions de cations et/ou d'anions. En effet, les phosphates de calcium ont souvent une forte capacité d'immobiliser des ions, quand elles sont mises en contact de solutions aqueuses (N. Yahiaoui., 2012)

Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables, ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres (L. El Hammari., 2007).

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico - chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique et de la surface spécifique. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium (O. Britel.,2007). Voir **tableau III.3**

Tableau III.1: Différents phosphates de calcium (H. Saouli)

Orthophosphates de calcium	Formule chimique	Abréviation	Ca/P
Phosphate monocalcique			
anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0,50
Monohydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	MPCM	0,50
Phosphate dicalcique			
anhydre	CaHPO_4	DCPA	1,00
dihydraté	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Phosphate octocalcique			
Triclinique	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
Apatitique	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2,5(\text{PO}_4)_3,5(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	1,33
Amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique			
α ou β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP(α,β)	1,50
Apatitique	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	1,50
Amorphe	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	ACP	1,50
Hydroxyapatite			
Stœchiométrique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
Non-stœchiométrique	$\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x+x}$	PCA	
Phosphate tétracalcique			
	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

III.3.L'hydroxyapatite

Une des formes les plus répandues du phosphate de calcium est l'hydroxyapatite ou HAP, de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (M. Banu.,2005). C'est un matériau idéal pour des endiguements à long terme (N. Yahiaoui.,2012).

La composition chimique de l'HAP est déterminée par le rapport atomique Ca/P pour une hydroxyapatite stœchiométrique (I. Demnati.,2011). La formule de l'HAP est très largement

modulée par des substitutions ou des lacunes, des défauts peuvent également exister, résultant en une hydroxyapatite déficitaire (F. N. Sima.,2011).

Cette possibilité de substitution, en particulier par les lacunes, permet l'existence d'hydroxyapatite non-stoechiométriques qui se traduit par (F. Fernane et al) :

- la présence de lacunes en site cationique et OH⁻ ;
- un état de cristallinité d'autant plus médiocre que l'hydroxyapatite est éloigné de la stoechiométrie ;
- une solubilité de plus en plus grande lorsqu'on s'éloigne de la stoechiométrie.

III.4. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite

L'HAP cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial = P6₃/m) avec les paramètres cristallographiques suivants : a = 9,418 Å, c = 6,881 Å, β = 120°.

La maille cristalline contient un motif Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Sa structure peut être décrite en considérant un empilement hexagonal de groupements PO₄³⁻ qui laisse apparaître deux types de tunnels, parallèles à l'axe (c) tel qu'il représenté dans la (figure I.7). (D. Marchat.,2005)

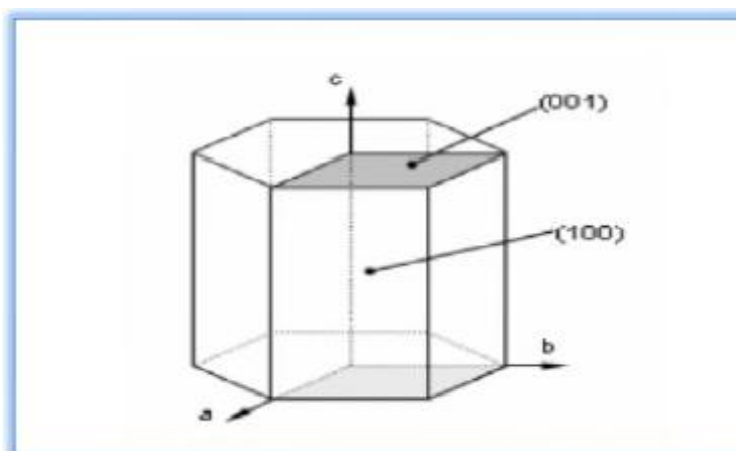


Figure III.1 : Surface d'un cristal d'hydroxyapatite (D. Marchat.,2005)

La cristallinité décrit l'organisation du cristal, qui est à la fois affectée par sa taille et sa pureté (F. N. Sima.,2011). La maille cristalline de l'hydroxyapatite est représentée sur figure I.8

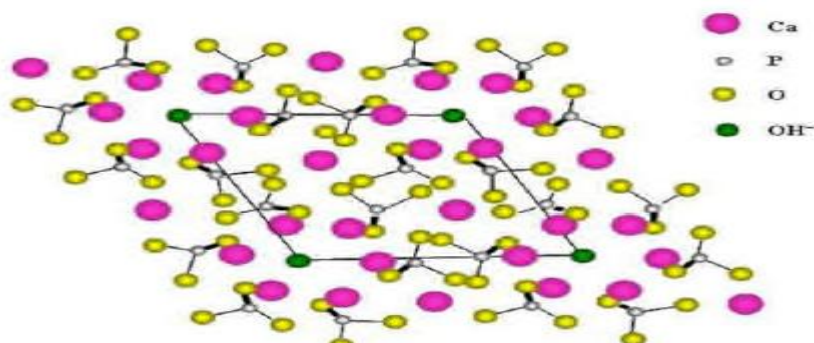
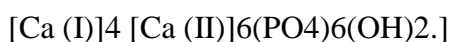


Figure III.2: Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'hydroxyapatite
(M. Banu.,2005)

Dans le premier tunnel, 4 ions calcium Ca(I) se positionnent à $z=0$ et $\frac{1}{2}$. Ces cations Ca(I) sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment un tunnel de diamètre de 2,5 Å environ. Le second type de tunnel, d'un diamètre de 3 à 4,5 Å contient les 6 autres cations Ca(II) qui se localisent à $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ en formant 2 triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Les ions OH⁻ se logent le long de cet axe. La coordination des ions Ca(II) est égale à 7. En tenant compte des sites cristallographiques du calcium, on peut donc représenter l'HAP par la formule suivante (I.Demnati. ;2011) :



III.5. La substitution

Les substitutions les plus courantes concernent le carbonate, le fluorure et le chlorure qui substitue des groupes hydroxyles (F. N. Sima.,2011). Le réseau apatitique est très flexible, il peut admettre à la fois des substitutions anioniques et cationiques (L. El Hammari.,2007).

Ainsi une des principales caractéristiques de la structure apatitique est d'admettre un grand nombre de substitutions qui laissent inchangée la structure cristallographique (S. Ben Abdelkadera., 2001). A l'échelle atomique, que ce soit par la création de lacunes et / ou pour des raisons d'encombrement stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de la maille de la structure apatitique. A plus grande échelle, les substitutions engendrent, de manière générale, une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité (L. El Hammari.,2007).

III.5.1. Substitution du calcium

La présence de deux tunnels offre à l'apatite d'autres possibilités de substitution tout en gardant sa structure. L'ion M peut être facilement échangé par d'autres cations dont la taille et la charge peuvent être différentes de celle de M (ions monovalents, bivalents et trivalents (**Takahashi. T et al.,1978**) (**Benmoussa. H et al. ,199**). L'ion Ca^{2+} de rayon ionique 0,99 Å peut être remplacé totalement ou les apatites 23 partiellement puisque la distribution des positions des ions de calcium n'est été pas équivalente (Ca I et Ca II (**Elliott. J. C., 1994**). Cette substitution d'ion de calcium nécessite de compensation de charges.

III.5.2. Substitution du phosphore

Le rayon ionique de phosphore P^{5+} est de 0,31 Å peut être aussi remplacé par des cations de rayon compris entre 0,26 et 0,53 Å. Les ions PO_4^{3-} peuvent être substitués partiellement ou totalement par des groupements divalents, trivalents ou tétravalents (**Bonel. G., 1972**). Quelque soit les substitutions le degré de charge de phosphore (+V) ne change pas, puisque les ions de PO_4^{3-} forment le squelette de la structure de base du réseau (**Elliott. J. C., 1994**). ce qui exige que le nombre de sites cristallographiques soit limité, et l'absence des lacunes dans les sites de ces groupements, contrairement aux autres sites de la structure apatitique. La stoechiométrie engendrés par les multiples substitutions toujours les sites de PO_4^{3-} sont saturés au nombre de six par maille (**Hammari. L., 2007**)

III.5.3. Substitution du fluor

Les ions halogénures, groupement hydroxyle, groupements bivalents ou lacunes peuvent être remplacés par le fluor (**Kreidler. E.R., et al 1970**). Lorsque le substituant du fluor possède un rayon plus important, il n'occupe plus forcément la même position (Le long de l'axe de ces tunnels sont distribués les anions Y^- , dont la localisation varie suivant leur nature (**EL Asri. S., 2009**)

figure I.9

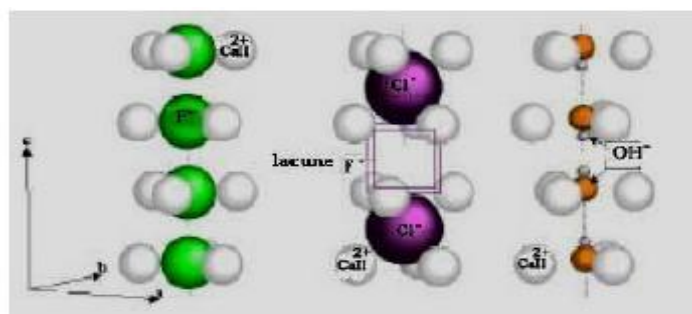


Figure III.3: Localisation des ions OH^- , F^- et des lacunes au sein du réseau apatitique (**S.El Asri.,2009**).

Les apatites lacunaires sont bien connues, particulièrement celles où les lacunes concernent essentiellement la position du fluor. La formation de ces lacunes peut être plus au moins importante surtout dans les propriétés électriques, catalytiques et d'adsorption.

De manière générale il existe plusieurs types de substitution qui sont possibles (**Elliott. J. C., 1994**):

- Substitution d'un ion par un autre ion de même taille, mais de charge différente. Cette substitution ne change pas les paramètres cristallins;
- Substitution d'un ion par un autre ion de même charge, mais de taille différente, entraîne une distorsion du réseau cristallin et par conséquent une variation des paramètres de la maille;
- Substitution d'un ion par un ion de taille et de charges différentes. Ce type de substitution nécessite une compensation de charges, celle-ci peut être réalisée par une substitution couplée ou création de lacunes.

La substitution des ions M, XO et Y par des ions de valences identiques peut être totale, alors que l'incorporation d'ions de valences différentes est limitée et nécessite une compensation de charges afin de conserver l'électroneutralité de la structure. Celle-ci est obtenue par des substitutions couplées ou par la création de lacunes cationiques (sites M) et/ou anioniques (sites Y) (**EL Asri. S., 2009**) (**Lacout. J. L., 1983**). Le tableau **III.2** rassemble les principaux cas de substitution (**Verwilghen. C., 2006**)

Tableau III.2: Principales substitutions possibles de M, XO et Y dans les réseaux apatitiques

M			XO	Y
K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	CO ₃ ²⁻	F ⁻
Ca ²⁺	Sr ⁺	Ba ²⁺	HPO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Cd ²⁺	Pb ⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ³⁻	OH ⁻
Eu ²⁺	Cu ⁺	Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻	Br ⁻
Fe ²⁺	Zn ⁺	Co ²⁺	VO ₄ ³⁻	I ⁻
Ni ²⁺	Ga ⁺	Eu ²⁺	AsO ₄ ³⁻	O ²⁻
Al ²⁺	La ⁺	Nd ³⁺	MnO ₄ ³⁻	S ²⁻
Ed ²⁺	U ⁺	Th ⁴⁺	CrO ₄ ³⁻	CO ²⁻
Lacune			SiO ₄ ⁴⁻	CO ₃ ²⁻
				Lacune

Lacune :

Ces différentes substitutions sont souvent couplées pour conserver l'électroneutralité de la structure apatitique. Elles peuvent entraîner une variation des paramètres de maille car les ions substitués sont rarement de taille identique (**M. Koriko., 2010**).

Les différentes substitutions de l'apatite peuvent modifier fortement de manière générale leurs propriétés physico-chimiques (réseau cristallin, stabilité thermique et solubilité) .

III.6. Les propriétés chimiques et physiques caractéristiques de l'hydroxyapatite

- **Stabilité thermique :** les apatites peuvent être préparées à haute température : leur stabilité, du moins à température inférieure à 1200°C, est connue. Cette stabilité est fortement dépendante de la composition de l'apatite (**S. Bailliez ., 2003**)
- **Stabilité chimique :** la plupart des apatites naturelles sont des composés sédimentaires et sont donc relativement peu solubles ((**F. Fernane et all 2008**) .Le produit de solubilité est compris entre 10^{-117} et 10^{-115} pour l' hydroxyapatite et voisin de 10^{-121} pour la fluoroapatite (**F. Monteil-Rivera et M.Fedoroff .,2002**)
- **Surface spécifique :** généralement, la surface spécifique est déterminée par adsorption d'azote selon la méthode de B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller) . Pour l'os minéral, cette surface spécifique est de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, mais pour les apatites synthétiques elle est de l'ordre de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ et dépend de la méthode de synthèse utilisée (**F. Fernane .,2008**),(**M. Hadioui .,2008**)

III.7.Sources des apatites

Il existe deux types de source d'apatites : l'une biologique et l'autre obtenu par des dépôts minéraux

III.7.1.Source biologique

Les tissus osseux naturels sont assimilables à un matériau « composite » constitué de fibre organique, inscrite dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitue (**S. Meski., 2012**).

La répartition massique des deux phases dans le tissu est variable, suivant la partie de corps considérée et a ainsi amené à distinguer deux types de tissus osseux : l'os et la dent (**Z. Balla, N.Kadim.,2012**).

- **L'os naturel :** la composition massique moyenne de l'os naturel est la suivante : 60% de phase minérale, 15% de phase organique et 25% d'eau.

- **La dent** : elle se compose en masse de 75% de phase minérale, 20% de phase organique et 5% d'eau, c'est le deuxième tissu le plus dur de l'organisme.

III.7.2.Source naturelle

L'apatite naturelle se rencontre surtout dans les dépôts secondaires et dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et magmatique)

Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs ont été utilisés à savoir les nitrates de calcium, les carbonates de calcium, la chaux et les produits à base de phosphore. La cherté de ces produits a poussé les chercheurs à trouver des alternatives naturels tels que les coquilles des œufs, les coquillages, le corail comme source de calcium (S. Meski.,2012)..

III.8.Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatites en solution aqueuse

❖ Propriétés d'adsorption des apatites

L'intérêt porté à la contamination des eaux souterraines, des nappes phréatiques et des sols par les métaux lourds et les molécules nocives provenant des déchets industriels est de plus en plus accru, à cause de l'effet indésirable de ces entités chimiques sur la santé des êtres vivants, et sur le déséquilibre des écosystèmes. C'est pourquoi leur élimination s'avère de plus en plus primordiale afin de préserver notre environnement.

L'apatite a été largement utilisée, grâce à sa grande capacité d'adsorption et d'échange, comme matériau capable d'immobiliser différents métaux lourds tels que, Cd^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , U^{+2} (T. Suzuki, K. Ishigaki.,1985) (L. El Hammari.,2006) et divers molécules organiques toxiques comme les colorants(T. Moriguchi et al.,2003) (A. Laghzizil et al.,2001)et les pesticides (S. Raicevic.,2005)(. Sa capacité d'adsorption a été aussi exploitée dans des réactions de catalyse (T. Kawasaki et al.,1986)

❖ Adsorption des métaux lourds

Généralement, la composition chimique des apatites varie grâce aux nombreuses possibilités de substitutions dans son réseau apatitique. Cette propriété leur confère un grand intérêt dans de nombreux domaines d'applications, en particulier dans les domaines des biomatériaux et la protection de l'environnement.

Des mécanismes ont été avancés pour expliquer la bonne affinité des apatites vis-à-vis des métaux lourds, liée à la fois à la nature du métal et celle de l'apatite. Trois types de métaux toxiques largement présentés dans les déchets industriels, à savoir le plomb le cadmium et le zinc. La

détermination du mécanisme d'adsorption de ces métaux lourds sur l'hydroxyapatite continue d'être étudiée pour être élucidée (**S. L. Stipp et al., 1992**)

❖ Adsorption des macromolécules sur les apatites

L'apatite n'est pas seulement un bon échangeur d'ions, mais aussi un adsorbant qui est testé pour l'élimination des colorants et la séparation des protéines.

La réactivité surfacique des apatites mal cristallisées a fait l'objet d'une attention particulière grâce à leurs propriétés physico-chimiques analogues à celles du minéral osseux.

Plusieurs études relatives à l'adsorption des macromolécules à intérêt biologique à savoir les acides aminés, les protéines et les acides carboxyliques sur ces apatites ont été menées par plusieurs auteurs.

Dans le but d'avoir de nouvelles familles de matériaux utilisables dans la formulation des os artificiels, des essais concernant l'adsorption de l'o-phosphoserine, le poly (L-lysine), le poly (L-acide glutamique), le poly (acrylate de sodium) sur l'apatite ont été effectués (**S. I. Stipp.,1992**)

L'apatite est également étudiée comme support pour les médicaments à libération prolongée (**O.Zamoume et al.,2011**)

❖ Adsorption des colorants

Les essais de décoloration des eaux usées de l'industrie de textile et quelques solutions colorées par le bleu de méthylène (indicateur coloré), bleu Maxillon (colorant cationique), rouge du congo et jaune Drimaren (colorants anioniques) ainsi que leurs mélanges par l'utilisation de l'apatite naturelle ont montré que l'adsorption du colorant sur cette apatite dépend amplement de la masse, de la granulométrie, du type du traitement du matériau utilisé du pH du milieu, de la concentration des solutions à traiter et de la température des eaux colorées (**A. Bensaoud.,2000**). Les capacités d'adsorption maximales ont été remarquées dans le cas du bleu de méthylène, du bleu Maxillon et du rouge de congo.

Une étude de l'adsorption du colorant sur la surface de l'hydroxyapatite a été réalisée. Le mécanisme d'adsorption proposé est dû essentiellement à l'établissement d'une liaison entre les ions Ca^{2+} et les deux groupements hydroxyles de ce colorant (**F. Fernane.,2008**)

III.9.Caractérisation de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Ces techniques incluent (**C. Verwilghen.,2006**) :

- Le dosage des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- par absorption (flamme et four), spectroscopie UV-visible,...
- L'analyse Thermogravimétrique (pouvant être couplée à la mesure du flux de chaleur c'est-à-dire la calorimétrie) pour évaluer la stabilité thermique des poudres, la quantité et la nature des sous produits contenus dans les poudres.
- La résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ^1H et notamment ^{31}P .
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour visualiser la morphologie des cristaux.
- Mesure de la surface spécifique et les isothermes par le biais du BET.

Les deux principales méthodes courantes sont : Les spectres infrarouge par transformée de fourrier (IRTF) et les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin de valider la présence de l'hydroxyapatite (**D. Marchat.,2005**)

III.9.1.Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite

Les propriétés physiques de l'hydroxyapatite ont été largement étudiées. Ainsi, l'adsorption IR de l'hydroxyapatite est due aux vibrations des groupements PO_4^{3-} et OH^- .

Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par deux pics pour OH^- à 3562 cm^{-1} et 631 cm^{-1} et un groupe de pics pour PO_4^{3-} à $474, 570, 601, 954, 1030$ et 1081 cm^{-1} comme le montre la **figure I.10**

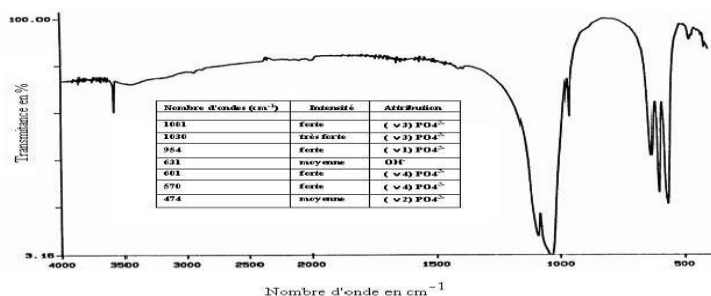


Figure III.4: Spectre, positions et intensités des bandes IR de l'HAP (**Fowler B. O., 1974**)

Tableau I.10 : Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite (**I. Demnati,,2011**).

Position des bandes (cm ⁻¹)	Intensité	Attributions
470	Faible	(ν ₂) PO ₄ ³⁻
572 602	Moyenne	(ν ₄) PO ₄ ³⁻
963	Forte	(ν ₁) PO ₄ ³⁻
1052 1092	Très Forte	(ν ₃) PO ₄ ³⁻
632	Moyenne	(ν _L) OH ⁻
3573	Moyenne	(ν _S) OH ⁻

III.9.2 :Le diffractogramme DRX l’hydroxyapatite

Le diffractogramme DRX d’une hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse est reporté sur la **figure I.11** (unités d’intensité arbitraires).

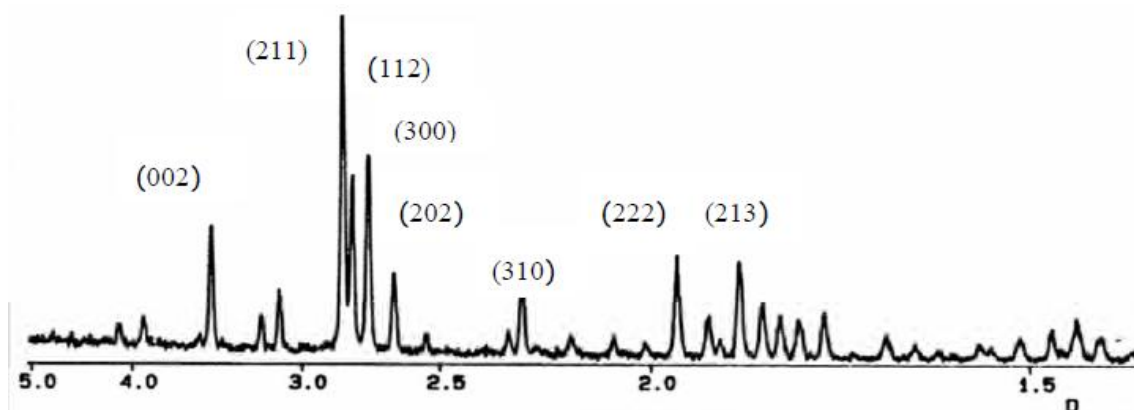


Figure III.5: Diffractogramme de l’hydroxyapatite (D. Marchat.,2005).

Tableau III.3:Distances interarticulaires et intensités des 10 principales raie DRX l’hydroxyapatite (D. Marchat.,2005)

D Théorique	I/I₀	Hkl
3.44	40	002
2.81	100	211
2.78	60	112
2.72	60	300
2.63	25	202
2.26	20	310
1.94	30	222
1.84	40	213

III.10.Méthodes de synthèse de l’hydroxyapatite

La synthèse de l’hydroxyapatite est en général effectuée par précipitation en conditions basiques puis frittage à une température excédant les 1000°C.

Plusieurs grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des apatites, nous pouvons citer :

La voie sèche, la voie aqueuse, la réaction en sels fondus, le procédé sol –gel et la voie des ciments.

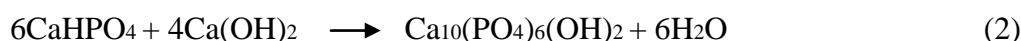
La voie aqueuse (humide) est caractérisée par l'emploi des solvants alors que la voie sèche (solide-solide) n'emploie que le traitement thermique des poudres. La pureté, la morphologie et le degré de cristallinité des produits obtenus diffèrent selon la méthode employée et les conditions expérimentales imposées (S.El Asri.,2009)

III.10.1.Synthèse par voie sèche

Classiquement, les apatites phosphatées sont obtenues par voie sèche à des températures comprises entre 700 et 1000°C. Par cette voie, les méthodes de préparation font généralement appel au chauffage (H. Saouli)

La synthèse par réaction solide-solide consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué de divers sels de cations et d'anions dans un rapport Me/XO₄ égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale. Dans la littérature (O. Britel.,2007), il existe différents protocoles expérimentaux employant différents couples de réactifs.

Les principaux protocoles des réactions mises en jeu sont :



Ces méthodes permettent d'obtenir des produits de grande pureté, elles ne sont envisageables que dans le cas d'une production de produits à haute valeur ajoutée, tels que les biomatériaux utilisés pour les prothèses à cause de leur coût énergétique qui reste très élevé.

III.10.2.Synthèse par voie humide

La synthèse des apatites par voie humide (aqueuse) est la méthode la plus utilisée ;

Cette voie de synthèse regroupe plusieurs méthodes, nous citons les plus répandues : la méthode de l'hydrothermale, de la précipitation et du sol -gel (S.El Asri.,2009)

- **Voie hydrothermale**
- Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à chauffer au-dessus de 100°C un mélange de réactifs en solution sous pression suffisamment haute (>1atm) de telle sorte à permettre une élévation de la température tout en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode conduit à l'obtention de poudres d'HAP fines, homogènes et bien cristallisées (N. Yahiaoui., 2012)

Cette technique permet la synthèse des poudres d'hydroxyapatite avec la cristallinité et la morphologie désirées. Les réactifs utilisés sont variés, nous citons à titre d'exemple les couples (CaO, H₃PO₄) et (Ca(OH)₂, CaHPO₄, 2H₂O) qui se font selon les réactions suivantes [3] :



Le coût énergétique très élevé de cette méthode dans un système fermé reste l'handicape limitant son application industrielle [3].

▪ **Méthode de précipitation**

La précipitation est la technique de synthèse de l'HAP la plus utilisée, certainement grâce aux faibles coûts engendrés. Il existe deux approches de synthèse : la précipitation par double décomposition et par neutralisation de l'acide orthophosphorique (C. Verwilghen.,2006)

▪ **Voie par double décomposition**

▪ **Voie par neutralisation**

▪ **Voie sol-gel**

Le procédé sol-gel est une technique appropriée pour synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres du procès. Les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions. De plus, la forte réactivité de la poudre sol-gel autorise une réduction de la température du procédé, et empêche les phénomènes de dégradation lors du frittage. La majeure limitation de ce procédé réside dans la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des réactifs (C. Verwilghen., 2005).(S. Meski.,2012)

III.11.Domaine d'utilisation

L'hydroxyapatite joue un rôle important dans divers domaines :

III.11.1.Domaine biomédical

En raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité, l'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine médical et dentaire (W. Lemlikchi.,2012), de la reconstitution osseuse (F. Khetal, S. Kheli.,2008)

Elle est utilisée dans le recouvrement des parties métalliques des prothèses de hanches ou de genoux. Elle peut être utilisée sous forme de granules ou de pièces macroporeuses pour le comblement en chirurgie réparatrice. Elle est aussi utilisée comme substituts osseux, système de libération de principes actifs, céramiques et ciments (M. Banu.,2005).

L'avantage principal de l'hydroxyapatite est de créer de fortes liaisons chimiques avec l'os, étant donnée sa composition très proche de celle des tissus calcifiés (C. Benaqqa., 2003).

III.11.2. Domaine industriel

L'hydroxyapatite est utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres. L'hydroxyapatite synthétique est également utilisée couramment comme phase stationnaire, dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que les vitamines (vitamine D3) et les protéines (F. Khetal, S. Kheli.,2008)

III.11.2. Domaine environnemental

Les apatites sont utilisées comme additifs pour le traitement des sols pollués, et comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières, construites pour le confinement des déchets radioactifs. La structure cristalline de l'hydroxyapatite offre la possibilité d'échanger les ions Ca^{2+} avec d'autres cations en solution. De nombreuses études ont été menées sur la fixation d'ions de métaux lourds sur l'HAP en solution aqueuse ou dans les sols contaminés. L'HAP est utilisée pour l'élimination de métaux lourds, elle permet d'atteindre de grandes capacités de sorption (W. Lemlikchi., 2012),



CHAPITRE IV

LES OURSINS

IV.1.Généralité

Les oursins appartiennent au phylum des Echinodermes qui comprend cinq classes : les Crinoidea, les Asteridea, les Holothuroidea, les Echinoidea (dont les oursins font partie) et les Ophiuroidea (figure 1). Il en existe environ 1000 espèces réparties dans tous les océans et sous toutes les latitudes, de l'Arctique à l'Antarctique, et qui colonisent divers substrats entre la surface et plus de 6000 mètres de profondeur (Yokota.,2002).

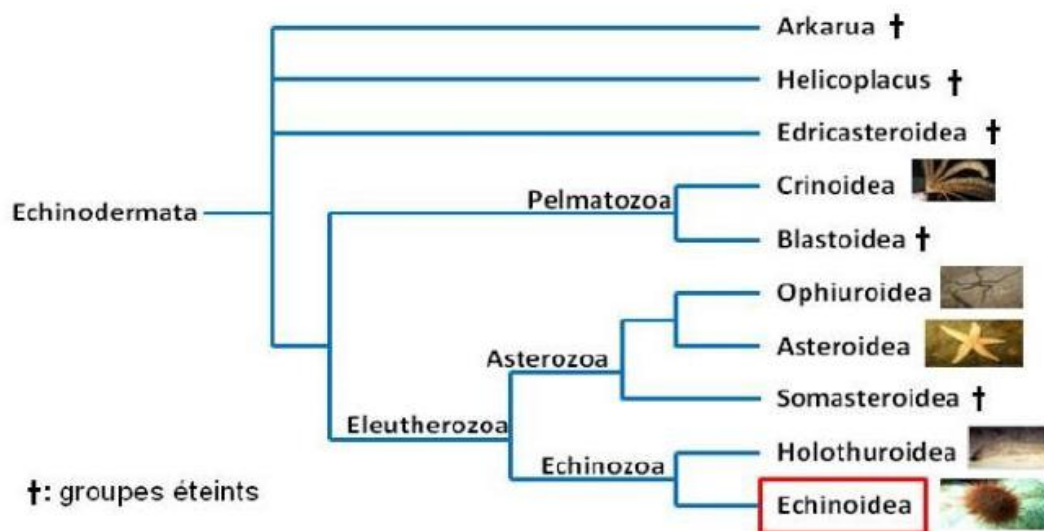


Figure IV.1 : Arbre phylogénétique des Echinodermata. (Sylvain couvray.,2014)

IV.2.Définition

L'oursin c'est une espèce indicatrice et accumulatrice. Parallèlement aux mollusques comme la moule, il est utilisé depuis plus d'une vingtaine d'années comme espèce bioindicatrice de l'état de santé du milieu marin .chez les adultes les malformations morphologique induites par des métaux lourds (Dafni.,1980)ou par une surcharge du milieu en matière organique (Pancucci et al.,1993).Le blocage de la reproduction de la croissance par pollution métallique a été signalé par Quiniou et al. 1997et Guillou et al 1998.Dinnel ,pagano et Oshida 1988 ont établi une gamme de tests utilisant tous les stades du cycle de vie de l'oursin afin de déterminer *et* de suivre les polluants dans les écosystème marins .mais c'est surtout la phase sensible du développement embryonnaire et larvaire des oursins qui et utilisée comme bioindicateur.

A l'heure actuelle, les réponses des oursins à différents micro-polluants durant leur phase larvaire ont été quantifiées (pagano et al 1988 ;Hagstrom et Lonning ,1973 ;Kabayashi 1971,1984,1991,

Beiras et Al,2003). Ces bio essais sont préconisés dans la bio surveillance de la pollution par l'environnemental protection Agency (1994) et l'environnement Canada (1997).

IV.3.Présentation de l'espèce *P.lividus*

Position systématique

La classification systématique de l'oursin *Paracentrotus lividus* selon **Fischer et al. (1987)** est comme suit :

Tableau IV.1 : La classification systématique de l'oursin

Embranchement	<i>Echinodermata</i>
Classe	<i>Echinoidea</i>
Sous classe	<i>Regularia</i>
Ordre	<i>Diadematoidea</i>
Sous ordre	<i>Camarodonta</i>
Famille	<i>Echinidea</i>
Genre	<i>Paracentrotus</i>
Espèce	<i>Lividus</i> (Lamack, 1816)

Les noms vernaculaires de l'espèce les plus couramment utilisés dans les pays riverains de la méditerranée sont indiqués dans le **tableau I.12 (Davidson, 1981 ; Fischer et al., 1987)**

Tableau IV .2 : Noms vernaculaires de l'oursin *P.lividus*.

Pays	Noms
Algérie	Quanfoud El Bahr
Tunisie	Quanfoud bahri
Liban	Toutia
France	Oursin commun, oursin de pierre et chataigne de mer
Italie	Riccio di mare
Espagne	Erizo de mar
Malte	Rizza

IV.4. Distribution géographique

L'oursin *P. lividus* est un espèce Atlantico-Méditerranéenne son aire de répartition englobe toute Méditerranée, ainsi que Atlantique Est, des côtes d'Irlande et d'Ecosse jusqu'au Maroc et au Sahara occidental (Açores inclus) (Koehler ,1921,Allain ,1975) En Méditerranée occidentale ,cet oursin est très abondant ainsi qu'en mer Adriatique ;il devient moins abondant dans la partie a plus orientale du bassin Méditerranéen (Tortonese et Vadon, 1987). **Figure 1.13**

En Algérie l'oursin a été signalé dans les côtes Algériennes par différents travaux de Semroud et Kada (1987) ; Guettaf et al. (2000) ; Dermeche et al. (2009) ; (Soualili et Guilou .,2009) ; (Rouane-Hacene et al. ,2017), ces différents auteurs ont signalé la présence de l'espèce *Paracentrotus lividus* au large des côtes Algériennes.

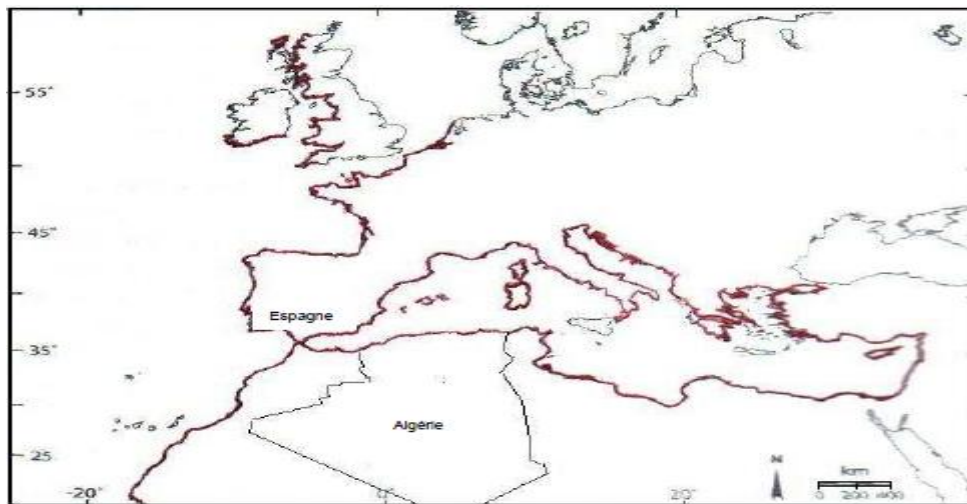


Figure IV.2: Distribution géographique (en rouge) de l'oursin *P. lividus* (SOUALII ,2008)

IV.5. Caractères morphologiques :

Morphologie externe

P. lividus a corps de forme globuleuse légèrement aplati aux deux pôles ; la face orale où se trouve la bouche et la face aborale où se trouve l'anus. Le test est formé de plaques étroitement juxtaposées qui lui confèrent sa rigidité.

Ce test est divisé en dix régions méridiennes .Chacune de ces régions est formée d'une double série de plaques, cinq régions ambulacraires qui alternent avec cinq régions interambulacraires .Il présente une symétrie pentaradiée superposée à une symétrie bilatérale. Le test est hérissé de piquant robustes, pointus, de formes et de taille très diverses. Leur couleur varie du violet ,au vert foncé ou brun .Selon leur taille ,les piquants et les tubercules sur lesquels ils s'articulent, sont appelés primaires (grands),secondaires (petits),tertiaires ou miliaires (très petits).sur chaque

plaque ambulacraire et interambulacraire se trouve un seul tubercule et un seul piquant primaire. Les plaques ambulacraires ont cinq paires de pores. Sur la face orale, la bouche s'ouvre sur le péristome et est armée d'un puissant appareil masticateur en forme de pyramide pentagonale, c'est la lanterne d'Aristote. Près de la bouche, le péristome porte un cercle de cinq paires de podia modifié, les podia buccaux. Sur la face aborale, l'anus se situe au centre d'une membrane nommée périprocte. Ce dernier est entouré de 4 plaques génitales et de 5 petites plaques ocellaires **figure IV.3**, Le diamètre moyen du test de *P.lividus* est de 5 cm et peut atteindre 7 à 8cm dans les conditions favorables.

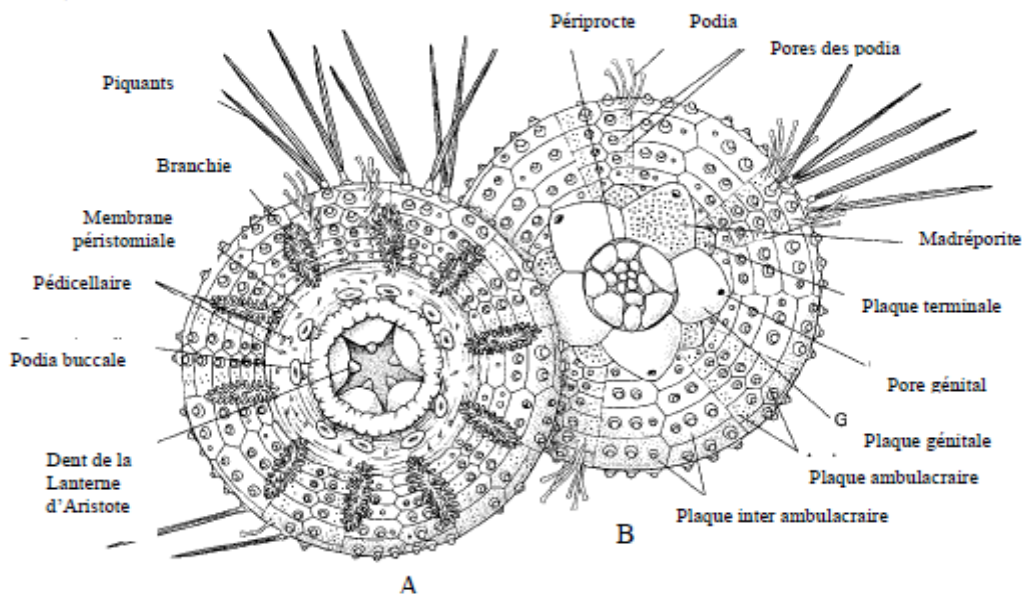


Figure IV.3 : Anatomie externe de l'oursin régulier *P.lividus* **A :** Face orale **B :** Face Aborale
(Grosjean. 2001)

D'après les données récoltées des figures des M.E.B (microscopie électronique à balayage), le test d'oursin est composé d'une matière calcaire c'est le Ca Co_3 et des fibres de collagène qui relie les différentes plaques entre elles.

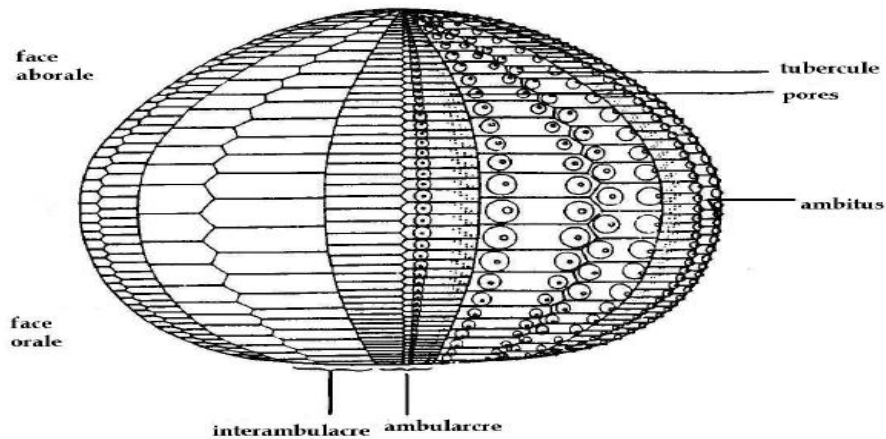


Figure IV.4 : Organisation générale du test d'un oursin régulier

(Clark et Rome in Diridder ,1986)

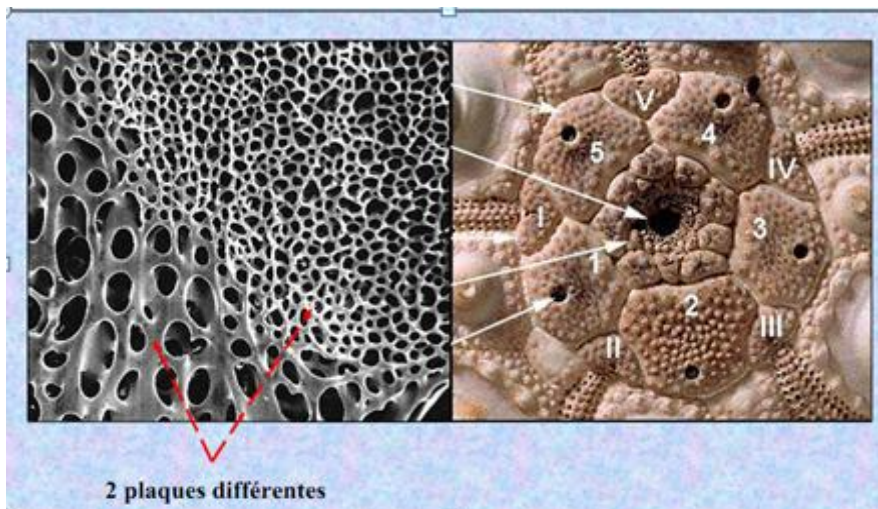


Figure IV.5: Test d'oursin forte porosité (H.A. Schwarz et all ,1890).

IV.6. Rôle Ecologique :

L'oursin est le principal invertébré herbivore de la Méditerranée, il s'agit d'une espèce clé dans la régulation des communautés algales. Par conséquent, toute modification de densité ou de la structuration démographique des communautés d'oursin peut avoir des conséquences sur l'ensemble de l'écosystème infralittoral (Azzolina et al., 1985 ; Palacin et al., 1998 ; Bonaviri et al., 2012).

L'espèce *Paracentrotus lividus* se rencontre dans des biotopes variés (Cherbonnier, 1956), il occupe les roches littorales recouvertes de peuplement d'algues, mais s'accommode également dans

les herbiers à *Posidonia oceanica*. Sur substrat dur l'espèce vit souvent associée avec l'espèce *Arbacia lixula* et se fixe préférentiellement dans les fissures et sur les blocs rocheux faiblement inclinés. Dans les herbiers de *Posidonia oceanica*, ils ont tendance à se rassembler au voisinage des tiges émergeant du sédiment (**Kempf, 1962 ; Harmelin et al., 1980**).

Au niveau de la partie supérieure de l'étage infralittoral, il est très abondant il présente une distribution qui est fonction de l'intensité de l'hydrodynamisme. Les individus les plus âgés sont plus visibles par contre les juvéniles se cachent dans les fissures et sous les roches (**Kempf, 1962 ; Fenaux, 1968 ; Harmelin et al., 1981**).

D'un point de vue bathymétrique, cette espèce est présente dès la zone intertidale jusqu'à - 80 m, sa densité décroît avec la profondeur, les plus fortes densités sont observées entre 0 et - 10 m (**Lecchini et al., 2002 ; Lawrence, 2013**).

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the text.

CHAPITRE V

Matériels et méthodes

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des protocoles expérimentaux et des expériences à effectuées.

Celles-ci concernent :

- Synthèse des hydroxyapatites à base d'un test d'oursin *Paracentrotus lividus* vue leur disponibilité et surtout pour leur qualité en tant que bioindicateur. Les matériaux préparés sont utilisés autant qu'adsorbant qui ont une capacité d'adsorption plus importante en tant que matériaux synthétisés qu'à l'état naturel.
- Etude de l'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse d'adsorbants, température, concentration initiale d'adsorbant et pH sur l'élimination des métaux lourds à partir de processus d'adsorption ont été étudiés
- Application des différents modèles des cinétiques et des isothermes d'adsorption.

V .1.Matériels

Le matériel de laboratoire qui a été utilisé dans notre étude est le suivant :

Solutions et produits utilisés

a) Pour l'adsorbat:

- solution synthétique (exp : Dichromate du potassium ($K_2 Cr_2 O_7$)
- Acide chloridrique (HCl) concentré à 0.1M et 1M, pureté 37%.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) concentré à 1M et 3M.

b) Pour l'adsorbant

- Phosphate monoammonique $NH_4H_2PO_4$ dissous
- Oxyde de calcium CaO

Verrerie de laboratoire

- FiOLE jaugée : 50, 100, 250, 1000 ml
- BÉCHERS : 50, 100, 250, 500 ml
- Pipettes : 0.1, 1, 5 ,10 , 20, 25 ml
- Erlenmeyers : 100, 200,1000 ml
- Cristalliseur
- parafilm
- Papier aluminium
- Broyeur
- Tamis (diameter 0.071mm)

- Papier filter de Wattman

Appareillage

- Bain thermostaté de marque Memmert WNB 22 muni d'un agitateur mécanique MEMMERT.
- Spectrophotomètre UV-vis.
- Centrifugeuse de marque (SYGMA 2-16)
- pH mètre de marque HANNA instrument
- Agitateur magnétique (STUART CB162)
- Balance électronique de précision à quatre chiffre de marque KERN (EW 220-3nm)
- Etuve memmert 600 D.
- Four

V .2.Préparation d'adsorbant

- Séparation des tests d'oursin.
- lavage ces derniers avec l'eau distillé chaude à plusieurs fois (élimination les impuretés)
- séchage à température ambiante puis mettre dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 60 °C.
- Broyage dans un mortier.

V .3. Mode opératoire :

50 ml d'une suspension contenant 20,3167g du matériau à base de test et d'épines d'oursin sont introduit dans un bécher contenant 13,8954g de phosphate monoammonique $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dissous dans 50ml d'eau distillée. La solution est vigoureusement agitée à température ambiante sous la pression atmosphérique pendant 72 heures. Le mélange est ensuite filtré puis rincé à l'eau distillée. Le solide collecte est séché à 60°C dans étuve. Enfin broyer et tamiser en utilisant un tamis de diamètre égal à 0,071 mm. La poudre fine obtenue est calciné à 900°C. pour transformer les particules de CaCO_3 n'ayant pas réagi en oxyde de calcium (CaO). Elle est ensuite lavée avec de l'eau distillée, afin de dissoudre l'oxyde CaO , puis rincée jusqu'à pH neutre.

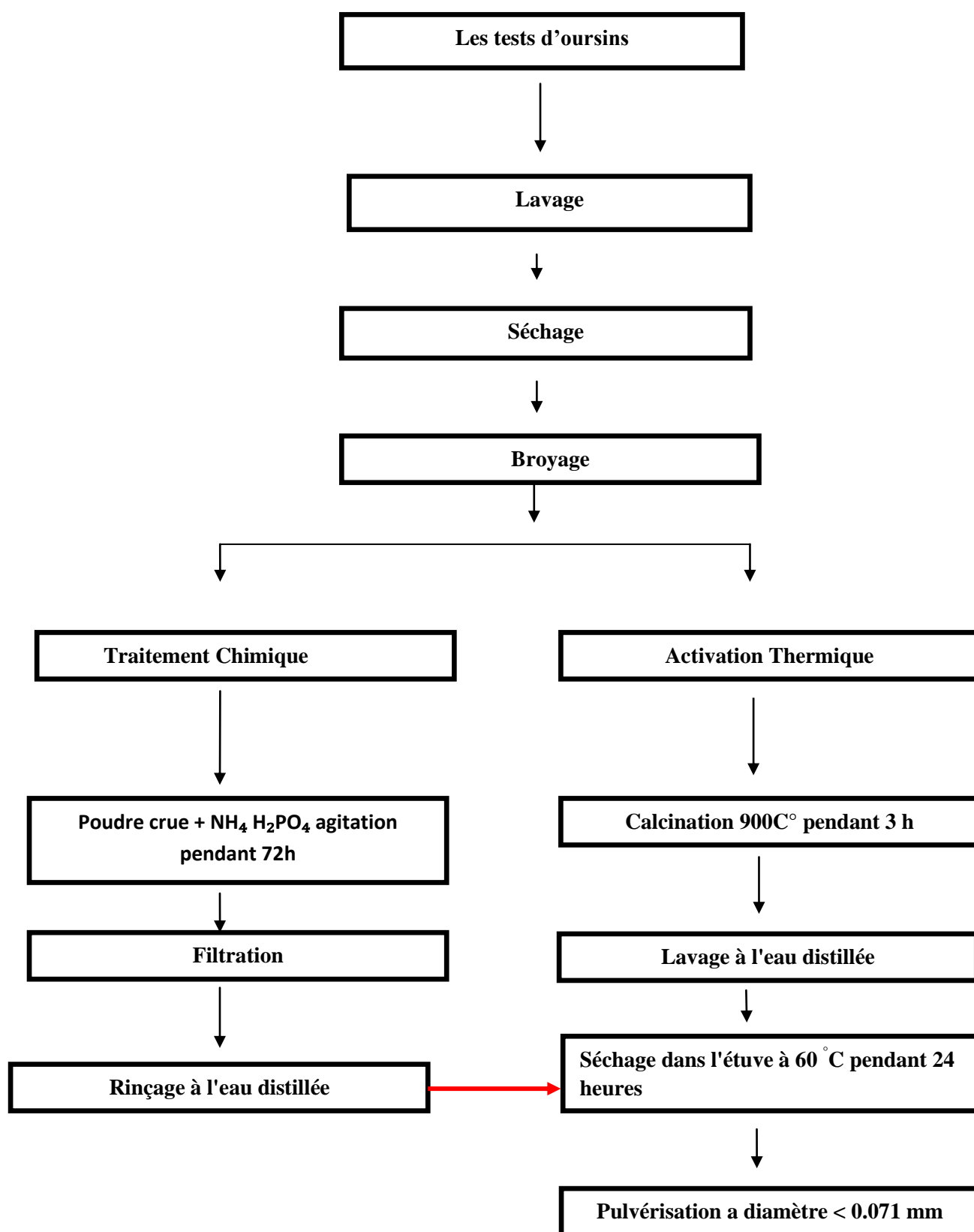


Figure II.1 : Schéma du protocole de préparation d'adsorbant avec du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

V .4. Techniques d'analyses

V .4.1. Analyse FTIR :

La spectrométrie infrarouge :

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » (Sophie Gendrault, 2004). En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible, il observa une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

V .4.2. Principe de l'analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ

comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} .

La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

V .4.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [138] Sophie Gendrault Derveaux. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat des sciences en biochimie. (2004).

V .4.4. Protocole expérimental :

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans du KBr, 0,005 g d'échantillon sont mélangés à 0,995 g de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions ex situ uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur.

V .5.Méthodes

V .5.1.Essai en BATCH

Le principe des essais en BATCH repose sur la mise en contact d'une phase liquide avec une phase solide dans un dispositif qui permet disperser toutes les particules solides dans la solution, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ces expériences sont destinés à étudier le mouvement (temps de contact), et à déterminer les isothermes d'adsorption et désorption, et aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : température, concentration initiale, vitesse de l'agitation, pH, rapport solide /liquide (Hlavackova, 2005).

V .5.2.Préparation de solution métallique

Une solution mère de chrome hexavalent de concentration massique de 1g/L doit être préparée à partir de la masse appropriée de dichromate de potassium ($K_2 Cr_2 O_7$), à partir de laquelle des solutions filles doivent être préparées pour différentes concentrations.

V .5.3.Mode opératoire des essais en BATCH

- Préparation une série d'Erlenmeyer en verre de 100 ml.
- Introduire 0.5 g (poudre)
- Ajouter 50 ml de solution fille à 50mg/L.
- Mettre ces erlenmeyers dans le bain thermostaté rempli préalablement avec l'eau distillée.
- Programmation ce bain thermostaté à une température 20C° avec une agitation maximale.
- Pour éviter toute éventuelle contamination externe et /ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et l'agitation, on doit fermer les erlenmeyers avec du parafilm.
- Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, prendre un certain volume de l'échantillon agité et le centrifuger pendant 10 mn.

- Le surnageant est récupéré dans un tube et ensuite analysé par spectrophotomètre UV-vis, pour déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

V .6. 1. La cinétique d'adsorption (Effet du temps du contact)

Les études de cinétique sont menées afin de déterminer la quantité d'adsorbat. Un volume de 50 mL de solution métallique à la concentration de 50mg/L de solution chromique est mis en contact avec une quantité d'adsorbant de 0.5 g pour différents temps de contact (1,5,10,15,20,30,45,60,120,180,240,300,360mn) dans les conditions $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 5$ avec une agitation maximale .

Tableau V.1: Conditions expérimentales concernant l'étude de la cinétique d'adsorption.

Conditions expérimentales	
Masse (adsorbant) g	0.5
Solution métallique	dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
Concentration initial métallique (mg/l)	50
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
Ph	5 ± 0.2
Température	20 ± 0.2
Durée des expériences (min)	5,10,15,20,30,45,60,120,180,240,300,360

A la fin de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique en question est mesurée dans un tableau (tableau 1) pour mieux caractériser l'efficacité de l'adsorbant étudié.

V .6.2. Etude thermodynamique (Effet de température) :

L'influence de la température devait être étudiée avec un volume de 50ml de solution métallique à différentes concentration (25, 50, 75, 100, 150, 200 mg/l) est mis en contact avec une 0.5g d'adsorbant pendant 4heures.

Ces isothermes d'adsorption ont été réalisées à quatre températures 20; 30; 40 ; 50($^{\circ}\text{C}$).

Tableau V.2: Conditions expérimentales concernant les isothermes d'adsorption et l'étude de l'effet de la température.

Conditions expérimentales	
Masse (Adsorbant) g	0.5
Solution métallique	dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$)
Concentration initial métallique (mg/l)	25 ; 50 ;75 ;100 ;150 ;200.
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH	5±0.2
Température (°C)	20 ; 30 ;40 ;50 ±0.2
Durée des expériences (min)	240

V .6.3.Etude des différents effets sur l'adsorption de Cr par une hydroxyapatite

Dans notre travail on devait étudier les effets suivants :

- Effet de taux d'absorbant.
- Effet de la charge initiale en ion métallique.
- Effet du pH initial sur l'adsorption.

-Effet de taux d'adsorbant

L'effet de la masse initiale de l'argile sur l'élimination du Cr doit être étudié en mettant en contact chaque solution de 50 mg /l en ion métallique avec des masses (0.05,0.1,0.2,0.4,0.8,1,1.2 g) d'un test d'oursin calciné dans les conditions suivantes : T=20 C°, le temps de contact 4 heures ,pH de solution métallique égale 5 et avec une agitation maximale 164coups /min.

Tableau V.3: Conditions expérimentales concernant l'influence de la masse d'absorbant.

Conditions expérimentales	
Masse (Adsorbant) g	0.05, 0.1 ,0.2 ,0.4 ,0.8 ,1 ,1.2.
Concentration initial métallique (mg/l)	50
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH	5±0.2
Température	20±0.2
Durée des expériences (heure)	4

-Effet de la charge initial en ion métallique

Tout d'abord ; On devait préparer des solutions de concentrations allant de 25 à 200 mg/l avec de pH = 5, après on les met en contact avec l'adsorbant (test d'un oursin calciné) à une masse de 0.5 g pendant 4 heures à T=20C°. A la fin de l'adsorption, les concentrations à l'équilibre sont déterminées.

Tableau V.4: Conditions expérimentales concernant l'influence de la concentration métallique initiale.

Conditions expérimentales	
Masse adsorbant (Adsorbant) g	0.5
Concentration initial métallique (mg/l)	25, 50, 75, 100, 150, 200.
Volume de la solution (ml)	50
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164
pH	5±0.2
Température	20±0.2
Durée des expériences (heure)	4

.

Effet de pH initial sur l'adsorption

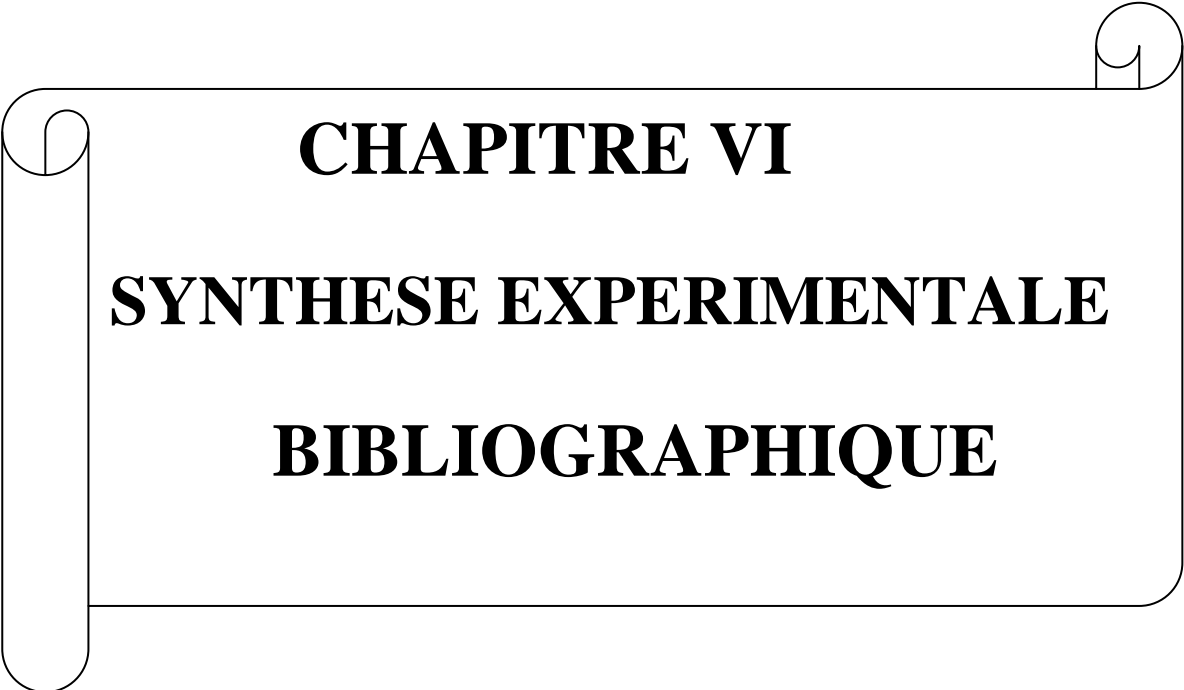
Le pH est un facteur déterminant de la spéciation chimique des ions métalliques en solution et joue un rôle important dans la fixation des métaux et leurs la cinétique.

Pour évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et déterminer le pH optimal de celle-ci et pour éviter l'hydrolyse et la précipitation des métaux.

Nous devons effectuer la même procédure de test en BATCH, en ajustant le pH initial en utilisant les solutions NaOH (1M, 3M) et HCl (0.1M, 1M) pour les différentes valeurs de pH étudiées (2 jusqu'à 8) dans les conditions expérimentales suivantes : une masse d'adsorbant de 0.5g, une charge initiale en ion métallique de 50mg/L, une température de 20 C° et un temps de contact de 4 heures.

Tableau V.5 : Conditions expérimentales concernant l'influence de pH initiale.

Conditions expérimentales	
Masse (adsorbant) g	0.5
Concentration initial métallique (mg/l)	50
Volume de la solution (ml)	50±0.1
Type d'agitation	Oscillation horizontale
Vitesse d'agitation (cps /min)	164
pH	(2 jusqu'à 8) ±0.1
Température	20±0.2
Durée des expériences (heure)	4



CHAPITRE VI

SYNTHESE EXPERIMENTALE

BIBLIOGRAPHIQUE

A notre connaissance, aucune étude approfondie sur l'adsorption du chrome sur les apatites et les hydroxyapatites n'a été citée dans la littérature.

Dans cette partie, nous avons sélectionné 4 ions métalliques largement étudiés, le Pb^{2+} , le Zn^{2+} et Ni^{2+} . Cd^{2+} .

Nous avons essayé de produire une synthèse expérimentale bibliographique en étudiant les résultats obtenus par **M^{me} KARIMA ACHELHI** ;2012 (Thèse de Doctorat), **M^{me} SAOULI HAMIDA** (mémoire de Magister) et **David MARCHAT**.,2005(Thèse de Doctorat). Ce qui nous intéresse ce sont les résultats de la cinétique d'adsorption et les isothermes qui donnent une estimation de la capacité d'adsorption en mg/g.

❖ 1^{ère} Partie (M^{me} KARIMA ACHELHI ; 2012)

On suppose trouver les mêmes résultats :

➤ Cinétique d'adsorption

Les courbes cinétiques d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} n'ont été obtenues que pour deux des échantillons (a-HAp) acide adipique et (c-HAp) acide citrique avec une concentration de 100 mg. L⁻¹ d'espèces métalliques. Elles sont présentées sur la **figure III.1** et comparées à celle de l'HAP pure.

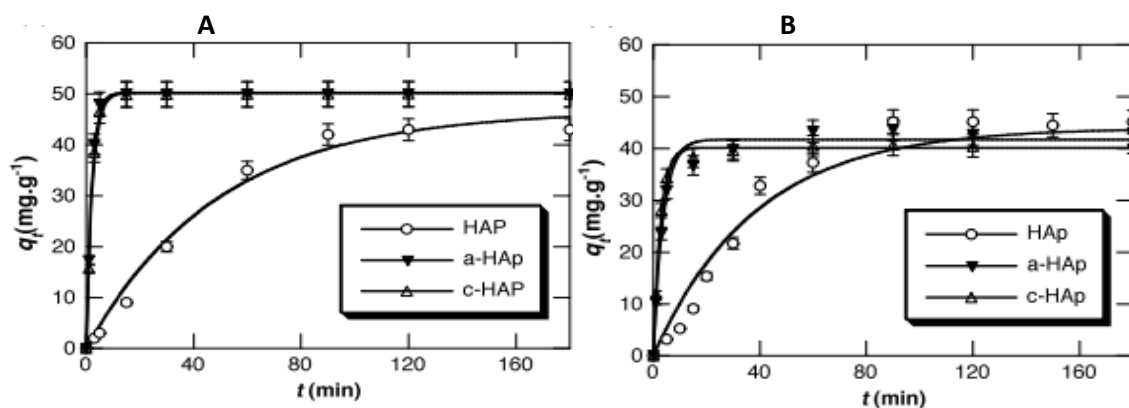


Figure VI.1: Cinétique d'adsorption de (A) Pb^{2+} et (B) Zn^{2+} . Les traits pleins représentent la simulation des données par une cinétique d'ordre 1.

On remarque que :

-La présence des acides carboxyliques augmente significativement la vitesse d'adsorption et pour le cas du plomb, la capacité à l'équilibre par rapport aux apatites pures. Par contre, les deux organoapatites testées ne semblent pas se différencier

nettement.

Pour ces deux métaux, nous avons tenté d'appliquer les modèles cinétiques de 1^{er} et 2^{ème} ordre.

Comme le montre les résultats de simulation présentés sur la **figure VI.1** et rassemblés dans le **tableau VI.1**.

- les courbes obtenues avec le modèle de 1^{er} ordre reproduisent bien les données expérimentales d'adsorption du Pb²⁺ pour les apatites modifiées.

-Par contre, les données du Pb²⁺ sur l'apatite pure sont moins bien simulées.

Les essais de ce travail utilisant le modèle cinétique de second ordre n'ont pas permis d'améliorer la simulation. Ce phénomène est en accord avec des études précédentes et reflète l'affinité particulière du Pb²⁺ pour les surfaces d'apatite.

-Dans le cas du Zn²⁺, les simulations les plus fidèles ont été aussi obtenues avec les cinétiques du premier ordre, avec à nouveau une reproduction moins fidèle des données de l'apatite pure.

Tableau VI.1 : Paramètres obtenus par la simulation des données d'adsorption en utilisant un modèle de 1^{er} ordre pour Pb²⁺ et Zn²⁺

	Pb ²⁺			Zn ²⁺		
	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,1} (mg/g)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,1} (mg/g)	R ²
Hap	0.020 ± 0.005	45 ± 2	0.994	0.025 ± 0.005	43 ± 1	0.990
a-Hap	0.50 ± 0.05	50 ± 1	0.998	0.35 ± 0.05	42 ± 1	0.993
c-Hap	0.50 ± 0.05	50 ± 1	0.998	0.25 ± 0.05	41 ± 1	0.998

➤ Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de Pb²⁺ et Zn²⁺ ont été obtenues après 3 heures de réaction. Elles sont présentées sur la **figure III.2** et comparées à celle de l'HAP pure.

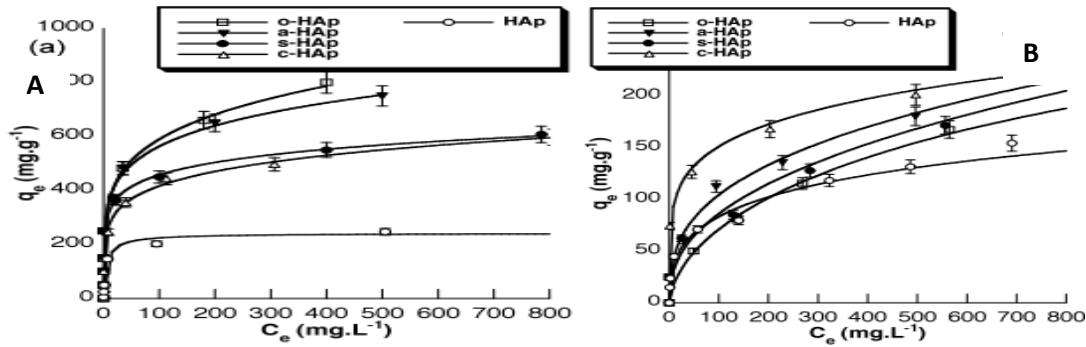


Figure VI.2 : Isothermes d'adsorption de (A) Pb^{2+} et (B) Zn^{2+} . Les traits pleins représentent la simulation des données par l'équation de Freundlich.

o-Hap acide oxalique +Hap

a-Hap acide succinique+Hap

s-Hap acide adipique+ Hap

c-Hap acide citrique+ Hap

Hap Hydroxyapatite

Dans le cas du Pb^{2+}

Il ya trois catégories de matériaux :

- l'HAp pure qui présente une saturation rapide et une capacité de sorption faible (environ 200 mg/g),
- les matériaux s-HAp et c-HAp avec des saturations plus lentes et des capacités intermédiaires (environ 550 mg/g).
- o-HAp et a-HAp dont la capacité maximale n'est pas atteinte pour une concentration à l'équilibre de 1000 mg/l utilisée dans les expériences.

Dans le cas du Zn^{2+}

- Les courbes sont très différentes.
- La plupart des matériaux présente une saturation assez lente et les capacités maximales expérimentales ne sont pas atteintes.
- Les quatre apatites modifiées présentent un comportement similaire et les capacités d'adsorption apparentes augmentent dans la série o-HAp < s-HAp < a-HAp < c-HAp, en étant toutes supérieures à HAp pure.

Tableau VI.2 : Paramètres issus de la simulation des isothermes d'adsorption de Pb^{2+} sur les matériaux apatitiques par le modèle de Freundlich

	$q_{e,max}$ (mg/g)	K_F (L/ml)	β	R^2
HAp	250 ± 10	0.20 ± 0.05	0.8 ± 0.1	0.994
o-HAp	> 1000	0.01 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.984
s-HAp	600 ± 50	0.02 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.986
a-HAp	> 1000	0.01 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.984
c-HAp	600 ± 50	0.03 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.987

Dans le cas du Pb^{2+}

- On remarque qu'on n'atteint pas la saturation avec les apatites modifiées ce qui conduit à une simulation incertaine ($R^2 < 0.99$) en particulier en ce qui concerne la capacité maximale $q_{e,max}$.
- On peut constater que les matériaux modifiés présentent des valeurs de K_F et de β inférieures à celles de l'HAp.

Tableau VI.3 : Paramètres issus de la simulation des isothermes d'adsorption de Zn^{2+} sur les matériaux apatitiques par le modèle de **Freundlich**.

	$q_{e,max}$ (mg/g)	K_F (L/mg)	β	R^2
HAp	250 ± 50	0.05 ± 0.02	0.4 ± 0.1	0.992
o-HAp	700 ± 100	0.01 ± 0.01	0.6 ± 0.2	0.990
s-HAp	> 1000	0.01 ± 0.01	0.4 ± 0.2	0.986
a-HAp	> 2000	0.01 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.984
c-HAp	600 ± 50	0.03 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.987

Dans le cas du Zn^{2+}

On remarque les différences de K_F et surtout de β sont moins évidentes entre les phases modifiées et la phase pure.

La présence des acides carboxyliques semble augmenter le nombre de sites de fixation (augmentation de K_F) pour les deux ions.

Cependant, les sites semblent avoir une affinité plus faible que l'apatite vis-à-vis des ions Pb^{2+} .

- Le résultat semble plausible en considérant que l'apatite est connue pour

interagir fortement avec Pb^{2+} et peu avec Zn^{2+} alors que la réactivité contraire est attendue pour les acides carboxyliques.

- Maintenant on compare les matériaux modifiés entre eux, les données expérimentales suggèrent que s-HAp et c-HAp sont moins favorables que a-HAp et o-HAp pour l'adsorption du Pb^{2+} .
- o-HAp et s-HAp sont les matériaux qui contiennent les moins de ligand (en mole) ; les meilleures performances du premier indiquent donc que l'acide oxalique est un meilleur ligand pour Pb^{2+} que l'acide succinique.
- c-HAp qui présente la plus grande quantité de ligand suggère une faible affinité de l'acide citrique pour cet ion.
- a-HAp, présent en quantité intermédiaire, paraît avoir une bonne affinité pour le plomb.

On peut noter que la nature de l'acide carboxylique semble jouer un rôle moins important dans le cas du Zn^{2+} .

Les études du suivi de pH ont été ensuite effectuées en présence des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} et rassemblées dans **Figure III.2**

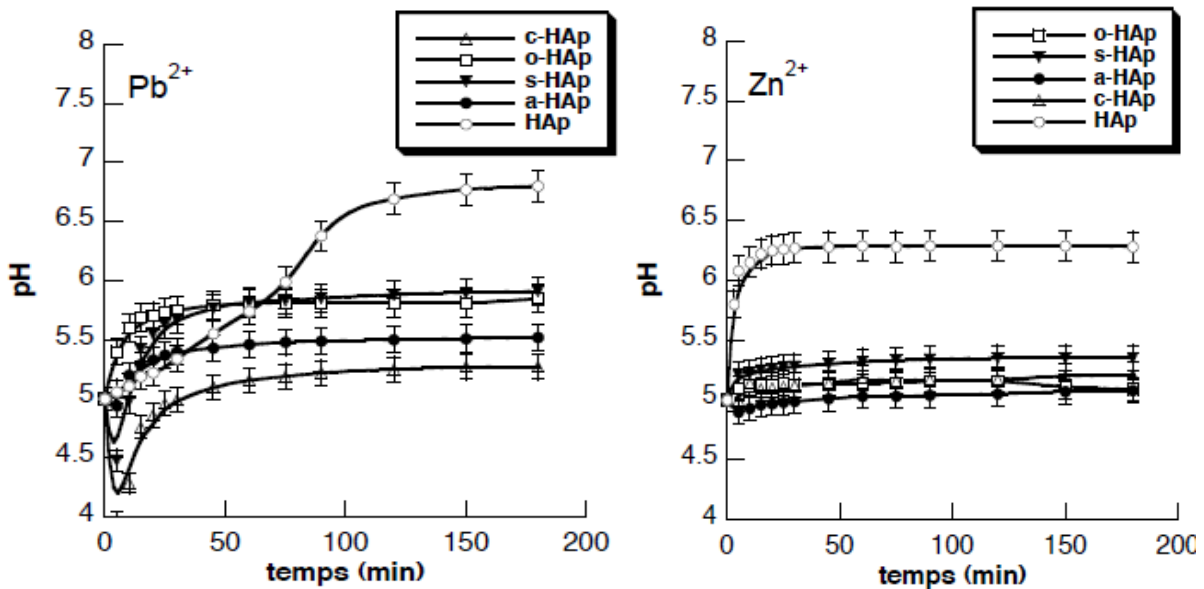


Figure VI.3: Evolution au cours du temps d'une suspension de certaines apatites modifiées dans l'eau acidifiée pH = 5 en présence de Pb^{2+} (500 ppm) et Zn^{2+} (150 ppm)

Dans le cas du Pb^{2+}

- Pour HAp, il y a une augmentation progressive d'un pH initial de 5 à pH d'équilibre de 6,7.
- Pour o-HAp une montée progressive du pH jusqu'à un plateau de pH inférieur mais plus basse que celle pour HAp de référence.
- Pour s-HAp, une baisse rapide puis une remontée du pH jusqu'à un plateau lui aussi inférieur mais proche du pH d'équilibre de s-HAp en absence de plomb.
- Pour a-HAp et c-HAp, une baisse rapide puis une remontée du pH.

Dans le cas de Zn^{2+}

D'après les données d'adsorption **Figure III.3**, tous les matériaux adsorbent des quantités similaires d'ions dans cette gamme de concentration. Il aurait donc été intéressant de les reproduire à des concentrations plus importantes en Zn^{2+} pour mieux discriminer les différentes apatites modifiées.

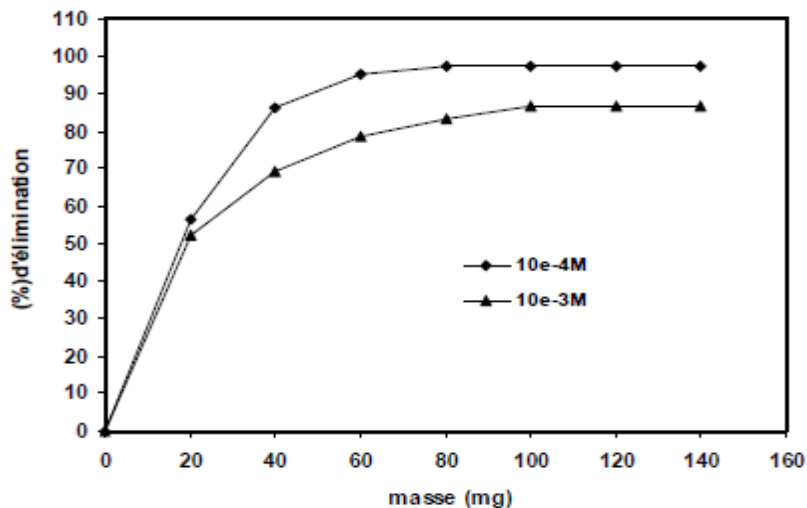
❖ **2^{ème} Partie (Mme SAOULI HAMIDA)**▪ **Etude l'influence des paramètres sur l'élimination de Ni^{2+}** ➤ **Influence de la masse initiale**

Figure VI.4: Variation des (%) d'élimination des ions Ni^{2+} en fonction des masses d'HAP_S (pH= 7, $t_c=30$ min, $V_a=100$ tr/min)

HAP_S= Hydroxyapatite synthétique

Le rendement d'élimination en ions Ni^{2+} en fonction augmente avec l'accroissement de la

masse initiale d'HAP_s.

- **97.34%** éliminé pour une masse de HAP_s égale à 80 mg pour une concentration en ions Ni²⁺ est 10⁻⁴ mole/l.
- **86.71%** éliminé pour une masse de HAP_s égale à 100 mg pour une concentration en ions Ni²⁺ est 10⁻³ mole/l.

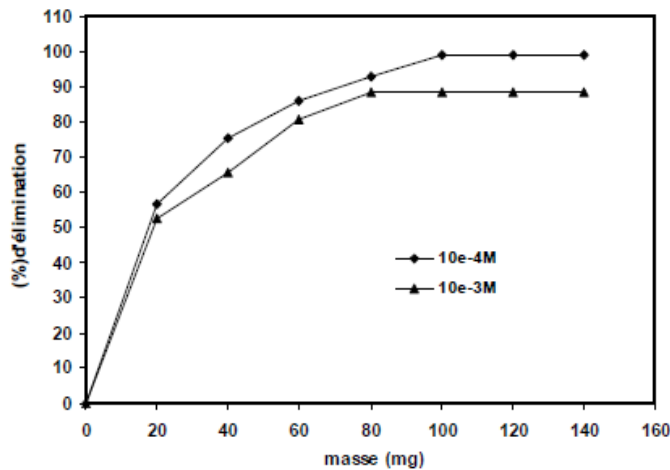


Figure VI.5: Variation des (%) d'élimination des ions Ni²⁺ en fonction des masses d'HAP_n(pH= 7, tc=30 min, Va=100tr/min)

Le rendement d'élimination en ions Ni²⁺ augmentent au fur est mesure que la masse d'apatite augmente.

Elimination quasiment totale pour une masse de 100 mg et 80 mg respectivement pour 10⁻⁴ mole/l et 10⁻³ mole/l en solution Ni²⁺.

Cinétique

Les cinétiques des ions Ni²⁺ avec Hydroxyapatite naturelle et Hydroxyapatite synthétique ont été suivis dans les conditions suivantes :

-Température ambiante

-Le rapport solution apatite/ solution métallique fixé à 0.6g d'apatite par un litre de solution métallique pour HAP_n et HAP_s

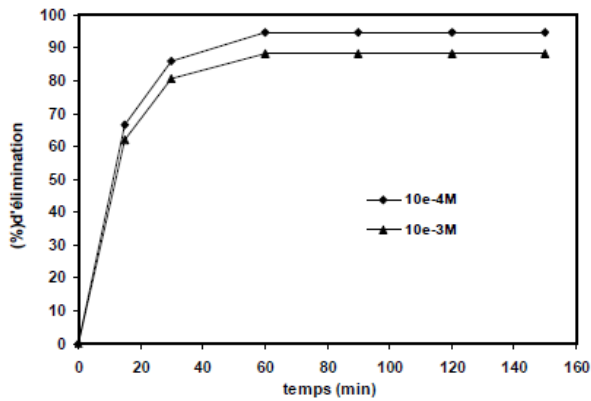


Figure VI.6: Cinétique du Ni²⁺ sur HAP_n
M(HAP_n)=60 mg

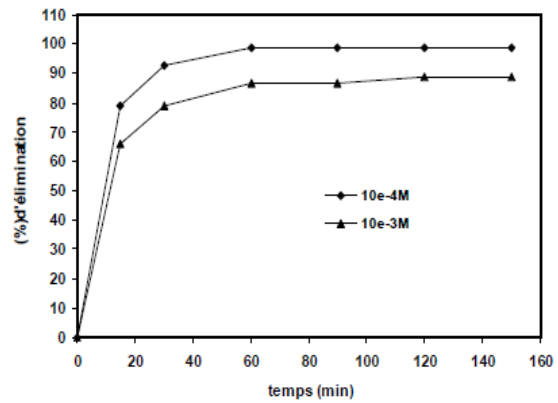


Figure VI.7: Cinétique du Ni²⁺ sur HAP_s
M(HAP_n)=60 mg

- La cinétique est très rapide
- le temps d'équilibre est atteint à partir de 40 minutes en ions Ni²⁺ sont très élevé.
- les pourcentages d'élimination au bout de 15 minutes sont très important **79%** ,**66.77%** respectivement pour HAP_s, HAP_n avec une concentration initial en Ni²⁺ de 10⁻⁴ mole/l.
- **65.85%** ,**61.91%** respectivement pour HAP_s, HAP_n avec une concentration initial en Ni²⁺ de 10⁻³ mole/l.

❖ **3^{ème} Partie (Mr David MARCHAT)**

Les isothermes de fixation du cadmium par une d'hydroxyapatite. Chaque tracé est spécifique de l'influence d'un paramètre.

-Des isothermes de type L.

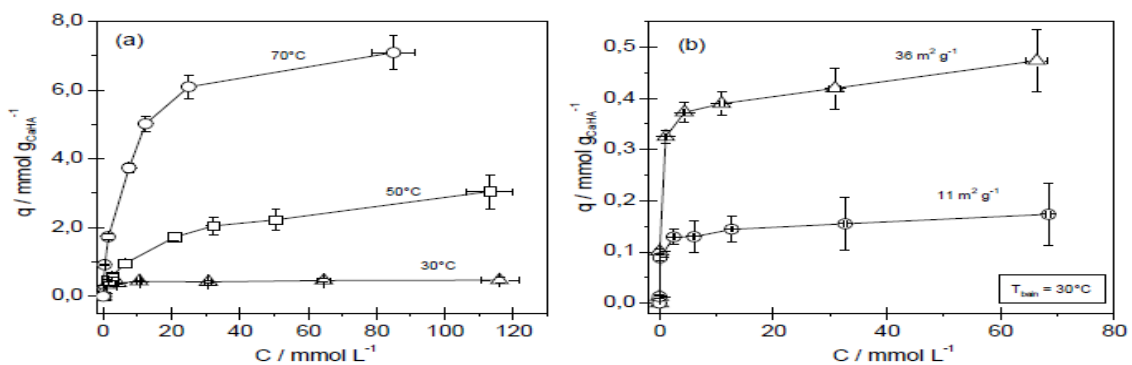


Figure IV.8 : Isothermes de fixation des cations Cd²⁺ par l'hydroxyapatite .
après 2 semaines d'agitation, (a) SBET = 36 m² g⁻¹ - T_{bain} = 30°C, 50°C ou 70°C, et
(b) SBET = 11 et 36 m² g⁻¹ - T_{bain} = 30°C.

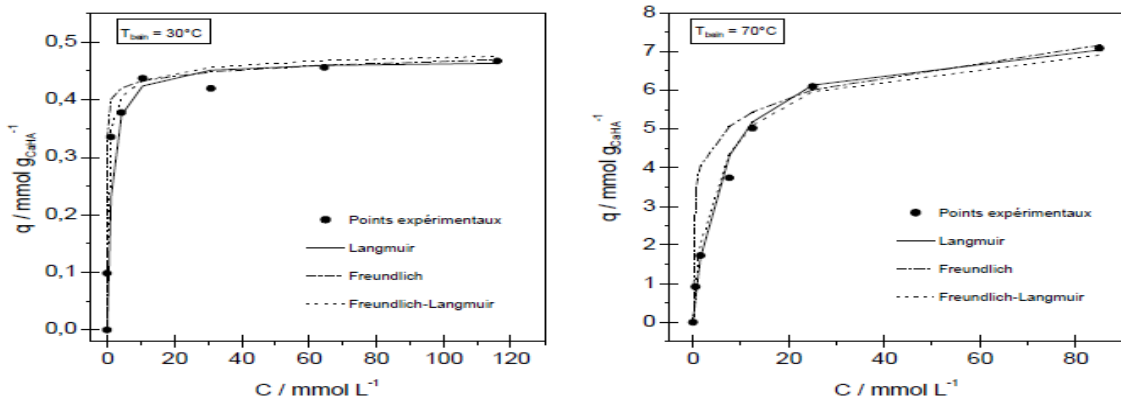


Figure IV.9 : Ajustement des valeurs expérimentales de la figure IV.8. pour les températures de bain 30°C, 70°C ; par les modèles Langmuir ,Freundlich

- Bonne corrélation modèle de Freundlich- Langmuir.

Tableau IV.4 : Equations et constantes des transformés linière par l'équation de Langmuir des donnés expérimentales de la figure IV.8.

T _{bain} /°C	S _{BET} initiale / m ² g ⁻¹	équation*	R ²	q _{max} / mmol g ⁻¹	q _{max} / μmol m ⁻²	k _L / L mmol ⁻¹
30	35,7	y = 2,140 x + 2,300	0,999	0,467	13,09	0,931
50	35,7	y = 0,300 x + 4,813	0,987	3,329	93,25	0,062
70	35,7	y = 0,135 x + 0,596	0,994	7,396	207,18	0,227
30	35,7	y = 2,134 x + 1,813	0,997	0,469	13,12	1,177
30	11,2	y = 5,815 x + 6,096	0,997	0,172	15,35	0,954

- Le comportement de type de Langmuir des isothermes révèle une affinité relativement haute de l'HAP pour Cd²⁺ couplée vraisemblablement avec une diminution du nombre de sites de fixation disponible.
- Il devrait également suggérer l'adsorption d'une monocouche de cadmium à la surface des particules sur des sites d'échange équivalents.

➤ **La cinétique**

L'étude cinétique de la fixation du cadmium par l'HAP a été réalisée en faisant varier les quatre paramètres (agitation, S_{BET}, [Cd²⁺], T_{bain}). Les valeurs des ces paramètres et de 25 temps de contact (1 min jusqu'à 5 semaines)

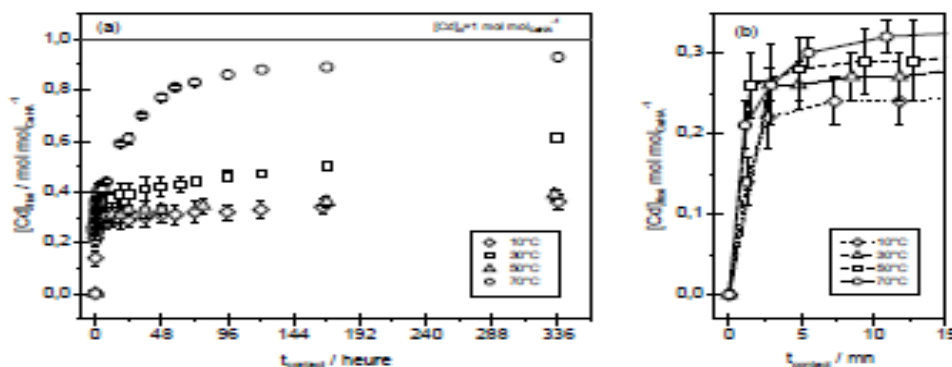
Tableau IV.5 : Paramètres utilisés pour les cinétiques de fixation

t_{contact} (min, h, Sem)	1 mn / 3mn / 5 mn / 10 mn / 15 mn / 20 mn / 30 mn / 45 mn / 1 h / 90 mn / 2 h / 3 h / 5 h / 8 h / 12 h / 24 h / 36 h / 48 h / 58 h / 72 h / 96 h / 120 h / 1 Sem / 2 Sem / 5 Sem
$X_{\text{Cd}} = (n_{\text{Cd}}/n_{\text{CaHA}})$	1,0 / 10,0
$[\text{Cd}]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$6,97 \cdot 10^{-3}$ / $6,97 \cdot 10^{-2}$
$S_{\text{BET}} \pm 0,5 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	11,2 / 35,7
$T \pm 1 / ^\circ\text{C}$	10 / 30 / 50 / 70

- La quantité de cadmium fixé augmente avec le temps de contact, la température.

La surface spécifique de la poudre et la concentration initiale de cadmium.

- Quels que soient les paramètres, l'allure générale des courbes est sensiblement la même, et la fixation du cadmium peut être décomposée en deux étapes.
- Lors des toutes premières minutes de contact ($t_{\text{contact}} < 5 \text{ mn}$), la vitesse de fixation est très rapide. Dans cet intervalle de temps, la quantité de cadmium fixé n'est pas en fonction de la Température (tableau A IV.5) l'inverse, elle augmente avec la surface développée par la poudre, la concentration initiale en cadmium, et est sensiblement réduite par l'absence d'agitation (**figure IV-9 (b) et IV-10**).
- Au-delà de cet intervalle de temps, la vitesse de fixation décroît d'autant plus rapidement que la surface spécifique, la concentration initiale en cadmium, mais surtout la température sont faibles. L'agitation n'a quant à elle plus aucune influence sur l'évolution de la quantité de cadmium fixé.
- Dans les limites temporelles (5 semaines), la quantité de cadmium fixé ne semble pas atteindre d'équilibre.

Figure IV.10 : Cinétique de fixation des cations Cd²⁺ sur l'hydroxyapatite (a)

0 < $t_{\text{contact}} < 2$ Sem et (b) 0 < $t_{\text{contact}} < 15$ mn ; $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$,
et $T_{\text{bain}} = 10, 30, 50$ et $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

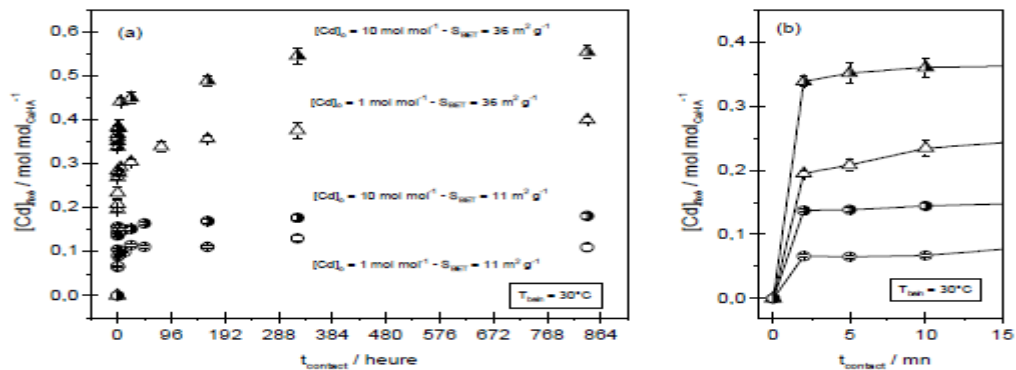


Figure IV.11 : Cinétique de fixation des cations Cd^{2+} sur l'hydroxyapatite (a) $0 < t_{\text{contact}} < 5$ Sem et (b) $0 < t_{\text{contact}} < 15$ mn. $S_{\text{BET}} = 11.2$ ou $35.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$. et $T_{\text{bain}} = 30^\circ\text{C}$.

Par ces travaux et ces études nous pouvons conclure que l'utilisation d'une hydroxyapatite à base de test d'oursin pour l'élimination du chrome comme métal lourd pourrait donner des résultats peut être prometteurs pour un traitement des effluents chargés en métaux lourds. Avec des surfaces spécifiques dépassants ceux de la littérature sinon égale et des capacités d'adsorption peut être importantes avec des temps et des doses d'adsorptions minimales par rapport à la littérature scientifique étudiées.



CONCLUSION

CONCLUSION

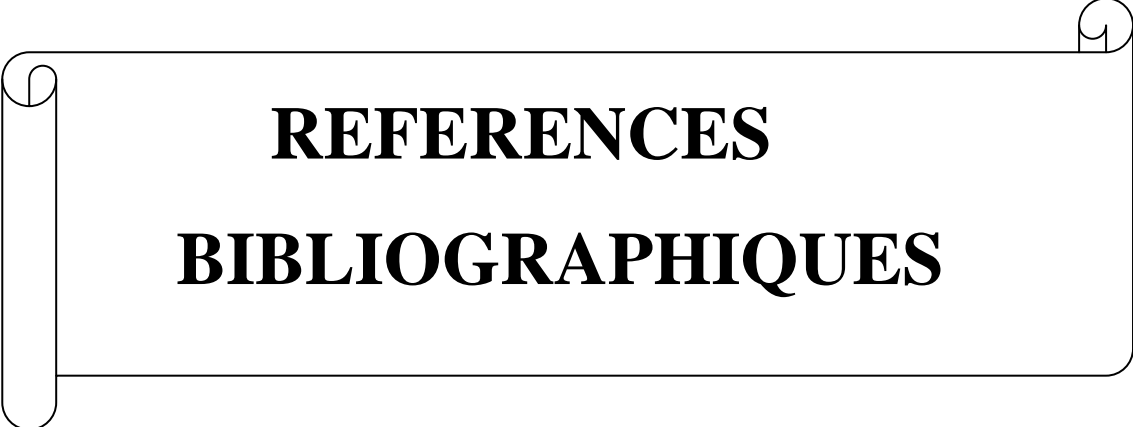
Notre étude s'est portée sur l'élimination des métaux lourds par les l'hydroxyapatite à partir de test d'oursin (*Paracentrotus lividus*) qui est traité chimiquement et activé thermiquement selon un protocole bien déterminé. Nous utilisons les tests en BATCH qui est la mise en œuvre d'une suspension maintenue sous agitation dans un réacteur fermé. Cette méthode présente avant tout l'intérêt d'être simple et rapide à mettre en œuvre.

Notre objectif est de comprendre le mode de fixation des métaux lourds par l'hydroxyapatite en solution aqueuse. L'enjeu étant de déterminer si la poudre peut être utilisée comme matériau de décontamination des métaux lourds dans les effluents liquides.

Nous n'avons pas eu la chance de terminer la partie pratique en raison de covid-19. Juste nous avons comparés les résultats d'autres travaux et publications scientifiques.

D'après notre synthèse expérimentale bibliographique nous pouvons dire :

- L'hydroxyapatite est un adsorbant efficace pour éliminer les métaux lourds.
- La fixation des métaux dépend fortement de la surface spécifique de la poudre, de la température, et de la concentration des métaux en solution
- Les acides augmentent la vitesse d'adsorption.
- Le rendement d'élimination des métaux augmente avec l'accroissement de la masse.
- Le modèle le plus largement utilisé par la littérature pour décrire les équilibres de fixation des métaux lourds sur l'hydroxyapatite est le modèle de Langmuir.

A decorative horizontal scroll border with rounded ends and a small circular flourish at the top right corner. The text is centered within the scroll.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **BEN CHERIFAA, A. NOUNAHB, J.L. LACOUTC, M. JEMALA. ;(2005)** .« Synthèse et thermochimie de phosphates au cadmium Partie II: Enthalpie standard de formation de fluorapatites ».
- **ACHELHI.K. ;(2012.)**. «Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux ». Thèse de doctorat. Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat – Maroc.
- **AGBENIN, O.J. , OLOJO, L.A., (2004)**. Competitive adsorption of copper and zinc by Bt horizon of savanna Alf sol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter, *Deoderma*.Vol. 119, n° 1.p.p. 85-95.
- **AHARONI, C., LEVINSON, S., RAVINA, I., et SPARKS, D. L.;**(1991). kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models, *Soil Sci. Soc. Am.J.* Vol.55, n°5. p.p. 1307-1312.
- **A.VANNICCE .,(2005)**. «Kinetics of catalytic réaction ».Edition Springer ,NewYork .
- **ADRIANO. D.C., (1986)**. «Trace elements in the environment ». Springer-Verlag, New York Berlin Heidelberg.
- **AFNOR. ;sept (1988)**. «Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols». Paris-La Défense,
- **ALLAIN, J.Y., (1975)**. «Structure des populations de *Paracentrotus lividus* (Lmk) (Echinodermata : Echinoïdea) soumise à la pêche sur les cotes nord de Bretagne. *Rev. Trav. Inst. Peches Mar. Fr.*, 39 : 171 - 172.
- **ALLOWAY, B.J.;**(1995). « Heavy metals in soils. Second edition. London : Blackis Academic and Professional,. Vol.22, n° 1. p.362.
- **ANDRES. Y., FAUR_BRASQUET. C., GERENTE. C., & LE CLOIREC. P. ;(2007)**
« Elinimation des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau». *Techniques de l'ingénieur* (W 8000), Vol 1-14.
- **BAIZE, D. ;(1997)**. «Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols de France». Versailles,Inra Editions.408 p.
- **BEKAERT E. ;(2004)**. « Gestion des chlorures des métaux lourds stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicate » Thèse de doctorat de l'université de Lille-France
- **BENMOUSSA. H., MIKOU. M., LACOUT. J. L.;** (1999). Synthesis and physicochemical study.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

of new rare-earth-containing vanadocalcic oxyapatites, *Materials research bulletin*, Vol. 34(9), 1429-1434.

- **BONEL. G. ; (1972).** Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites, *Annali di Chimica*, Vol.7, 65-88.
- **BOULKRAH. H. ;(2008).** « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955 Skikda.
- **BRIGNON, J.M , MALHERBE, L. ; SOLEILLE, S. ;(2004)** « Les substances dangereuses prioritaires de la de la directive cadre sur l'eau Fiches de données technicoéconomiques »
- **C. BENAQQA, ;(2003).** « Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique », Ecole Doctorale Matériaux de Lyon.
- **CITEAU, L. ; (2004).** «Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu) ». Thèse dedoctorat de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon (INA-PG).
- **CHERRAYE .R. ; (2012).** «Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (effet de taux d'Ajuvant).Mémoire Master Académique .Université Kasdi Merbah-Ouaregla.2012.
- **D.MARCHAT, ;(2005).** «Fixation du cadmium par hydroxyapatite phosphocalcique:etude cinétique et thrmodynamique ».Thèse de Doctorat ,Université de limoges.
- **D.VALENZUELA,A.MYERS.;(1986).** «Adsorption Equilibrium Data Handbook ».Prentice Hall,New York.
- **D.GUIGNARD . ;(1992)** «l'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique ».Edition Eyrolles ,Paris .
- **DALAL, R.C. ;(1974).** Desorption of phosphate by anion exachange resin ,Commun .Journal of Soil. Vol. 31, n°2. p. p. 297-306.
- **DAOUD.T. ;(2007).**« Biosorption simultanée du plomb et du fer sur la biomasse morte «la streplomyces rimosus»,Ecole nationale polytechnique .ENP-10avemueHassan badi.El-harrach-Alger.
- **DAVIDSON, A. ;(1981).** Poisson de la Méditerranée. Edition Edisud. France. p.318..

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **DERMECHE, S.F., CHAHROUR, F., BOUTIBA, Z. ; (2009).** Contribution à l'étude des variations des indices physiologiques (indice de réplétion, indice gonadique et le sex-ratio) chez la population d'oursin comestibles *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816) du littoral occidental Algérien. *Eur. J. Sci. Res.*, 30 : 153 - 163.
- **DIRECT EXECUTIF N°93-160 DU 10 JUILLET 1993** règlement les rejets effluent liquides industriels.
- **EL ASRI. S. ; (2009).** «Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales», Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal.
- **EL HAMMARI. L., LAGHZIZIL. A., SAOIABI. A., BARBOUX. P., MEYER. M., BRANDES. S.,GUILARD. R.; (2006).** Some factors affecting the removal of lead from aqueous solution by porous calcium hydroxyapatite: Relationships between structural and adsorption properties, *Adsorption Science & Technology*, Vol. 24, 506-516.
- **ELLIOTT. J. C.; (1994).** Structure and chemistry of the apatites and other orthophosphates, *Studies in inorganic chemistry* 18, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- **EMILIE. B. ; (2004).** « Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifié silicaté », Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille.
- **F.FERNANE, S. BOUDIA, Y. LATEB, H. SAOULI, J. P. SHARROCK,** « Les apatites naturelles et leurs interactions avec les cations métalliques en milieu aqueux», Laboratoire de chimie analytique et de génie chimique (LCAGC) – UMMTO 2 LERISM – UPS - Toulouse.
- **F. KHETAL, S. KHELI. ; (2008).**« Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia.
- **F. N. SIMA. ; (2011).** « Synthèse de nanostructures hybrides biomimétiques (phosphates de calcium+ protéines) par techniques laser avancées : études structurales, biochimiques et biologiques», Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace.
- **FANNY MONTEIL-RIVERA, MICHEL FEDOROFF, JANINE JEANJEAN, LEA MINEL, MARIE- BARTHES, MARIE-GENEVIEVE DUMONCEAU, JACQUES.** Sorption of Selenite (SeO_3^{2-}) on Hydroxyapatite : An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2000)291-300.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **FERGUSSON. J. E.; (1980).** «Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants», New Zeland journal of science, Vol 23, 2830.
- **FISCHER, W., SCHNEIDER, M., BAUCHOT, M.L. ;(1987).** Fiche FAO d'identification des espèces pour des besoins de la pêche. Méditerranée et mer Noir. Zone de pêche 37. Révision 1. Vol. I. Végétaux et Invertébrée. Publication préparée par la FAO, résultat d'un accord entre la FAO et la commission des communautés européennes (projet GCP/INT/422/EEC) financée conjointement par ces deux organisations. Rome. FAO. p.760.
- **FOWLER B. O.,** Journal of Inorganic Chemistry, 13, pp194-207 (1974).
- **GAUJOUS, D . ;(1993).** «La pollution des milieux aquatiques »: aide-mémoire.Techniqueet documentation, Ed Lavoisier, Paris
- **GUILARD,** Adsorption Science & Technology 24(2006), 506.
- **GOVINDARAJU, K. (1984).** « Compilation of working values and sample description for 170 International reference samples of mainly silicate rocks and minerals». Geostandards and Geoanalytical Research.Vol. 8, n° s1. p.p. 3-16.
- **HO, Y.S; MCKAY,G., (2003).** « Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. ProcessBiochem». Vol. 38, n°7. p.p. 1047-1061.
- **HO, Y.S., (2004).** Citation review of Leagergren kinetic rate equation on adsorption reactions .Scientometrics. Vol. 59, n° 1. p.p. 171-177.
- **IDEMNATI, (2011).** «Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux »,Thèse de Doctorat, Université de Toulouse,
- **KOLLER, E. (2004).**Génie chimique aide-mémoire. 2^{ème} éd. France : DUNOD. p.p. 36- 57.
- **KREIDLER. E.R., HUMMEL. F.A. (1970).** The Crystal Chemistry of Apatite: Structure:
 - Fields of Fluor- and Chlorapatite, American Mineralogist, Vol. 55, 171.
- **SAOULI, H , (2008).** « Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de Hazardous Materials. 59,554-559.
- **K.Lin,J.Pan,Y.Chen,R.Cheng,X.Xu,**Journal of Hazardous Materiels ,161(2009)231-240.
- **KANOURI.R,LABIDE.A.** «Adsorptiondu phénol sur la bentonite de Maghnia»,Mémoire master académique .Université Kasdi Merbah-Ouaragla.2012-2013.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **L. EL HAMMARI,(2007)** «Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption »,
Thèse de doctorat, Université Mohammed V- Agdal.
- **L. EL HAMMARI, A. LAGHZIZIL, A. SAOIABI, P. BARBOUX, M. MEYER, S. BRANDES, R.GUILARD,** Adsorption Science & Technology 24(2006), 506.
- **L.LANGMUIR** , journal of the Amererican Chemical Sciety,40(1918)1361-1403.
- **LAGERGREN, S. (1898).** «About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenka VetenskapsaKademiens Handlingar»,.Vol. 24, n°4. p.p. 1-39
- **LAJOIE S. (1999).** Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite. Mémoire pour obtention du grade de maitres des sciences. Université de Laval.
- **LOSI.,(1994).**«Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chroamte- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils». J. Enviro. Gual., (23), 141- 1150
- **M. BANU, (2005).** « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse,
- **M. HADIOUI, (2007).**«Synthèses d'hydroxyapatite et de silice greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse». Thèse de doctorat.Université Paul Sabatier. France.
- **M.E.LOSI ,C.Amrhein , (1994).** «Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chroamte- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils». J. Enviro. Gual. Vol. 23, n° 6. p.p. 141- 1150 .
- **M.R.Foroughi,M.Zarei.** « Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles for the removal of Pb(II) and Cd(II) from industrial wastewaters»,Research on chemical intermeediatees ,14(2015) 4009-4019
- **M.TEMKIN ET V.PYZHEV,**Acta Physicochimica ,12(1940)217-222.
- **LACOUT. J. L., (1983).** Contribution à l'étude de l'extraction par vapoméallurgie du manganèse et du vanadium des apatites, Thèse de doctorat, INP Toulouse.
- **MAGALI S.(2007).**« Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique». Université Paul Cézanne aix-Marseille III.France.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **MARCOS, L. (2001).** «Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles». Thèse de doctorat du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).
- **MCKENZIE, A B. (1997).** « Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtish ombrophic peats». The science of the total environment, vol.203. p 115- 127,
- **MÉNANA. H., (2010).** « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse», Thèse doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- **MILACIC, R., STUPAR, J. (1995).** «Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge- amended soils». Environmental Science and Technologie, vol. 29, n°2. p.p. 506-514
- **MIQUEL, M. (2007).** «Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé». Office Mohammed V- AGDAL,
- **MOHAN. D., SINGH K.P., (2002).** «Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, *Water Research*, Vol. 36, 2304–2318.
- **N. YAHIAOUI, (2012).**«Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif», Mémoire magistrale Université de Mouloud MAMMERI Tizi ouzou.
- **NASEEM. R , TAHIR .S., (2001).** «Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent», *Water Research*, Vol. 33(11), 3982–3986.
- **OTABBONG, E. (1990).** Chemistry of Cr in somme swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. Commun. In Soil Sci. Plant Anal. Vol.29, n°9. p.p. 687- 703.
- **O. BRITEL,(2007).** « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ;
- **O.ZAMOUME, S.THIBAUT, G.REGNITE, M.O.MECHERRI, M.FIALLO,P.SHARROCK.** Macroporouscalcium phosphate ceramic implants for sustained drug delivery.*Materials Science and Engineering C.31(2011),1352-*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **P.Malmberg, H.Nygren** .«Méthodes d'analyse de la composition du tissu osseux ,avec un accent sur l'imegrie par spectrométrie de masse »,8(2008). 3755-3762.
- **PULS, R.W., CLARK, D.A., PAUL, C.J, VARDY, J. (1994)**. Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water. Journal of Soil Contamination. Vol. 3, n° 2. p.p. 203-224.
- **REDDAD. Z., GERENTE C., ANDRES Y., LE CLOIREC P., (2002)**. «Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies», Environmental Science & Technology, Vol. 36, 2067–2073.
- **RICHARD F.C., BOURG A.C.M. (1991)** . « Aqueous geochemistry of chromium». A review. Water Research, 25(7), 807-816.
- **ROCHER V.(2008)**.« Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétiques » Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie Paris-France.
- **S.BAILLIEZ .,2003**. «Removal of lead Pb by Hydroxyapatite sorbent».Journal process and Environmental Protection ,V82.p175-180.
- **S. BEN ABDELKADERA, I. KHATTECHA, C. REYB, M. JEMALA, (2001)**. « Synthèse, caractérisation et thermochimie d'apatites calco-magnésiennes hydroxylées et fluorées».
- **S.GREGG ,K.SING** . «Adsorption surface Area and porosity» .2nd edition,London (1982)
- **S. I. STIPP, G. W. CIEGLER**, Journal. Biom. Mater. Res. 26 (1992) 169.
- **S. MESKI, (2012)**. « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation d procédé de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences », Thèse de Doctorat université de Bejaia.
- **S. RAICEVIC, T. KALUDJEROVIC-RADOICIC, A. I. ZOUBOULIS, (2005)**. Journal of Hazardous Materials B 117 , 41.
- **S. SOULET, (2000)**. « Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique», Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay.
- **S.RABIEE,F.MAZTARZADEH,M.SOLATI-HASHJIN**, Journalof Molecular structure,969, 172-175

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **SAOULI. H EPOUSE KEMACHE. ;(2010).**«Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium», Mémoire de magister, Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- **SCHUBERT G.E., SINNER E.,OTTEN.G.;(1997).** « Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion». Virch. Arch. Abt. Path. Anat., 353, 207- 220.
- **SCHUBERT, G.E., SINNER, E., OTTEN.G.;(1997).** Resistanze des Nierengewebes geogen Dichromatschäden nach folsäureinjektion. Virch. Arch. Abt. Path. Anat. Vol. 353, n°1. p.p. 207-220.
- **SCHUHMACHER, M. GRANERO, S. BELLES, M. LOBET J. ET DOMINGO, J L. (1995).**« Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator».
- **SEMROUD, R., KADA, H. ; (1987).** Contribution à l'étude de l'oursin *Paracentrotus lividus* (Lamarck) dans la région d'Alger (Algérie) : indice de réplétion et indice gonadique. In : Boudouresque, C.F., (Ed.), colloque international sur *Paracentrotus lividus* et les oursins comestibles. GIS Posidonie. Publ., France. pp.117 - 124.
- **SOUALILI, D., GUILLOU, M.;(2009).** Variation in the reproductive cycle of the sea urchin *Paracentrotus lividus* in three differently polluted locations near Algiers (Algeria). Mar. Biodivers. Rec., 2 : p1-6.
- **T. KAWASAKI, W. KOBAYASHI, K. IKEDA, S. TAKAHASHI, H. MONMA,** Eur.J. Biochem. 157, 291. (1986).
- **T. MORIGUCHI, K. YANO, S. NAKAGAWA, F. KAJI,** Journal of Colloid and Interface Science.
- **T. SUZIKI, K. ISHIGAKI,** *Chem. Eng. Commun.* 34(1985), 143.
- **Tell 00001081-** version 1 – 1fevrier 2002 J.R. van WAZER
- **THI. M. D. H., (2009).** «Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflores tellurique». Thèse de doctorat, Université Pris Est.
- **TORTONESE, E.,(1965).** Fauna d'Italie. Echinodemata. Vol. I. Edizioni Calderini. Bologna. p.422.
- **V.KISLENKO.** «Adsorption theory,Modeling and analysis».Edition Dekker ,New York.
- **VERWILGHEN. C., (2006).** Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Fumées d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse III.

- **VEERESH, H., (2003).** « Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of india applied geochemistry».
- **VIALA. A., (1998).** «Eléments de toxicologie», Edition Tec & Doc Lavoisier et édition médicales internationales.
- **W. LEMLIKCHI, (2012).** « Elimination de la pollution des eaux industriel par différents procédures d'oxydation et de co-précipitation», Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi ousou .
- **Y. LI. DONG, J. ZHANG, X. HUA,** Chemosphere 51 (2003) 369.
- **Z. BALLA, N.KADIM, (2012).** «Elaboration de l'hydroxyapatite a partir du phosphate noir (Tébessa) », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia,

