



DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MER ET DE L'AQUACULTURE

## MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par

M<sup>elle</sup> **KHELLIL YAMINA**

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER EN HYDROBIOLOGIE MARINE ET CONTINENTALE**

**Spécialité: Bioressources Marines**

THÈME

**IDENTIFICATION ET L'UTILISATION D'UNE ALGUE  
ROUGE DANS LE DOMAINE DES TRAITEMENTS DES  
EAUX**

Soutenue publiquement le 27 /08/2020

DEVANT LE JURY

Président :	M <sup>me</sup> BORSALI .S	Maître de conférence "B",	U. Mostaganem
Examineur :	M <sup>me</sup> BILLAMI .M	Maître Assistant "A",	U. Mostaganem
Encadreur :	M <sup>me</sup> BELHAKEM .F	Maître de conférence "A",	U. Mostaganem

*Thème réalisé au Laboratoire de Structure Elaboration et Application des Matériaux  
Moléculaire SEA2M (Université de Mostaganem)*

*Année universitaire 2019/2020*

# *Remerciements*

En premier lieu, je tiens à remercier le Dieu tout puissant qui m'a donné la force et le courage d'aller jusqu'au bout de mes études. Merci et mille fois merci, à mes très chers parents pour tout le soutien que vous m'avez apporté durant ces dernières années de formation.

Loin d'être une simple formalité académique, j'ai l'obligation intellectuelle de m'acquitter d'un devoir du cœur en exprimant ma reconnaissance et ma gratitude :

Mes vifs remerciements s'adressent pour mon encadreur M<sup>me</sup>**BELHAKEM FADELA** Maitre de Conférences A, au département des Sciences de la Mer et de l'aquaculture de l'Université de Mostaganem-Algérie. Qui m'a beaucoup aidé le long de la rédaction de ce mémoire et qui m'a orienté avec ses conseils judicieux et surtout merci pour sa patience. Merci pour votre gentillesse, vos précieux conseils et votre soutien à tous les instants, soyez rassuré de ma profonde gratitude et ma respectueuse considération vos qualités scientifiques et humaines resteront à jamais pour moi un exemple.

J'adresse mes plus sincères remerciements à M<sup>me</sup>**BORSALI SOFIA**, Maitre de Conférence B au département science de la mer et l'aquaculture de l'Université de Mostaganem, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Tous mes sincères remerciements vont à M<sup>me</sup>**BILLAMI MALIKA**, Maitre Assistante A au département des Sciences de la Mer et de l'aquaculture de l'Université de Mostaganem, pour s'être intéressé à mon travail et pour avoir accepté pour sa part d'examiner en siégeant au sein de ce jury. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma sincère gratitude.

A M<sup>me</sup>. **MEHIAOUI SAADIA** et Mr. **BELARBI SID AHMED** pour l'aide précieuse qui m'ont prodiguée. Qu'ils trouvent ici la grandeur de la reconnaissance que je leur accorde.

J'exprime toute ma gratitude envers tous ceux qui m'ont assistée, de près ou de loin, durant mon parcours universitaire.

## *Dédicaces*

*A ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne serai point te remercier comme il se doit.  
Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a  
toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*A mon très cher père*

*L'épaule solide, l'œil attentif et la personne la plus digne de mon estime et de  
mon respect.*

*Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.*

*A ma grand mère chérie et ma tante Alya*

*Qui m'ont accompagné avec beaucoup d'amour, prières, encouragement et  
douceur et je prie le bon dieu de les garder à mes côtés*

*A mes chères petites sœurs Amel, Sarah, Fatiha, Ryma.*

*Puisse dieu vos donne santé, bonheur, courage et sur tout réussites.*

*A lui qui serait se reconnaître, lui qui a supporté mes sautes d'humeurs et qui a  
su porter le poids de mes angoisses sans jamais se plaindre : **ABOUB***

*A mon fiancé Med EL Habib et ma belle famille jaouane.*

*Puisse dieu vos donne longue vie et beaucoup de santé et de bonheur dans la  
vie.*

*A tous ceux que j'aime.*

## Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures, des tableaux, des schémas	
Liste des abréviations	
Introduction .....	1

### Première chapitre: Revue bibliographique

#### Partie I: Généralités sur les algues marines

1. Définition .....	3
1.1. Définition selon le dictionnaire Larousse .....	3
2. Nature et origine de la pollution marine .....	3
3. Les types de polluants .....	4
3.1. Les macropolluants .....	4
3.2. Les micropolluants .....	4
4. Les types de pollutions .....	5
4.1. Pollutions physique .....	5
4.2. Pollutions chimique.....	6
4.3. Pollutions microbiologique .....	6
5. L'origine de la pollution .....	6
5.1. Pollution d'origine domestique .....	6
5.2. Pollution d'origine urbaine .....	7
5.3. Pollution d'origine agricole .....	7
5.4. Pollution d'origine industrielle .....	7
6. Pollution par les métaux lourds .....	8
7. Les sources de pollution .....	9
8. Conséquences de la pollution .....	10
8.1. Conséquences sanitaires .....	10
8.2. Conséquences écologiques .....	10
8.3. Conséquences esthétiques .....	10
8.4. Conséquences agricoles.....	11

8.5. Conséquences industrielles .....	11
9. Dépollution d'effluents .....	11
9.1. Techniques de dépollution .....	12

## **Partie II : L'Hydroxyapatite et le Phénomène d'Adsorption**

1. L'Hydroxyapatite phosphocalcique .....	14
2. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite .....	14
2.1. Méthodes sèches.....	14
2.2. Méthodes humide .....	15
2.3. Méthodes hydrothermale .....	15
2.4. Méthode sol-gel.....	16
2.5. Synthèse par co-précipitation .....	16
2.6. Synthèse à partir de sources biogéniques .....	17
3. Propriétés de l'Hydroxyapatite.....	18
3.1. Stabilité chimique.....	18
3.2. Stabilité Thermique .....	19
3.3. Surface spécifique .....	19
4. Spectre infra rouge de l'Hydroxyapatite .....	19
5. Le pouvoir adsorbant des hydroxy en solution aqueuse.....	20
5.1. Propriétés d'adsorption des apatites .....	20
5.2. Adsorption de métaux lourds .....	21
5.3. Adsorption des colorants .....	21
5.4. Adsorption des molécules sur les apatites .....	21
6. Domaines d'Applications des HAp .....	21
6.1. Domaine biomédical .....	22
6.2. Domaine industrie .....	22
6.3 Domaine environnemental .....	22
6.4. Domaine chimique .....	22
7. Généralités sur le phénomène d'adsorption .....	23
7.1. Définition .....	23
7.2. Types d'adsorption .....	23
7.2.1. Adsorption physique ou (physisorption) .....	23
7.2.2. Adsorption chimique ou (chimisorption) .....	24

7.3. Les critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique .....	24
7.4. Description du phénomène d'adsorption.....	25
7.5. Les isothermes d'adsorption.....	26
7.6. Classification des isothermes .....	26
7.7. Modèles principaux d'isothermes .....	28
7.8. Les adsorbants .....	29
7.8.1. Principaux types d'adsorbants (charbon actif) .....	29
7.8.2. Structure poreuse d'un charbon actif .....	30
7.8.3 Caractérisation du charbon actif .....	31
7.9. Utilisation de l'adsorption .....	31
7.10. Importance de l'adsorption .....	32

### **Partie III : Généralités sur les algues marines**

1. Définition des algues marines .....	33
2. Les bases de la classification des grandes lignées .....	34
2.1. La pigmentation .....	34
2.1.1. Pigmentation des plastes .....	35
2.2. Les polysaccharides de réserve .....	36
2.3. Les polysaccharides pariétaux .....	36
3. Les grands groupes des algues marines .....	38
3.1. Les chlorophytes (les algues vertes) .....	38
3.2. Les chromophytes (les algues brunes) .....	39
3.3. Les rhodophytes (les algues rouges) .....	39
3.4. Les cyanobactéries .....	40
4. Reproduction des algues .....	41
4.1. Reproduction asexuée .....	41
5. Compétition des algues marines .....	43
5.1. Les protéines .....	43
5.2. Les lipides .....	43
5.3. Les Glucides .....	43
5.4. Minéraux et oligo-éléments .....	43
5.5. Vitamines .....	43
6. Ecologie.....	44

7. Facteurs de répartition des algues .....	44
7.1. Facteurs influençant la répartition des algues .....	44
7.1.1. La lumière .....	44
7.1.2. Température .....	45
7.1.3. Substrat.....	45
7.1.4. Salinité.....	45
8. Application des algues marines .....	46
8.1. En alimentation animale .....	46
8.2. En alimentation humaine .....	47
8.3. Dans l'industrie alimentaire .....	48
8.4. En agriculture .....	48
8.5. Dans le domaine pharmaceutique et médical .....	48
8.6. Cosmétologie .....	49
8.7. Dans la biotechnologie .....	49
8.8. Dans le traitement des eaux usées .....	49
8.9. L'utilisation des algues tant que bioindicateurs .....	50

#### **Partie IV : Identification de l'algue rouge collectée (*Corallina elongata*)**

1. Origine des rhodophycées (algues rouges).....	51
2. Ecologie.....	51
2.1. Répartition et habitat .....	51
2.2. Répartition géographique en méditerranée .....	52
3. Classification .....	52
4. Aspect morphologique .....	53
5. Les caractéristiques .....	54
6. Cycle de reproduction .....	54
7. Caractéristiques biochimiques des macroalgues rouges .....	56
8. Valorisation des rhodophytes .....	56
9. <i>Corallina elongata</i> .....	58
9.1. Caractéristiques écologiques des corallinacées .....	58
9.2. Présentation de l'espèce étudiée.....	59
9.2.1. Description .....	59
9.2.2. Position systématique .....	61

9.3. Ecologie.....	61
9.4. Distribution.....	61
9.5. Intérêt .....	61

## **Deuxième chapitre : Matériels et Méthodes**

1. Choix du site.....	62
1.1. Le littoral de Mostaganem .....	62
1.2. Plage de stidia .....	62
2. Collecte des échantillons et conservation .....	64
2.1. Identification de l'espèce .....	64
2.2. Matériel végétale .....	64
3. Préparation du charbon actif à base végétale .....	67
3.1. Préparation de l'adsorbant.....	67
3.1.1. Broyage et tamisage .....	67
3.1.2. Pyrolyse.....	67
3.1.3. Activation physique.....	68
3.1.4. Activation chimique .....	68
3.1.4.1. Par l'acide phosphorique (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) .....	68
4. Sélection de matières premières et synthèse de HAp .....	69

## **Troisième chapitre : Synthèse Biobibliographique Expérimental**

• But de l'élaboration.....	71
• Paramètres à prendre en compte pour la synthèse.....	71
• Caractérisation des adsorbants .....	72
3.1. Indice d'iode.....	72
3.2. Indice de bleu méthylène .....	73
3.3. Etude par spectroscopie IR-IF.....	73
3.3.1. Support .....	73
4. Cinétique d'adsorption .....	74
5. Caractérisation de l'hydroxyapatite .....	74
5.1. Techniques et principes de la spectroscopie infrarouge .....	76
Conclusion générale .....	77
Références bibliographiques .....	79

## Listes des figures

<b>Figure 1.</b> Sources et cheminements de la pollution marine.....	<b>9</b>
<b>Figure 2.</b> Modèle structurel de l'HAP pure .....	<b>14</b>
<b>Figure 3.</b> Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale.....	<b>16</b>
<b>Figure 4.</b> Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode sol-gel .....	<b>17</b>
<b>Figure 5.</b> Spectre IR de l'hydroxyapatite .....	<b>20</b>
<b>Figure 6.</b> Quel ques critères de distinction entre la physiosorption et la chimiosorption... .....	<b>25</b>
<b>Figure 7.</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'Adsorption sur un matériaux microporeux .....	<b>25</b>
<b>Figure 8.</b> Classification des Isothermes d'adsorption .....	<b>27</b>
<b>Figure 9.</b> Structure poreuse de charbon actif.....	<b>31</b>
<b>Figure 10.</b> Morphologie comparée entre une Algue et une Plante .....	<b>34</b>
<b>Figure 11.</b> Algue verte <i>Ulva lactuca</i> .....	<b>38</b>
<b>Figure 12.</b> a. <i>Cystoseira baccata</i> , b. <i>Desmarestia ligulata</i> .....	<b>39</b>
<b>Figure 13.</b> L'Algue rouge <i>Lomentaria rituclatala</i> .....	<b>40</b>
<b>Figure 14.</b> <i>Peyssonelia capensis</i> (Algue encroûtant bleu).....	<b>41</b>
<b>Figure 15.</b> Diversité des organes de reproductions .....	<b>42</b>
<b>Figure 16.</b> Distributions des Algues selon l'intensité lumineuse .....	<b>45</b>
<b>Figure 17.</b> Les algues rouges : <i>Grateloupiaturuturu</i> ; <i>Palmariapalmata</i> ; <i>Chondruscrispus</i> ; <i>Mastocarpusstellatus</i> ; <i>Gracilaria gracilis</i> .....	<b>52</b>
<b>Figure 18.</b> Le chloroplaste d'une algue rouge (Rhodophycées) .....	<b>54</b>
<b>Figure 19.</b> Cycle de reproduction des rhodophycées (classe des Floridophyceae) .....	<b>55</b>

<b>Figure 20.</b> Représentation schématique de la paroi des macroalgues rouges.....	<b>56</b>
<b>Figure 21.</b> Exemples de produits alimentaires à base d’algues rouges .....	<b>57</b>
<b>Figure 22.</b> <i>D’Ellisolandia elongata</i> avec des ramifications denses dans une flaque d'eau (Ellis &Solander, 2013) .....	<b>60</b>
<b>Figure 23.</b> Détail d’ <i>Ellisolandiaelongata</i> avec ses axes comprimés latéralement (Ellis &Solander, 2013) .....	<b>60</b>
<b>Figure 24.</b> Situation géographique de la wilaya de Mostagnem dans la mer méditerranée montrant le site étudié .....	<b>62</b>
<b>Figure 25.</b> Situation géographique de la plage de Stidia dans la mer méditerranée montrant le site étudié.....	<b>63</b>
<b>Figure 26.</b> Plage de Stidia.....	<b>63</b>
<b>Figure 27.</b> Algue rouge <i>Corallina elongata</i> (Ellis &Solander, 2013).....	<b>64</b>
<b>Figure 28.</b> Les étapes de préparations de la matière végétale .....	<b>66</b>
<b>Figure 29.</b> Représentation schématique du montage utilisé pour l’activation physique ....	<b>68</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Origines en natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique. .....	<b>5</b>
<b>Tableau 2</b> : Positins et intensités des bandes IR de l'Hydroxyapatite .....	<b>19</b>
<b>Tableau 3</b> : Quelques critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption ... .....	<b>24</b>
<b>Tableau 4</b> : Classification de porosité .....	<b>30</b>
<b>Tableau 5</b> : Caractéristiques des principales lignées d'algues .....	<b>37</b>
<b>Tableau 6</b> : Algues autorisées pour l'alimentation humaine.....	<b>47</b>
<b>Tableau 7</b> : Classification de la division des Rhodophyta .....	<b>53</b>
<b>Tableau 8</b> : Principaux nutriments présents dans les algues rouges couramment utilisées dans le monde pour la consommation humaine.....	<b>57</b>

## Liste des schémas

<b>Schéma 1.</b> Etapes pour l'obtention du charbon actif à base d'algues .....	69
<b>Schéma 2.</b> Protocol de synthèse de HAP à partir de l'algue rouge .....	70

## Liste des abréviations

**HAp** : Hydroxyapatite Phosphocalcique

**CA** : Charbon Actif

**Cap** : Charbon Actif poudre

**HAP** : Hydrocarbures Aromatiques polycycliques

**ACE** : Algue Calcaire Encroutât

**A.E.P** : Alimentation en Eau Potable

**MS** : Matière sèche

**CE** : *Corallina eloguata*

**C°** : degré Celsius

**ML** : Métaux lourd

**4GL** : jaune de supranole

**x/m** : capacité d'adsorption

**IF** : infrarouge

**Abs** : Adsorption

**Ceq** : concentration d'équilibre

**MEB** : Microscopie electronique à balayage

**IRTF** : Infrarouge à transformée de fourrier

**µm** : Micromètre

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène

**FAO** : Food and Agriculture Organization

# **Introduction**

**Première chapitre**  
**Revue bibliographique**

# **Deuxième chapitre**

## **Matériels et Méthodes**

**Troisième chapitre**  
**Synthèse Bibliographique**  
**Expérimental**

# **Conclusion Générale**

## Résumé

Vue la conjoncture actuelle qui est le Covid 19, notre travail s'est limité à une étude bibliographique qui comporte plusieurs parties étudiées. La première partie traite le problème de pollution et de dépollution, la deuxième partie englobe le phénomène d'adsorption, l'hydroxyapatite et les charbons actifs et la troisième partie décrit les généralités des algues marines, enfin la quatrième partie se base sur l'identification de l'algue rouge identifiée en tant que *Corallina elongata*. Une synthèse bibliographique expérimentale nous a permis de valoriser l'algue rouge choisie vue sa structure qui est riche en protéine et  $\text{CaCO}_3$  et d'évaluer la capacité d'adsorption selon les différentes revues et publications scientifiques qui estiment des algues marines modifiées physiquement et chimiquement en comparaison avec du charbon actif commercial ont des pouvoirs d'adsorption plus performants. Les résultats obtenus à partir des méthodes d'activation appliquées à ces algues montrent une bonne capacité d'adsorption. Il en est de même pour l'hydroxyapatite élaborée à base d'algues marines qui elle présente des capacités meilleures que les différents charbons actifs.

.La capacité d'adsorption par ces algues activées pour différents colorants et métaux lourds en comparaison avec d'autres adsorbants puisés de la littérature prouve que ce nouvel adsorbant peut être utilisé avec succès dans la dépollution et la décoloration des eaux de rejets des industries textiles.

**Mots clés:** Dépollution, Traitement des eaux, adsorption, charbon actif, hydroxyapatite, algues marines, *Corallina elongata*

## **Abstract**

In view of the current situation of Covid 19, our work has been limited to a bibliographical study which includes several parts: the first part deals with the problem of pollution and depollution, the second part includes the adsorption phenomenon, hydroxyapatite and activated carbons, the third part describes the generalities of seaweed, and the fourth part is based on the identification of the red algae identified as *Corallina elongata*. An experimental bibliographical synthesis allowed us to value the chosen red algae due to its structure which is rich in protein and  $\text{CaCO}_3$  and to evaluate the adsorption capacity according to the different scientific journals and publications which estimate that physically and chemically modified marine algae in comparison with commercial activated carbon have more efficient adsorption capacities. The results obtained from the activation methods applied to these algae show a good adsorption capacity. The same is true for the hydroxyapatite elaborated from marine algae, which presents better capacities than the different activated carbons.

The adsorption capacity of these activated algae for different dyes and heavy metals in comparison with other adsorbents taken from the literature proves that this new adsorbent can be used successfully in the depollution and decoloration of textile industry waste water.

**Key words:** Depollution, Water treatment, adsorption, carbon, hydroxyapatite and seaweed, *Corallina elongata*

Covid 19 ، اقتصر عملنا على دراسة ببليوغرافية تشمل عدة أجزاء: الجزء الأول يتناول مشكلة التلوث وإزالة التلوث ، والجزء الثاني يتضمن ظاهرة الاهتزاز ، هيدروكسيباتيت والكربون المنشط ، يصف الجزء الثالث عموميات الأعشاب البحرية ، ويستند الجزء الرابع إلى تحديد الطحالب الحمراء التي تم تحديدها باسم Corallina elongata. سمح لنا التوليف الببليوغرافي التجريبي بتقييم الطحالب الحمراء المختارة نظرًا لتركيبها الغني بالبروتين و CaCo3 وتقييم قدرة الامتصاص وفقًا للمجلات والمنشورات العلمية المختلفة التي تقدر أن الطحالب البحرية المعدلة فيزيائيًا وكيميائيًا مقارنة بالكربون المنشط التجاري لديها قدرات امتصاص أكثر كفاءة. النتائج التي تم الحصول عليها من طرق التنشيط المطبقة على هذه الطحالب تظهر قدرة امتصاص جيدة. وينطبق الشيء نفسه على hydrxyapatite المستخرج من الطحالب البحرية ، والذي يقدم قدرات أفضل من الكربون المنشط المختلف. تثبت قدرة هذه الطحالب المنشطة على الامتزاز لمختلف الأصباغ والمعادن الثقيلة مقارنة بالمواد الماصة الأخرى المأخوذة من الأدبيات أنه يمكن استخدام هذه المادة الماصة الجديدة بنجاح في إزالة التلوث وإزالة لون مياه الصرف الصحي لصناعة النسيج. .

**الكلمات المفتاحية:** إزالة التلوث ، معالجة المياه ، الامتزاز ، الكربون ، الهيدروكسيباتيت والأعشاب البحرية كورالينا

elongata

# Introduction

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème (**N.Barka, 2008**). Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

De nos jours, l'objectif primordial à l'échelle national et international, se focalise sur la protection de l'environnement et essentiellement sur l'amélioration de la qualité de l'eau. La pollution des eaux superficielles et souterraines est due à certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole. Ces derniers constituent une source de dégradation de l'environnement qui risque de s'aggraver en engendrant des problèmes surtout de santé et ceci à long terme en provoquant des cancers et d'autres maladies difficiles à diagnostiquer, sans oublier l'effet néfaste sur l'environnement animal et végétal qui se traduit par des mutations génétiques entraînant la modification de l'espèce au point de sa disparition.

La dépollution de ces eaux contaminées exige une multitude de procédés physico-chimiques et biologiques. Parmi toutes les méthodes de décontamination envisageables ; le procédé d'adsorption est l'une des techniques les plus répandues. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau adsorbant. Il est largement reconnu que l'adsorption sur charbon actif est devenue une méthode de choix, simple dans son utilisation et efficace.

Cependant il y a d'autres matériaux adsorbants tel que l'hydroxyapatite qui est un matériau synthétisé à partir de matériaux riches en  $\text{CaCO}_3$  et qui ont fait l'objet de nombreuses études, en raison de leurs grandes capacités à complexer et à fixer une large gamme de polluants environnementaux allant des matières en suspension aux ions métalliques. Parmi ces produits ; les colorants synthétiques largement utilisés dans les industries textiles et

# Introduction

généralement rejetés dans les eaux résiduaires. Leur présence est visible, toxique et indésirable.

Notre travail se situe dans ce contexte et consiste à préparer des échantillons de charbon actif et d'hydroxyapatite à base d'algue rouge *corallina elongata* afin de les tester dans la décoloration d'une eau polluée par les colorants. Nous pensons que notre étude est une contribution encourageante à mieux comprendre un certain nombre de paramètres gérant l'utilisation de ces biomatériaux en traitement des eaux.

Ce mémoire comporte 3 chapitres, première chapitre étude bibliographie qui contient 4 principales parties, deuxième chapitre matériels et méthodes et le dernier chapitre synthèse expérimental :

- Dans la première partie nous présentons quelques généralités sur les différents types de pollutions ainsi que les procédés mis en œuvre pour les éliminer.
- La deuxième partie est consacré au phénomène d'adsorption nous présentons, les différents types d'adsorption ainsi que les isothermes utilisées. Dans la même partie nous présentons quelques généralités sur l'hydroxyapatite et le charbon actif testés dans cette étude.
- La troisième partie traite les généralités sur les algues et leurs utilités à différents niveaux de vie et la 4eme partie regrouper les informations essentielles sur l'algue étudiée

Dans le deuxième chapitre de notre étude, nous présentons les différents procédés d'activations et traitements pour de meilleurs résultats de dépollutions à partir de l'algue rouge choisie.

Le troisième chapitre est une synthèse de la partie expérimentale qui se base sur les résultats des travaux ayant le même but et utilisant les mêmes procédés ;

Et nous finirons par une conclusion.

## **PARTIE I. Pollution dépollution**

### **I.1. Définitions**

La pollution marine est définie comme l'introduction directe ou indirecte de déchets, de substances, ou d'énergie, y compris de sources sonores sous-marines d'origine humaine, qui entraîne ou qui est susceptible d'entraîner des effets nuisibles pour les ressources vivantes et les écosystèmes marins, avec pour conséquence, un appauvrissement de la biodiversité, des risques pour la santé humaine, des obstacles pour les activités maritimes, et notamment la pêche, le tourisme et les loisirs ainsi que les autres utilisations de la mer, une altération de la qualité des eaux du point de vue de leur utilisation, et une réduction de la valeur d'agrément du milieu marin.

On distingue la pollution générée par les substances chimiques et celle produite par les déchets aquatiques. Les déchets aquatiques comprennent tout solide ménager, industriel, naturel qui se retrouve dans l'environnement maritime et côtier. Ils peuvent être de nature très variée : déchets flottants en surface ou dans la colonne d'eau, déchets déposés dans les fonds, déchets échoués sur les plages et sur le littoral.

80% de la pollution marine est d'origine terrestre. Les polluants sont transportés par le ruissellement des eaux suivant la dynamique des bassins versants mais aussi par l'air du fait du régime des vents, les surfaces marines recevant de nombreux dépôts atmosphériques. Or des phénomènes de saturation génèrent des désordres écologiques grandissant au point de menacer toutes les autres activités (Goeury D., 2014).

#### **I.1.1. Définition selon le dictionnaire Larousse**

La pollution est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels ou naturels (à l'exemple des ordures ménagères).

### **I.2. Nature et origine de la pollution marine**

Une substance d'origine anthropique rejetée dans le milieu est un contaminant, si elle exerce des effets défavorables sur le plan biologique, il s'agit alors d'un polluant (Moriarty, 1990) ou d'un xénobiotique (Butler & Lowe, 1978). Ce dernier terme désigne toute substance qui n'existe pas à l'état naturel et qui se caractérise par une forte toxicité à des faibles concentrations (Ramade, 1998). Les contaminants rejetés dans l'environnement

finissent par se retrouver plus ou moins rapidement dans les milieux aquatiques, en particulier estuariens et côtiers, où ils peuvent avoir des effets à court et à long terme (**Burton, 1992**).

## **I.3. Les types de polluants**

Le polluant, tout agent physique, chimique ou biologique dans un hydrosystème, qui y provoque, par sa concentration dans l'eau, des perturbations préjudiciables au bon équilibre de l'écosystème et en réduit les possibilités d'usages de l'eau. Le comportement dans l'environnement d'une substance est difficile à appréhender car il dépend de ses propriétés et de la nature du milieu dans lequel elle se trouve. Par exemple, sa capacité à se retrouver dans l'atmosphère dépend à la fois de son degré de volatilité et de sa solubilité dans l'eau (**RNB, 1999**). Selon **Mouchel & Thévenot (2003)** on distingue :

### **I.3.1. Les macros polluants**

Ce sont des molécules naturelles qui se trouvent dans l'environnement à des concentrations différentes de celles habituellement observées, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique des réactions biochimiques.

### **I.3.2. Les micropolluants**

Produit actif minéral ou organique susceptible d'avoir une action toxique à des concentrations infimes (de l'ordre du  $\mu\text{g/l}$  ou moins). Les micropolluants sont susceptibles de contaminer les différents compartiments eau/air/sol puisqu'ils sont directement introduits au sein même de l'écosystème. Les mécanismes de transfert de ces polluants, depuis leur émission et les zones de traitement jusqu'aux sols, aux eaux de surface et aux eaux souterraines, font intervenir leur cycle de vie couplé au cycle de l'eau. Par leurs propriétés intrinsèques, les micropolluants sont dangereux. L'intensité et la durée de leur présence dans les eaux (facteurs d'exposition) conditionnent le risque pour les milieux aquatiques et les écosystèmes, ainsi que pour la santé humaine. Ces polluants, en raison même de leur impact sur le milieu, font de plus en plus l'objet d'un suivi régulier. Cependant, leur détection dans les cours d'eau est difficile, en raison de la multiplicité des substances, la variabilité des contaminations et leur très faible concentration (**RNB, 1999 in O.Rouane, 2007**).

**I.4. Les types de pollutions**

La plupart du temps, un rejet n'est jamais une source unique et les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres (effets de synergie). Ainsi, un égout rejette des déchets organiques, des détergents dont certains s'accompagnent de métaux lourds (pollution chimique), des micro-organismes (pollution biologique), le tout dans de l'eau douce (pollution physique) (Gravez & Bernard, 2006).

Trois grandes familles caractérisent la pollution :

**Tableau 1.** Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique (source : les Dossiers scientifiques du CNRS : l'eau, Chouteau, 2004).

Type de pollution	Nature	Origines
Physique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques, nucléaires
	M.E.S. (matières en suspension)	Rejets urbains, érosion des sols
chimique	Matière organique	Effluents domestiques, agricoles, agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agriculture, lessives
	Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...)	Industrie, agriculture, déchets
	Pesticides (insecticides, herbicides, Fongicides)	Industrie, agriculture
	Organochlorés (PCB, solvants)	Industries
	Composés organiques de synthèse	industries
	Détergents	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Industrie pétrolière, transports
Biologique	Bactérie, virus, champignons...	Effluents urbains, agricoles

**I.4.1. Pollution physique**

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels. On distingue :

- **Pollution solide** : Elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.

- **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.

- **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs (N.Mekaoussi, 2014)

## **I.4.2. Pollution chimique**

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,.....), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc...

## **I.4.3 Pollution microbiologique**

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine (A.Lounnas, 2009 in B.Benkadour, 2018)

## **I.5. L'origine de la pollution**

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

### **I.5.1. Pollution d'origine domestique**

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc...)

## **I.5.2. Pollution d'origine urbaine**

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Le « tout –à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

## **I. 5.3. Pollution d'origine agricole**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

Utilisation des engrais en agriculture: La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, notamment.

Utilisation des pesticides en agriculture : Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides) **(H,Roques, 1979 in N.Oubagha, 2011)**

## **I.5.4. Pollution d'origine industrielle**

Les besoins industriels en eaux sont considérables, cela constitue tout de même un volume d'eaux résiduaires très important. Leur composition est extrêmement variable puisqu'elles sont susceptibles de receler les résidus ou les pertes de tout ce qu'il est possible de fabriquer. On peut succinctement considérer trois grands groupes :

## **a)- Eaux à caractère minéral dominant :**

Ces rejets sont chargés en matières solides en suspension et en sels dissous. Elles sont fréquemment chaudes lorsqu'elles sont mélangées avec des eaux de refroidissement ce qui contribue à l'appauvrissement en oxygène du milieu récepteur. On classe dans ce groupe :

- Les eaux d'exhaure de mine ;
- Les eaux des usines chimiques minérales (pigments, etc.) ;
- Les eaux de lavage de gravières, carrières et toutes activités d'extraction de minéraux, etc.

## **b)- Eaux à caractère organique dominant :**

C'est surtout le cas des résidus d'industries agroalimentaires : abattoirs, élevages industriels, conserveries, etc. Leur composition très variable associe le plus souvent : des débris ; des minéraux ; des graisses, protéines, glucides ; des sels divers, etc

## **c)- Eaux à caractéristique mixtes :**

Ce sont des eaux qui contiennent un ou plusieurs constituants plus ou moins facilement biodégradables mais qui constituent des milieux carencés ou inhibé par d'autres constituants. Parmi elles citent les effluents des : industries textiles ; papeteries et industries du bois ; raffineries et usines pétrochimiques ; laverie industrielles ; industries mécaniques, etc.

Les composés rencontrés sont : les hydrocarbures dissous, émulsionnés ou en films superficiels ; des émulsions d'huiles ; des colorants ; des phénols ; des solides en suspension (**Roques.H, 1980 in H.Saouli, 2012**).

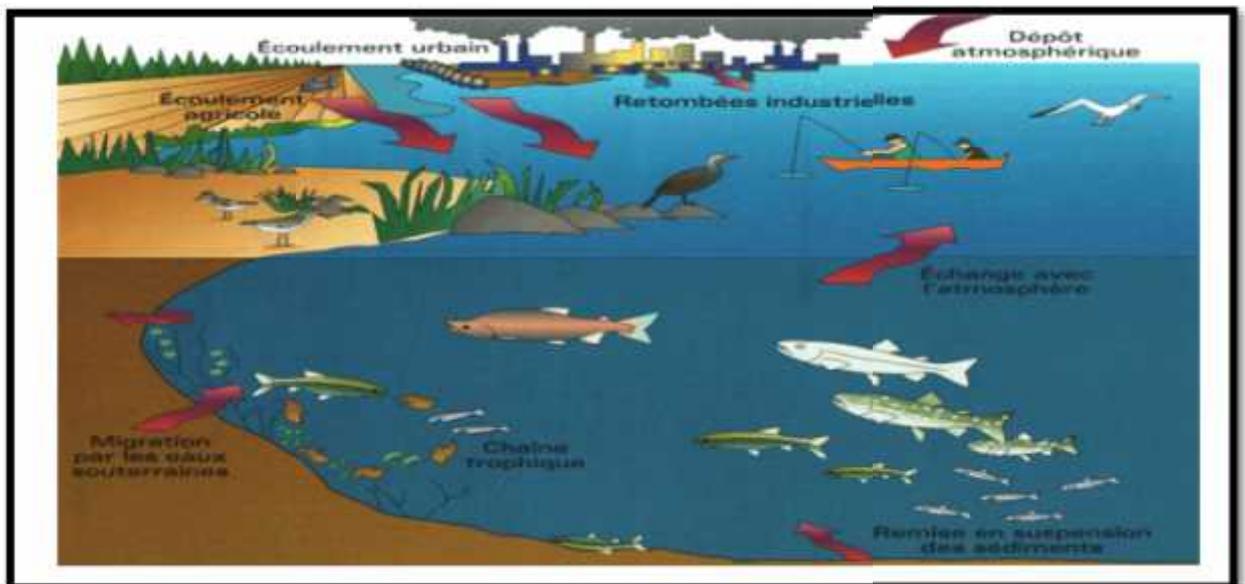
## **I.6. Pollution par les métaux lourds**

Les métaux lourds, ou éléments en traces. (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement : l'air, l'eau, et les sols. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration, et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux (**H.Saouli, 2012**).

Les oligo-éléments sont toujours présents dans l'eau à une quantité très faible. Leur présence est indispensable au développement des êtres vivants, leur absence entraîne des carences. A plus forte concentration, ils deviennent toxiques. Ces éléments sont soumis à des normes en eau potable, en rejets industriels, pour les boues d'épuration valorisables en agriculture (D.Gaujous, 1993).

## I.7. Les sources de pollution :

La majeure partie des polluants rejetés dans l'environnement parvient au milieu marin, soit indirectement par les rivières, le ruissellement ou l'atmosphère, soit directement par les rejets à la mer d'origine urbaine, agricole, ou industrielle (Lakaze, 1993). Or, la capacité naturelle des zones côtières à disperser et assimiler les polluants est limitée (IFREMER, 2003). Cependant, l'émotion légitime suscitée par les conséquences d'une pollution accidentelle en milieu marin ne doit pas masquer la situation de fond constituée par les apports de pollution chronique d'origine multiple (Marchand, 2002) (Figure 1).



**Figure 1.** Sources et cheminements de la pollution marine. (Gingras, & Daniel ,1997 ; USEPA, 2006).

Les sources de pollution de l'environnement marin sont donc multiples. Elles englobent aussi  
**a) les sédiments sur lesquels divers polluant peuvent s'adsorber**

b) l'eutrophisation qui peut entraîner d'importants changements dans la composition des communautés marines, et les blooms algaux qui peuvent être toxiques vis-à-vis des organismes...etc (Islam et Tanaka, 2004).

## **I.8. Conséquences de la pollution:**

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en trois catégories principales : sanitaires, écologiques, esthétiques, et deux autres conséquences liées à l'utilisation de l'eau comme produit : agricoles, industrielles.

### **I. 8.1. Conséquences sanitaires:**

Les conséquences sanitaires sont celles à prendre en compte en priorité. Elles peuvent être liées à l'ingestion d'eau, de poissons intoxiqués...etc., mais aussi, au simple contact avec le milieu aquatique (cas de nombreux parasites). On peut noter qu'il ne s'agit pas toujours de problèmes de toxicité immédiate, les conséquences sanitaires pouvant intervenir au travers de phénomènes complexes. La conséquence sanitaire d'une pollution est variable dans le temps en fonction de l'usage de l'eau : par exemple, la pollution d'une nappe non exploitée n'a aucune conséquence sanitaire immédiate, mais peut en avoir longtemps après, si on utilise cette eau pour l'alimentation en eau potable (A. E. P.) (D.Gaujous, 1993).

### **I.8.2. Conséquences écologiques:**

Les conséquences écologiques se mesurent en comparant l'état du milieu pollué par rapport à ce qu'il aurait été sans pollution. Ceci n'a rien d'évident, la pollution se traduisant parfois uniquement par l'accentuation d'un phénomène naturel. D'une manière générale, les conséquences écologiques sont à considérer au travers de la réduction des potentialités d'exploitation du milieu (pêche, aquaculture, tourisme, ...) (D.Gaujous, 1993).

### **I.8.3. Conséquences esthétiques:**

Il s'agit de pollutions n'ayant pas de conséquences sanitaires ou écologiques importantes, mais perturbant l'image d'un milieu (par exemple, par des bouteilles plastiques). Les conséquences esthétiques sont, par définition, les plus perceptibles, et c'est donc celles dont les riverains et le grand public auront, en premier, conscience (D.Gaujous, 1993).

On peut également distinguer deux autres conséquences liées à l'utilisation de l'eau comme produit. Elles sont énoncées ci-dessous.

## **I.8.4. Conséquences agricoles**

L'eau est, dans certaines régions, largement utilisée pour l'arrosage ou l'irrigation sous forme brute (non traitée). La texture du sol (complexe argilo humique), sa flore bactérienne, les cultures et le bétail, sont sensibles à la qualité de l'eau. De même, les boues issues du traitement des eaux usées pourront, si elles contiennent des toxiques (métaux lourds) être à l'origine de la pollution des sols (**D.Gaujous, 1993**).

## **I.8.5. Conséquences industrielles :**

L'industrie est un gros consommateur d'eau : il faut par exemple 1m<sup>3</sup> d'eau pour produire 1kg d'aluminium. La qualité requise pour les utilisations industrielles est souvent très élevée, tant sur le plan chimique (pour limiter la minéralisation, corrosion, entartrage), que biologique (problème de biofouling, c'est-à-dire d'encrassement des canalisations par des organismes). Le développement industriel peut donc être stoppé ou retardé par la pollution (**D.Gaujous, 1993**).

## **I.9. Dépollution d'effluents**

La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en sortie des lieux de production et dans l'environnement. L'impact sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leur dégradation. Des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination des substances. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés, l'eau servant de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes ou étant capable d'entraîner les molécules non miscibles telles que les hydrocarbures, les huiles et leurs dérivés. La concentration de polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants (**F.Nemchi ; 2012**).

### I.9.1. Techniques de dépollution

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), en traitement continu ou en discontinu (batch) des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...). Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles (**P.Gilles, E.et al., 2007**) :

- **à former une phase concentrée Les techniques visant en polluant.**

Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation(élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), 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.

- **Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par :**

Incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique, Le plus souvent, plusieurs techniques sont utilisées en cascade de façon à traiter plusieurs types de polluants par une seule chaîne ou à rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisi, par exemple en réduisant la force ionique ou en éliminant une substance limitant ou empêchant le fonctionnement du dispositif.

Mises à part les techniques entraînant la destruction complète de polluants organiques par minéralisation, la dépollution des effluents entraîne la formation de déchets secondaires sous la forme de boues ou de solutions très concentrées en polluants, qu'il s'agit de rassembler puis de détruire ou de revaloriser. L'élimination des déchets secondaires, effectuée le plus souvent par incinération (**J. E. Guibelin et J. Gay *Techniques de l'ingénieur*, (2002).**, **M. R. Hoffmann et al., 1995**), est moins coûteuse que l'incinération directe des effluents non traités, en raison des plus faibles volumes mis en jeu. Parmi les différentes techniques de dépollution des effluents, la dégradation catalytique et l'adsorption, sélective ou non-sélective, font l'objet de recherches et de développements importants. Ainsi, différents types de catalyseurs

permettant la dégradation des molécules, variant suivant leur nature chimique, leur forme ou leur support, sont adoptés (**A. Fujishima, X. Zhang *et al.*, 2007**) en vue de leur optimisation et de la diminution des coûts des matériaux préparés. Dans le domaine de l'adsorption, les efforts de recherche portent sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux (chitosane, alginate, amidon...) ou produits à partir des déchets agricoles (**G. Crini 2006**), ainsi que sur le développement de adsorbants sélectifs (**G. Crini et P.-M. Badot 2008; Z. Aksu 2005**). L'étude de la fixation de polluants dits récalcitrants, c'est-à-dire stables face à des réactions d'oxydation ou de biodégradation, par exemple des composés organiques polycycliques azotés et chlorés, est particulièrement développée (**T. A. Kurniawan, 2006**).

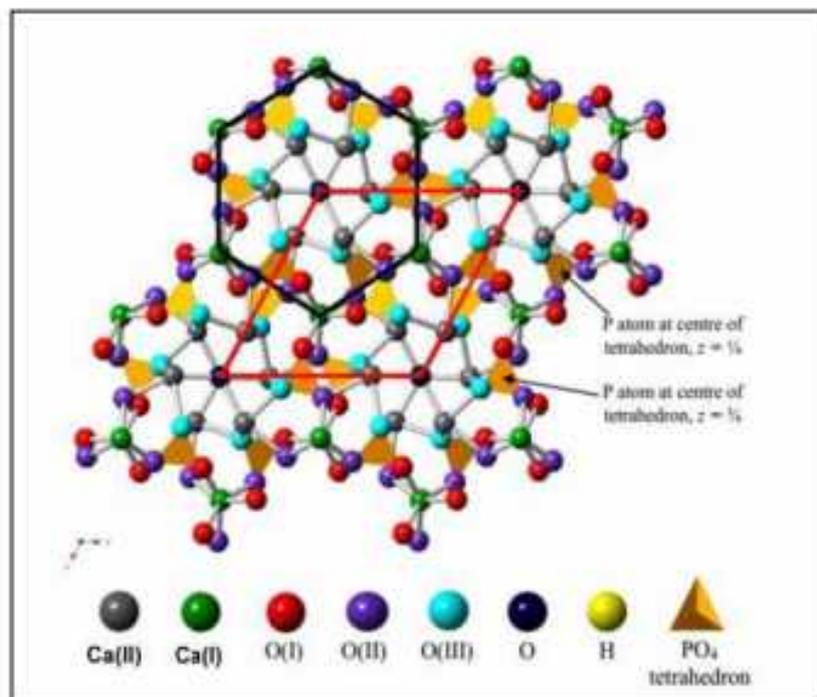
Dans ce contexte de dépollution, notre étude s'est basé sur l'utilisation d'un matériau d'origine naturelle qui est l'algue rouge *Corallina elongata* en traitant chimiquement et thermiquement dans le but de synthétiser une hydroxyapatite et un charbon actif comme traitement d'effluents des eaux usées par le phénomène de l'adsorption.

## Partie II. L'hydroxyapatite et le phénomène d'Adsorption

### II.1.L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAp)

L'Hydroxyapatite (HAp), est une forme minérale naturelle d'apatite de calcium. Elle est composée de deux unités de cellules cristallines de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , chaque unité de cellule compte 44 atomes, dont 10 atomes de calcium, 6 de  $\text{PO}_4^{3-}$  tétraèdres et 2 de groupes OH bien organisés dans un système hexagonal tel qu'illustré dans la figure 1. L'HAp est un phosphate de calcium céramique, chimiquement similaire aux minéraux osseux (**Baba et al., 2013;Jahan, 2016**).

Les HAp synthétiques, souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes (**S. DIALLO-GARCIA, 2012**).



**Figure 2.** Modèle structurel de l'HAp Pure (**Jahan, 2016**)

## II.2. Méthodes de synthèses de l'hydroxyapatite

### II.2.1. Méthodes sèches

Les méthodes sèches n'utilisent pas de solvant, contrairement aux méthodes humides. Selon la littérature, les caractéristiques d'une poudre synthétisée par une méthode sèche ne sont pas fortement influencées par les paramètres de traitement ; par conséquent, la plupart des méthodes sèches ne nécessitent pas de conditions contrôlées avec précision, ce qui les rend propices à la production en série de poudres. Un certain nombre de chercheurs ont donc adapté des procédés secs bien connus, y compris la synthèse à l'état solide et le processus mécano-chimique, pour la préparation de particules de HAp (**Sadat-Shojai et al., 2013**).

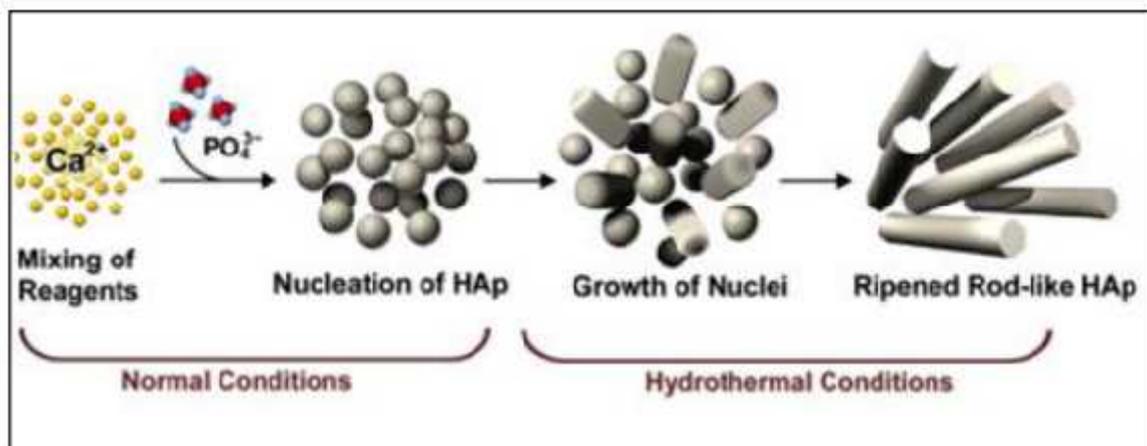
### II.2.2. Méthodes humides

Comme mentionné précédemment, la poudre de HAp générée à partir d'une méthode sèche typique est habituellement de grande taille et de forme irrégulière. Par conséquent, des méthodes humides ont été appliquées classiquement à la préparation de particules de HAp ayant une structure nanométrique avec une morphologie régulière. De plus, dans une perspective fondamentale visant à comprendre le processus de biominéralisation in vivo, les voies de croissance des cristaux de HAp en solution ont fait l'objet d'un intérêt croissant au cours de la dernière décennie. Les réactions chimiques humides présentent des avantages dans leur capacité à contrôler la morphologie et la taille moyenne de la poudre, et, sur la base de nombreuses données expérimentales, elles sont les techniques les plus prometteuses pour la fabrication de HAp (**Sadat-Shojai et al., 2013**).

### II.2.3. Synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. La variété des précurseurs utilisés dans cette méthode est assez importante : pour les précurseurs calcium on retrouve ceux utilisés classiquement pour la méthode de co-précipitation  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (**J.S. Earl et al., 2006**), (**M. Andrés-Vergés et al., 1998**) et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (**H.S. Liu et al., 1997**), (**J. Liu et al., 2003**) mais également des précurseurs moins usuels tels que  $\text{CaCO}_3$  (**X. Zhang et al., 2007**) ou un mélange de précurseurs phosphate et calcium :  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ou  $\text{CaHPO}_4$  qui jouent le rôle de source de calcium et de phosphore. Il est aussi fait mention de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (**X. Du et al., 2009**) qui présente le désavantage d'avoir pour contre ion un cation possiblement insérable dans la

structure apatite et qui peut avoir une influence intrinsèque sur les propriétés acido-basiques du matériau (S.DIALLO-GARCIA, 2012).



**Figure 3.** Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale (Sadat-Shojai *et al.*, 2013)

#### II.2.4. Méthode sol-gel

L'approche sol-gel est une méthode efficace pour la synthèse de l'HAp, en raison de la possibilité d'un contrôle strict des paramètres du processus. Cette méthode offre un mélange au niveau moléculaire du calcium et du phosphore, qui est capable d'améliorer le produit chimique de HAp résultant dans une mesure significative. Seules des tentatives limitées ont été signalées sur le traitement sol-gel pour les matériaux HAp.

Il a été rapporté que les matériaux HAp synthétisés par le procédé sol-gel sont efficaces pour améliorer le contact et la stabilité aux interfaces osseuses artificielles / naturelles dans l'environnement *in vitro* et *in vivo*. Un certain nombre de combinaisons de précurseurs de calcium et de phosphore ont été utilisés pour la synthèse sol-gel de HAp. Encore une fois, l'activité chimique et la température requise pour former la structure d'apatite dépendent en grande partie de la nature chimique des précurseurs (Nayak, 2010).

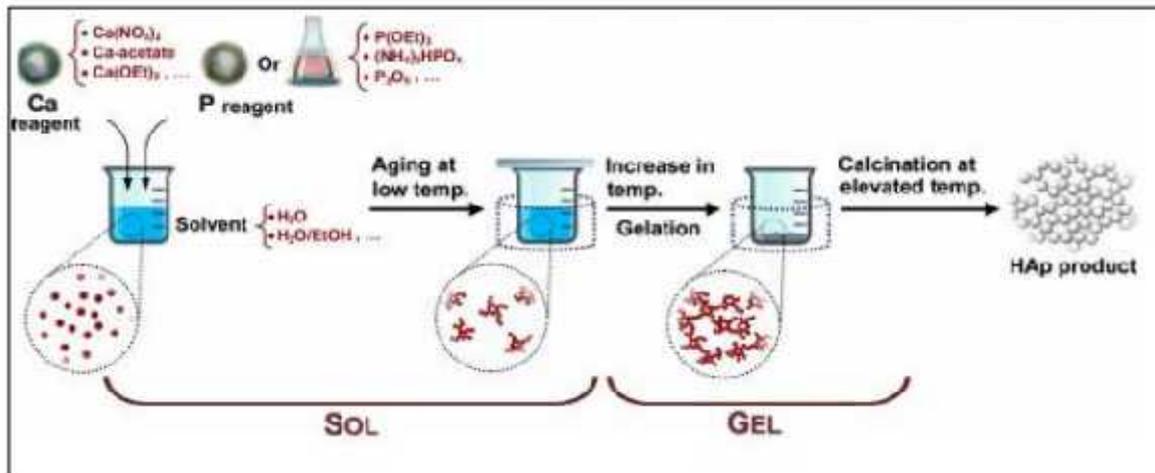


Figure 4. Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode sol-gel (Sadat-Shojaiet *al.*, 2013)

### II.2.5. Synthèse par co-précipitation

Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase aqueuse à l'autre réactif en phase aqueuse avant de laisser le mélange, mis au pH voulu, sous agitation à une température comprise entre 25°C et 100°C généralement pendant un temps variant de 5h à 24h. Les réactifs communément utilisés peuvent être de deux types :

1) dans le cas d'une neutralisation directe  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vont être les réactifs privilégiés et ce choix présente l'avantage de ne pas laisser de contre-ions résiduels (C. Rey *et al.*, 2015). En revanche les HAp résultantes sont souvent assez carbonatées ce qui peut rendre complexe l'évaluation de leur réactivité basique.

2) dans le cas d'une double décomposition par précipitation continue on utilisera plutôt  $\text{Ca(NO}_3)_2$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  car bien qu'il soit possible de trouver des traces de nitrates et d'ions ammonium dans les HAp finales, ces ions sont facilement éliminés par le chauffage (S.Riallo-Garcia, 2012).

### II.2.6. Synthèse à partir de sources biogénique

L'HAp générée partiellement ou entièrement de sources biogènes est mieux acceptée par les organes vivants, en raison de leur similitude physicochimique avec l'apatite osseuse humaine. Les sources potentielles sont divisées généralement en groupes, y compris l'extraction de minéraux à partir de déchets biologiques, synthèse à partir de coquilles d'œufs,

synthèse à partir d'exosquelette d'organismes marins, synthèse à l'aide de biomolécules naturelles, et synthèse à l'aide de biomembranes.

L'extraction des déchets biologiques (principalement les os bovins, les écailles et les os de poissons) est la méthode la plus connue pour la préparation de l'HAp, ceci est un processus intéressant, non seulement en raison d'une caractéristique supérieure du matériau extraits mais aussi pour le rendement environnemental et économique issu de la valorisation de ces déchets (**An et al., 2007; Mondal et al., 2010**).

L'extraction de l'HAp à partir de biodéchets nécessite un traitement thermique au préalable afin d'éliminer toute trace de matière organiques. De par la simple calcination, d'autres procédés d'extraction, y compris l'hydrolyse enzymatique, le traitement au plasma, le traitement sous-critique de l'eau et l'hydrolyse hydrothermale alcaline peuvent également être utilisés (**Barakat et al., 2009; Huang et al., 2011; Yoganand et al., 2011**).

## II.3. Propriétés de L'hydroxyapatite

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Leurs caractéristiques physico-chimiques déterminantes sont en particulier leur surface spécifique et leur composition chimique (**S.EL Asri, 2009**).

Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression et la composition chimique (**L.ElHammari, 2007**).

L'hydroxyapatite présente des propriétés importantes ayant une utilité dans le domaine de rétention des métaux lourds et autres domaines d'application tel que catalyse biomédicale.

### II.3.1. Stabilité chimique

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, en milieux de PH neutres et basiques, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue quand la température augmente (**B.Bourvellec, 2003**); et aux groupes fonctionnels de sa surface. Ces deux derniers sont considérés comme les principaux facteurs de rétention des métaux lourds (**D.Marchat, 2005**). De plus, le réseau apatitique se restaure naturellement par accumulation d'énergie (**B.Bourvellec, 2003**).

### II.3.2. 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 (Bailliez, 2003).

### II.3.3 Surface spécifique

Généralement, la surface spécifique est déterminée par adsorption d'azote selon la méthode de B.E.T (S.Brunauer *et al.*, 1938). Pour l'os minéral, cette surface spécifique est de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>/g, mais pour les apatites synthétiques elle est de l'ordre de 70 m<sup>2</sup>/g et dépend de la méthode de synthèse utilisée (Fernane *et al.*, 2008).

### II.4. Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite

Le spectre IR d'une poudre de d'hydroxyapatite montre des bandes caractéristiques des groupements (OH<sup>-</sup>) et (PO<sub>3-4</sub>) (A.Slosarczk *et al.*, 1997), (Y.Liu *et al.*, 2004). Ce spectre est représenté sur la figure 5 Les bandes et leur intensité sont réunis dans le tableau 2.

**Tableau 2.** Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite (A.Slosarczk *et al.*, 1997), (Y.Liu *et al.*, 2004).

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Attribution
3571	moyenne	(vs)OH <sup>-</sup>
1091	forte	(v3)PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
1037	très forte	(v3)PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
960	forte	(v1)PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
632	moyenne	OH <sup>-</sup>
601	forte	(v4)PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
570	forte	(v4)PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
474	moyenne	(v2)PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

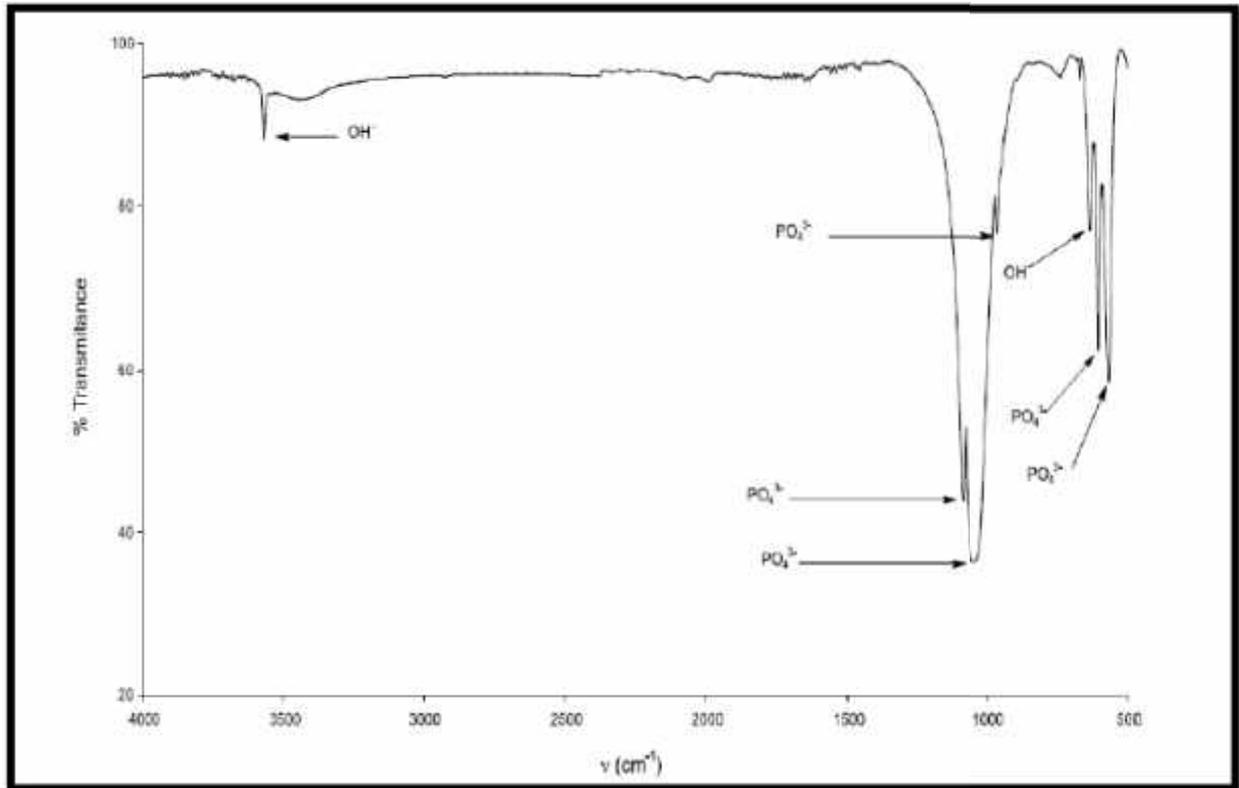


Figure 5. Spectre IR de l'hydroxyapatite (A.Slosarczk *et al.*, 1997), (Y.Liu *et al.*, 2004).

## II.5. Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatites en solution aqueuse

### II.5.1. 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,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{U}^{+2}$  (Suzuki, El Hammari *et al.*, 2006), et différents molécules organiques toxiques comme les colorants (T. Moriguchi *et al.*, 2003) et les pesticides ( Raicevic , Laghzizil *et al.*, 2005). Sa capacité d'adsorption a été aussi utilisée dans des réactions de catalyse. (Kawasaki, 1986).

### II.5.2. Adsorption des métaux lourds

En générale, la structure chimique des apatites change 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 (*Stippel et al., 1992*).

### II.5.3. 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 a 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 (*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 (Alizarin Red S) 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 hydroxyyles de ce colorant (*Dong et al., 2003*).

### II.5.4. 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 (**Stipp *et al.*, 1992 in N.Obagha, 2011**).

## II.6. Domaines d'applications des HAp

### II.6.1. Domaine biomédical

De nombreux travaux fondamentaux et cliniques ont montré l'intérêt de l'HAp dans le domaine de la reconstruction osseuse. Elle présente d'excellentes propriétés de biocompatibilité et de bioactivité, et n'expose pas à la transmission infectieuse (**Z.Hatim *et al.*, 2006**). Elle est utilisée comme substituts osseux, dentaires, ou encore dans le recouvrement des prothèses (**M.Banu, 2005**).

### II.6.2. Domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools (**R.R.Sheha, 2007**), elle constitue la source principale des engrais phosphatés et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. A moindre échelle, elle est également utilisée en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne) (**D.Marchat, 2005**).

### II.6.3. Domaine environnemental

La surface de l'hydroxyapatite présente une grande capacité d'adsorption. Cette propriété est exploitée dans le domaine de la purification des eaux et des sols, ainsi l'HAP est utilisée comme adsorbant minéral des métaux lourds (Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Ni,...) (**J.D.Smi iklas *et al.*, 2000**).

### II.6.4. Domaine chimiques

D'autres spécificités que la biocompatibilité de la HAp peuvent également être mises à profit telle son aptitude à la substitution qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation (**T.Suzuki *et al.*, 1981**).

Elles sont aussi employées très fréquemment en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAp sont efficaces grâce aux effets combinés des

groupes calcium et phosphates exposés à la surface du cristal qui donnent au matériau une sélectivité pointue permettant la séparation de mélanges complexes (S.Schubert *et al.*, 2007), (L.Dattolo *et al.*, 2010).

La surface de l'hydroxyapatite présente une grande capacité d'adsorption. Cette propriété est exploitée dans le domaine de la purification des eaux et des sols, ainsi l'HAP est utilisée comme adsorbant minéral des métaux lourds (Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Ni,...) (J.D.Smi iklas *et al.*, 2000 in S.DIALLO-GARCIA).

## **II.7. Généralités sur le phénomène d'adsorption**

### **II.7.1. Définition**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface tandis que l'absorption est un phénomène de profondeur et de volume. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité (Vannice, 2005). Elle définit la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surface dissoutes dans l'eau (gaz, ion métallique, molécules organiques, constituants indésirables ou toxiques...) (B.Meghooufel, 2015).

### **II.7.2. Types d'adsorption**

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

#### **II.7.2.1. Adsorption physique(ou physisorption)**

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du

solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température (Kouloughli, 2007).

**II.7.2.2. Adsorption chimique(ou chimisorption)**

L’adsorption chimique résulte d’une interaction chimique qui se traduit par un transfert d’électrons entre le solide et l’adsorbat. Il y a alors formation d’un composé chimique à l’adsorbant. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l’adsorbât et l’adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant parfois une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d’une monocouche. Seules sont concernées par ce type d’adsorption, les molécules directement liées au solide (Chitour, 1992 in B.Meghoufel, 2015).

**II.7.3. Les critères de distinction entre l’adsorption physique et chimique**

La Chimisorption se distingue de la physisorption à plus d’un titre. En effet, la chaleur d’adsorption, la vitesse du processus, l’effet de la température sur la quantité adsorbée, la réversibilité et la spécificité dans les interactions fluide-solide représentent des critères importants de comparaison entre les deux types d’adsorption (N.Yahyaoui, 2012). Le tableau 3 comporte quelques critères de distinction entre les deux types d’adsorption définis.

**Tableau 3.** Quelques critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption (N.Yahyaoui, 2012).

<b>Propriétés</b>	<b>Physisorption</b>	<b>Chimisorption</b>
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaisons	Physiques	Chimiques
Cinétique	Rapide, Réversible	Lente, Irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Monocouche

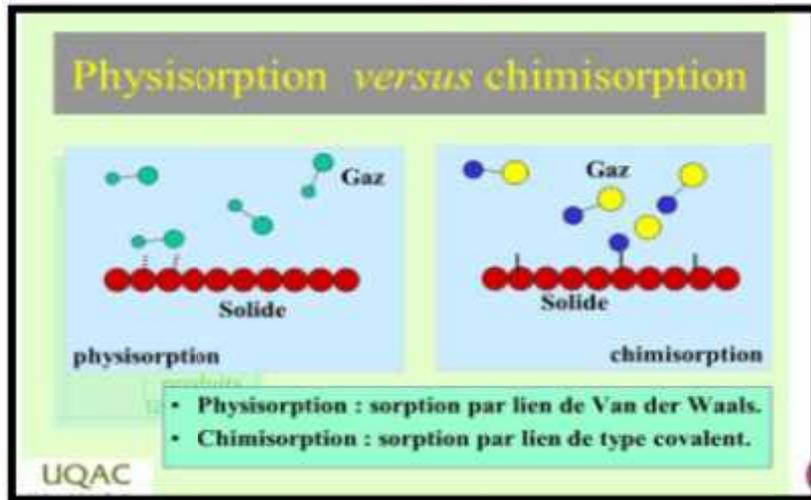


Figure 6. Quelques critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption (Source : Slidplayer.com)

**II.7.4. Description du phénomène d’adsorption**

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 5 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (Oubagha, 2011).

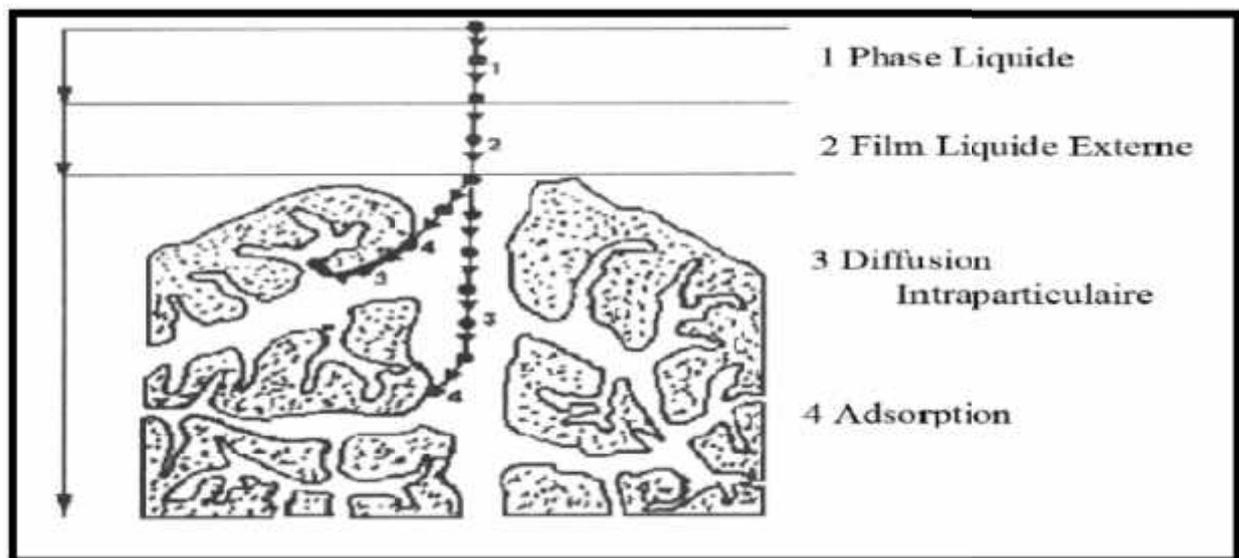


Figure 7. Domaines d’existence d’un soluté lors de l’adsorption sur un matériau microporeux (Robert et al, 2002)

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes (**N.Barka, 2008**) :

- a)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- b)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- c)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- d)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

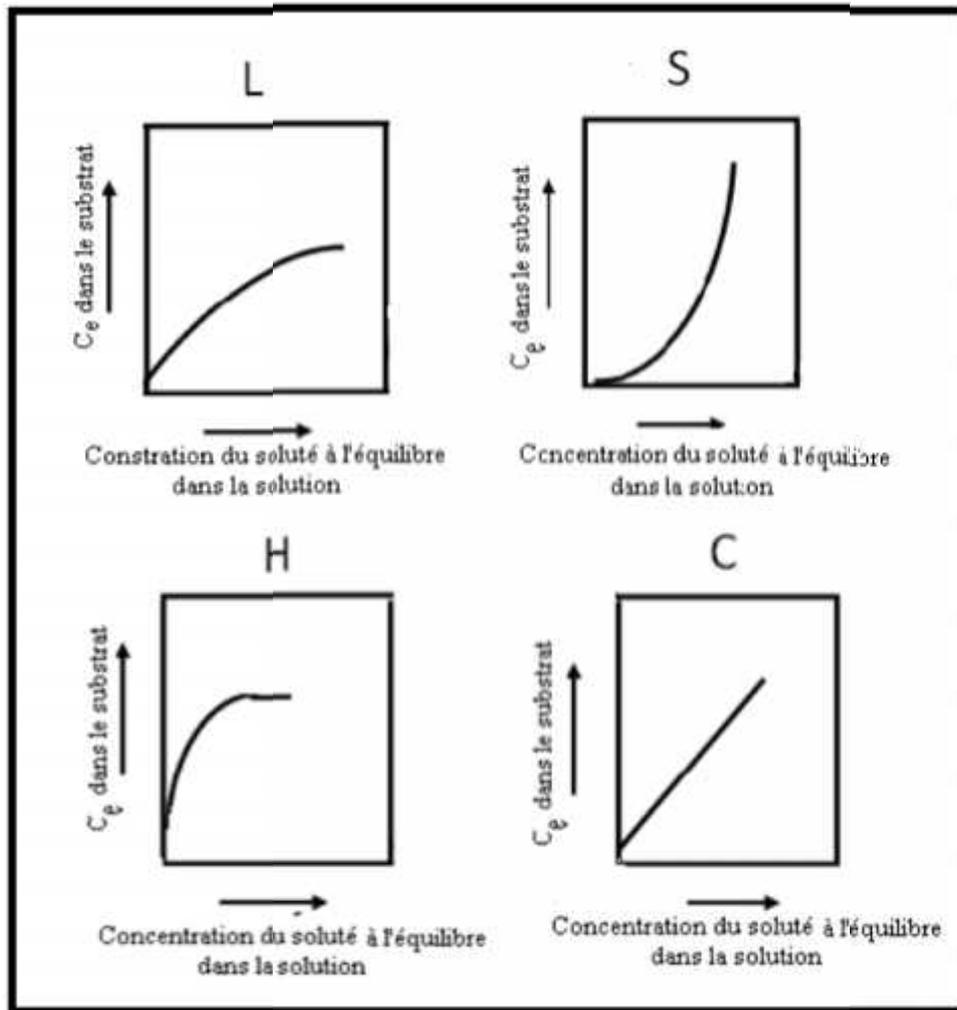
### **II.7.5. Les isothermes d'adsorption**

L'adsorption dans un système solide – liquide résulte dans l'enlèvement des molécules du soluté à partir dans solutions et leurs concentrations à la surface du solide, jusqu'à ce que la concentration du soluté restant dans la solution est en équilibre dynamique avec celle se trouvant sur la surface. A cette position de l'équilibre, il y' a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide. La forme préférée pour dépeindre cette distribution est d'exprimer la quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant ( $q_e$ ) comme fonction de la concentration à l'équilibre ( $C_{eq}$ ) à température constante. Une expression de ce type est appelée : isotherme d'adsorption. En général, la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant augmente avec l'augmentation de la concentration. La relation la plus commune entre ( $q_e$ ) et ( $C_{eq}$ ) pour des systèmes dans lesquels l'adsorption à partir des solutions est celle conduisant à la déposition d'une seule couche apparente de molécules de soluté sur la surface du solide. Occasionnellement, des couches multimoléculaires de soluté peuvent être observées. Donc, pour une description adéquate du phénomène, recours à quelques modèles d'adsorption est nécessaire (**B.Bestani, 2005**). Les modèles les plus utilisés sont ceux de Freundlich et de Langmuir (**F.Nemchi, 2006**).

### **II.7.6. Classification des isothermes d'adsorption**

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

La figure 8 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure 8.** Classification des isothermes d'adsorption (Gil *et al.*, 1974)

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses (Giles *et al.*, 1974):

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

### II.7.7. Modèles principaux d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

#### a) Isotherme de LANGMUIR :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation:

$$\frac{Q_{ads}}{Q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation (T.Suzikiet al., 1985):

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

En portant  $1/Q_{ads}$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/KQ_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $K$ .

#### b) Isotherme de FREUNDLICH :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles (R.Calvetet al., 1980). Elle se présente sous la forme:

$$Q_{ads} = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

$Q_{ads}$  : Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$  : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n_f$  : constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique (**W.Stumm *et al.*, 1981 in N.Oubagha, 2011**):

$$\ln Q_{ads} = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (4)$$

En traçant  $Q_{ads} \ln$  en fonction de  $C_e \ln$ , on obtient une droite de pente  $1/n_f$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ .

## II.7.8. Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les matériaux ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques, ils doivent avoir une surface spécifique et une porosité importante, un prix bas, une sélectivité élevée et l'aptitude à être facilement régénérés (**N.Yahyaoui, 2012**). Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité (**O.Bouras, 2003**).

### II.7.8.1. Principaux types d'adsorbants

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées (**Z.Belkacemi, 2007**), et les argiles activées (**J.Krou, 2010**).

Ce qui nous intéresse dans notre étude c'est le : **\*\*charbon actif** :

Il y a plusieurs siècles les premiers adsorbants utilisés furent les argiles et les terres décolorantes, puis arriver à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs. C'est en

1945 que furent reconnues les propriétés exceptionnelles d’adsorption du charbon actif. Actuellement, le charbon actif est le plus couramment utilisé. Les charbons actifs sont définis comme étant des matériaux carbonés très poreux qui présentent une grande surface spécifique d’une grande porosité, d’où les propriétés d’adsorptions exceptionnelles. Le charbon actif est un matériau solide noir carboné, sans goût, il se distingue du carbone élémentaire par l’élimination de toutes les impuretés non carbonées et l’oxydation de sa surface (A.Lambiotte, 1942). Ils sont des adsorbants ayant un très grand nombre d’applications surtout dans le traitement des eaux et celles des eaux usées, ils sont utilisés pour purifier l’eau du goût et de l’odeur qui les affecte. Le charbon actif présente une meilleure technologie par son adsorption et ceci pour éliminer une variété considérable de contaminants organiques et inorganiques. Une grande variété de matière première moins coûteuse est utilisée pour la fabrication du charbon actif (F.Nemchi, 2006).

**II.7.8.2. Structure poreuse d’un charbon actif**

Le charbon activé est caractérisé par une distribution de différente qualité de pores. Cette différence est observé au niveau de la taille des pores .Selon la définition de l’IUPAC (F.S Beker *et al.*, 1992), la porosité est classée de la manière suivante:

Micropores: le rayon est inférieur à 1nm (nanopores)

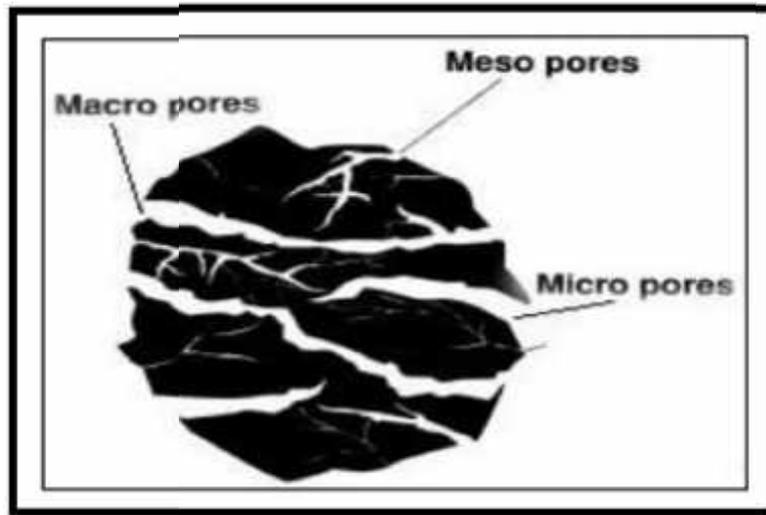
Mésopores: le rayon varie entre 1nm et 25nm (pores moyens)

Macropores: le rayon supérieur à 25nm (pores larges)

Les pores larges sont utilisés pour le transport du liquide à travers le charbon et l’adsorption aura lieu dans les pores de moyennes et petites dimensions (F.Nemchi, 2006).

**Tableau 4.** Classification de porosité (N.Chaouch, 2014).

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	< 2	600 – 1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2 – 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macropores	> 50	0.5 – 2	0.2 – 0.8



**Figure 9.** Structure poreuse de charbon actif (F.S Beker *et al.*, 1992)

### II.7.8.3. Caractérisation du charbon actif

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standards telles que l'azote, l'iode, la mélasse ou le bleu de méthylène, peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et, il est une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le phénol et le bleu de méthylène sont adsorbés dans les macropores et les mésopores.

### II.7.9. Utilisations de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

- Séparations gazeuses: Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparations liquides: Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles, ...etc.)

(N.Yahiaou, 2012)

**II.7.10. Importance de l'adsorption**

Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ou encore pour récupérer les éléments précieux tel l'or soluble dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance cristalline (**F.Nemchi, 2012**).

**Partie III. Généralités sur les algues marines****III.1. Définition des algues marines**

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétiques très divers dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé «thalle» et est dépourvu de racine, de tige, de feuilles et de tissus conducteurs. Le thalle présente une grande diversité de formes allant de lames simples à des structures plus complexes semblables à des tubes, des tiges et des feuilles ou encore des boules remplies d'eau. La texture est également très variée : certaines algues sont gélifiées, voire de texture cartilagineuse ou spongieuse. Le nombre et le type de ramifications (insertion, organisation et hiérarchisation de ces ramifications par rapport à l'axe principal) sont des critères importants pour identifier les algues. Enfin, certaines algues présentent un thalle très rigide, suite à l'accumulation de carbonate de calcium ou aragonite, dans les parois de leurs cellules. Certaines algues rouges sont même presque entièrement calcifiées et forment des croûtes aussi dures que les rochers leur servant de support (**Garon-Lardiere, 2004**).

Elles ont des formes et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques (cyanobactéries, algues bleus, diatomées, bacillariophyta...etc) et d'autres mesurent plusieurs mètres de longueur (algue vert, algue brune, algue rouge). Elles sont essentiellement aquatiques dans les eaux douces ou marines et certaines vivent sur la neige ou la glace des régions polaires et des hautes montagnes. D'autres au contraire supportent dans les eaux des sources thermales des températures élevées (algues thermophiles). Elles comprennent 20 000 à 30 000 espèces dans le monde, soit 18 % du règne végétal (**Ramade, 2009 in F.Lakhdar, 2018**).

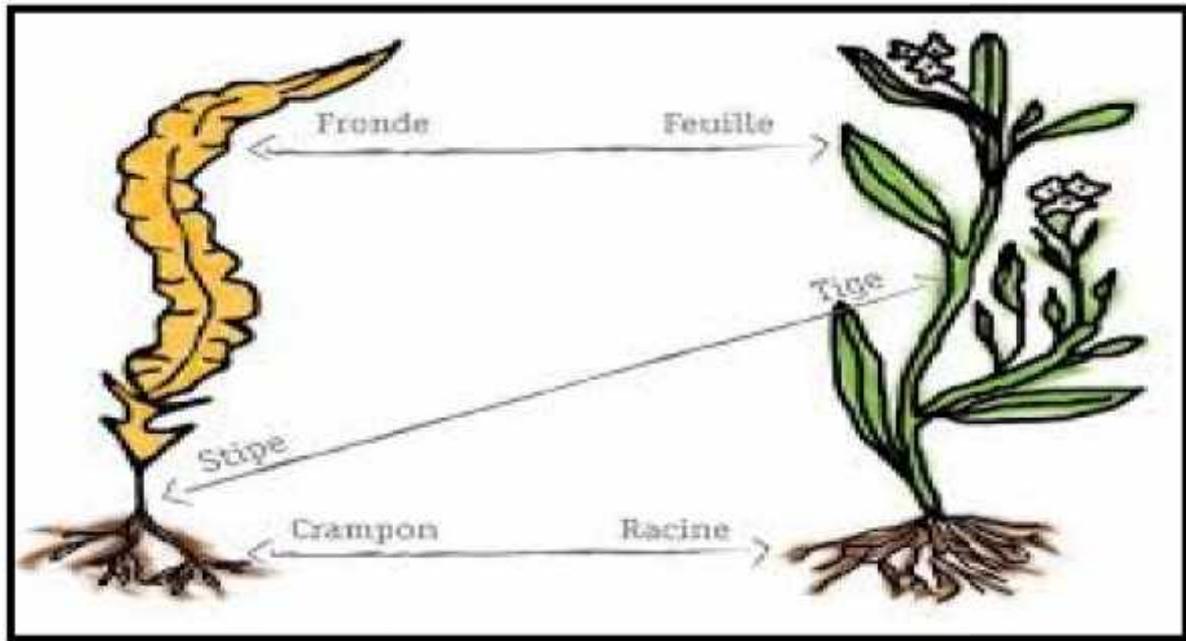


Figure 10. Morphologie comparée entre une algue et une plante (Leclere & Floch, 2010)

### III.2. Les bases de la classification des grandes lignées d'algues

De nombreux critères écologiques, physiologiques ou biochimiques interviennent dans la phylogénie des algues comme les structures cellulaires, le mode de nutrition, l'habitat ou même la nature et la localisation des pigments et glucanes de réserve. Malgré une extrême diversité et complexité structurale, tant d'un point de vue macroscopique que microscopique, les algues peuvent néanmoins être classées en une dizaine d'embranchements (Reviere, 2002) selon des critères basés sur leurs compositions pigmentaires, leurs polysaccharides de réserve ou des caractéristiques structurales.

#### III.2.1. La pigmentation

Les pigments ont dès le début du 19<sup>ème</sup> siècle constitué un critère important dans la classification des algues. Le rôle physiologique de ces molécules est de capter l'énergie lumineuse. Selon la nature des pigments surnuméraires associés à la chlorophylle, les plantes sont parfois verts (Chlorophytes), parfois jaunes ou bruns (Chromophytes), ou encore rouges (Rhodophytes) (Ruiz, 2005).

## III.2.1.1. Pigments des plastes

On peut distinguer trois groupes : les chlorophylles, les pigments caroténoïdes et les bilichromoprotéïdes

### a) Les chlorophylles

La chlorophylle (a) ( $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ ) seul pigment responsable de la transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique, existe dans toutes les algues, à l'exception des rares formes hétérotrophes (saprophytes ou parasites).

La chlorophylle (b) se rencontre chez les Chlorophycophytes et aussi en petite quantité chez les Euglénophycées mais elle est absente dans tous les autres groupes d'algues. Chez les Phéophycées on rencontre la chlorophylle (c) (chlorofucine) tandis que les Rhodophytes renferment de la chlorophylle (d), mais dans toutes ces algues, c'est la chlorophylle (a) qui est de beaucoup la plus abondante.

### b) Les pigments caroténoïdes

Toujours associés aux chlorophylles dans les plastes, les pigments caroténoïdes comprennent d'une part des hydrocarbures dérivés de l'isoprène: les carotènes ( $C_{44}H_{56}$ ) et des substances oxygénées provenant du carotène et possédant des fonctions alcool ou cétone: les xanthophylles.

\*Carotènes : Le carotène existe chez toutes les algues, ce dernier est associé au carotène qui chez les algues ne se rencontre que chez les Chlorophycophytes.

\*Xanthophylles: Il existe un très grand nombre de xanthophylles tel que la lutéine, la zéaxanthine et la vilaxanthine, se rencontrent également chez les chlorophycophytes et les rodophytes qui renferment des quantités appréciables de lutéine.

Les Chromophytes sont caractérisées par l'abondance de la fucoxanthine et la néofucoxanthine donnant leur couleur brune aux plastes des Phéophycées. Chez les Pyrephycophytes, c'est la péridinine, associée à la dinoxanthine et à la diadinoxanthine, qui domine chez les Dinophycées.

## c) Les bilichromoprotéides

Sont solubles dans l'eau, et peuvent être facilement extraites des algues. Ces pigments hydrosolubles sont propre aux rhodophytes. Les bilichromoprotéides sont formées de globulines unies à des groupements prosthétiques chromophores qui sont les phycobilines, ces derniers sont des composés tétrapyrroliques. Quelques rhodophycées, dont les plastes, colorés en rouge, sont dépourvus de phycoérythrine, mais renferment un autre pigment rouge: la floridorubine qui est un composé quinonique bromé. La phycoérythrine joue un rôle important dans la photosynthèse des algues rouges (**D.Robert *et al.*, 1998 in F.Nemchi, 2006**).

## III.2.2. Les polysaccharides de réserve

Les polysaccharides ou glucanes sont des polymères de glucides qui résultent du mécanisme photosynthétique. Il en existe deux familles, les polysaccharides de réserve et les polysaccharides pariétaux. Il existe des glucanes de réserve solubles en solution dans les vacuoles et d'autres insolubles qui forment des grains observables en microscopie. Composés de D-glucose, les glucanes de réserve se rencontrent sous deux formes : liés en ( -1,4) ils appartiennent à la catégorie des amidons et liés en ( -1,3), ils font partie de la catégorie des laminarines (**Ruiz, 2005**).

## III.2.3. Les polysaccharides pariétaux

La classification des grandes familles d'algues repose également sur la nature chimique des colloïdes qu'elles produisent à la périphérie de leurs cellules (**Mc Candless, 1978**). La paroi des cellules végétales est parfois considérée par les biologistes comme un organite à part entière. La paroi des algues diffère significativement de celles des autres organismes végétaux par son organisation et sa composition. Elle peut être interprétée comme étant généralement une structure biphasique, composée d'une phase fibrillaire cristalline squelettique et d'une phase matricielle dont les structures de compositions variables selon les espèces, sont parmi les plus complexes connues dans la nature (**Mc Neil *et al.*, 1984 in** ).

Ainsi, malgré leur extrême diversité et complexité tant structurale que morphologique, il est possible de réaliser, sur la base de caractères chimiques, une classification des principales lignées d'algues (Tableau 5).

Tableau 5 : Caractéristiques des principales lignées d’algues (Reviere, 2002)

Embranchement	Types de chlorophylles	Phycobiliprotéines	Polysaccharides de réserve
Bacillariophyta	a, c	-	Chrysolaminarane
Chlorophyta	a, b	-	Amidon intraplastidial
Chrysophyta	a, c	-	Chrysolaminarane
cryptophyta	a, c	PE	Amidon Périplastidial
Cyanophyta	a	PC, PE	Glycogène
Dinophyta	a, c	-	Amidon Cytoplasmique
Euglenophyta	a, b	-	Paramyloncytoplasmique
Pheophyta	a, c	-	Laminarane, mannitol
Rhodophyta	a, d	PC, PE, APC	Amidon floridéen
Xantophyta	a, c	-	Chrysolaminaranes

**PC:** phycocyanine; **PE:** phycoérythrine; **ACP:** allophycocyanines

Une **phycobiliprotéine** distingue des pigments hydrosolubles de certaines algues (cyanophycées, cyanobactéries), comportant une partie protéique et des chromophores, ou encore des bilines, liés de façon covalente à la protéine.

**III.3. Les grands groupes des algues marines**

Les algues peuvent être classées en une dizaine d'embranchements selon des critères basés sur leur composition pigmentaire, leurs polysaccharides de réserve ou leurs caractéristiques structurales (Ruiz, 2015). Un des critères de classification des algues est leur pigmentation, qui permet de définir plusieurs grands groupes :

**III.3.1. Les Chlorophytes (les algues vertes)**

Dans cette classe les chlorophylles a et b dominant dans les chloroplastes donnent une couleur typiquement verte des thalles, cependant, l'exposition prolongée aux fortes intensités lumineuses provoque la synthèse de pigments photo protectants (caroténoïdes), qui confèrent aux thalles des couleurs orangées à jaunâtres.

Dans les eaux tropicales ce groupe d'algues est riche en espèces et en formes alors que dans les eaux tempérées, ce groupe d'algues est peu diversifié. Les algues vertes sont présentes dans tous les systèmes aquatiques depuis les milieux marins jusqu'aux eaux douces et du microscopique au macroscopique.



**Figure 11.** L'Algue verte *Ulva lactuca* source : (Aquaportail.com)

### III.3.2. Les Chromophytes (les algues brunes)

Les Chromophytes, regroupent la classe des Fucophycées qui sont représentés par les algues brunes de cette classe étaient appelées autrefois Phéophycées. Elles sont exclusivement marines. La fucoxanthine un pigment brun très abondant dans cette classe masque les chlorophylles a et c ce qui confère une couleur brune aux thalles. Les Phéophycées ont une grande diversité morphologique couvrant les formes filamenteuses relativement simples aux grandes algues brunes dont l'organisation morphologique complexe évoque les tiges feuillées des végétaux supérieurs.

Les Chromophytes se sont principalement diversifiées dans les mers froides et tempérées où elles forment les grandes forêts sous-marines. Dans les eaux tropicales, elles sont moins nombreuses en espèces, mais représentent les plus grands thalles et forment les populations les plus denses.



**Figure 12.** a : *Cystoseira abaccata* ; b: *Desmarestia ligulata* (Source: <http://www.merlittoral.org>).

### III.3.3. Les Rhodophytes (Les algues rouges)

Les algues rouges sont représentées par les Rhodophytes, la Phycoérythrine (rouge) et Phycocyanine (bleu) qui sont des pigments surnuméraires masquent la chlorophylle et donnent à ces algues une couleur originale. Les proportions relatives entre les différents pigments, conjuguées avec la forme du thalle, donnent à la lumière du jour toutes les couleurs

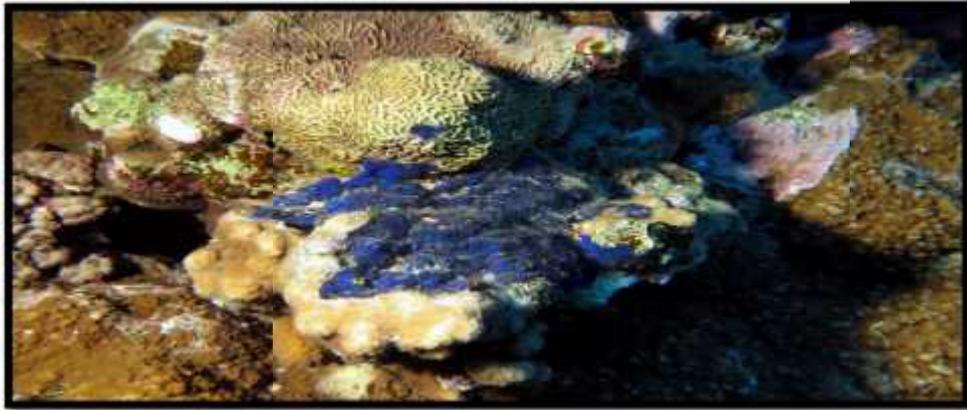
imaginables depuis le brun noirâtre jusqu'au rose très clair en passant par les rouges pourpres et les orangés. De plus, pour une même espèce, la couleur varie en fonction de l'exposition aux rayons lumineux : souvent les individus qui se développent aux forts éclaircissements montrent des couleurs délavées, où dominent les jaunes orangés en raison de la forte concentration en pigments caroténoïdes photo protectants (S.Fellous, 2019).



**Figure13.** L'Algue rouge *Lomentariaa reticulatala* source (SeaWeed.ie)

### III.3.4. Les Cyanobactéries

Les cyanobactéries ou les algues bleues sont constituées des colonies de taille, de forme et de couleur très variables. Comme les algues rouges, elles possèdent des pigments surnuméraires bleus (Phycocyanines) et rouges (Phycoérythrines) qui masquent la chlorophylle a. En dépit de leur nom ancien d'algues bleues, elles sont rarement bleues mais plus souvent rouges, vertes avec des reflets bleutés, violets, bruns, jaunes ou orangés. La plupart d'entre elles ont une consistance gélatineuse voire gluante en raison des mucilages qu'elles sécrètent (Garon Lardiere, 2004).



**Figure 14.** *Peyssonnelia capensis* (algue encroûtant bleu) ([www.moniquesouslesmers.fr](http://www.moniquesouslesmers.fr))

### III.4. Reproduction des algues

Dans de très nombreux cas, la reproduction des algues s'effectue par multiplication végétative. Il s'agit d'une multiplication sexuée qui consiste en la division d'une cellule isolée (cas des algues bleues), soit en une fragmentation de thalle aboutissant à la formation de plusieurs organismes identiques. Elle est souvent réalisée par la formation de cellules spécialisées: les spores. Les algues eucaryotes réalisent en plus une reproduction sexuée au cours de laquelle l'union de deux cellules reproductrices, ou gamètes, produit un œuf, ou zygote. La reproduction des algues se déroule ainsi selon une alternance de phases de reproduction asexuée assurée par les thalles (sporophytes) et de phases de reproduction sexuée, assurée par des thalles producteurs de gamètes (gamétophytes) (**Garon-Lardiere, 2004**).

#### III.4.1 Reproduction asexuée :

Il est le plus fréquent chez l'algue. L'algue se reproduit sans l'intervention d'organes sexuels, ce qui fait que l'individu obtenu a des caractéristiques génétiques identiques à l'individu souche. La reproduction asexuée se fait de trois Façons : par bouturage (par le bris d'une partie d'un thalle), par bourgeonnement, ou par apparition d'un massif de cellules sur le thalle, qui, après séparation de l'individu mère, donnera un nouvel Individu.

## a) Fragmentation :

Le thalle se sépare en deux parties qui redonneront chacune un nouveau thalle Structures spécialisées.

## b) Sporulation :

Des spores peuvent être formées dans les cellules végétatives ordinaires ou dans des appelées sporanges.

## c) Scission binaire :

Division du noyau puis du cytoplasme La forme caractéristique du cœnobe de Scène des musquadricauda provient de deux divisions successives par scission binaire. Les divisions suivantes provoquent la fragmentation de cette forme coloniale. Chez les cyanobactéries (Oscillatoire), des zones plus sensibles aux cassures sont présentes et favorisent ce mode de reproduction asexuée (J.Champenois, 2009).

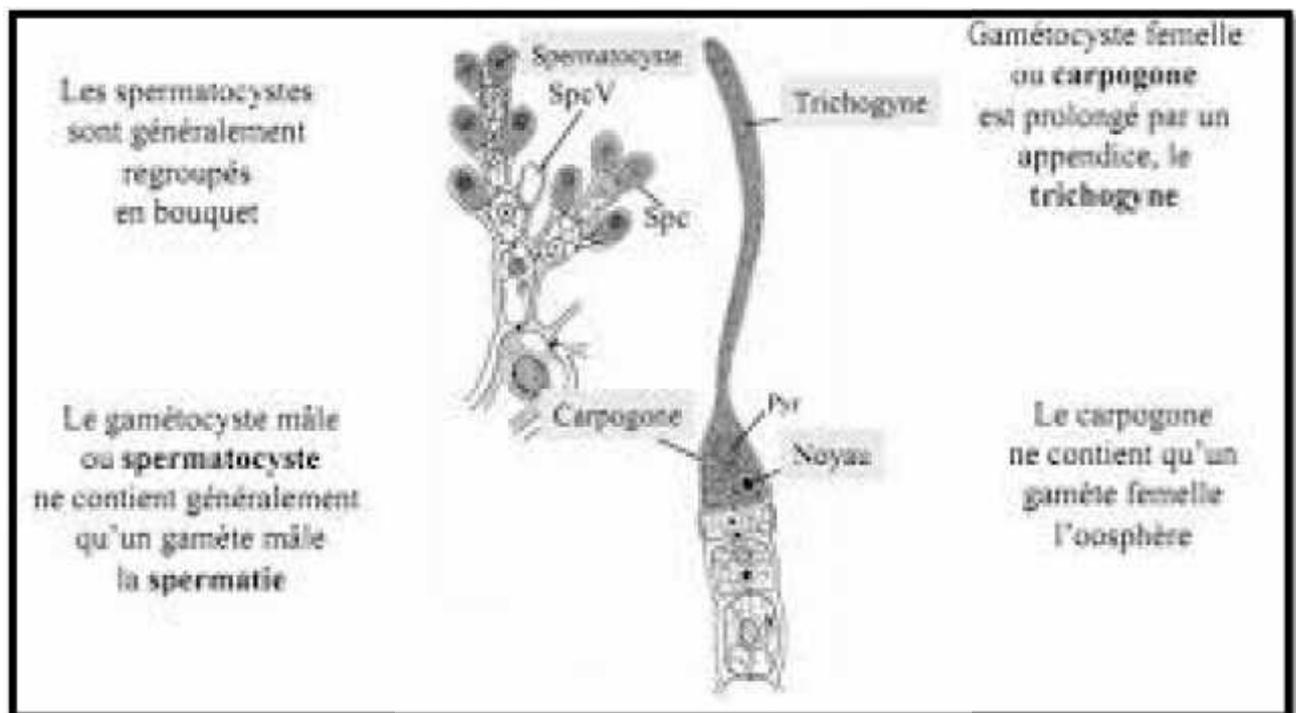


Figure 15. Diversité des organes de reproductions (Simon *et al.*, 2007)

## III.5. Composition des algues marines

Les algues marines ont des propriétés pour adsorber des micropolluants dus à leur concentration en polysaccharides présentes dans leurs parois (fiset *et al.*, 2007 in cayla, 1995). Les algues constituent des sources importantes de fibres (de 33 à 61%) ayant des structures variées et originales, différents des fibres des végétaux terrestres (Lahaye, 1991). Les algues, d'une manière générale, se composent de 80% d'eau. Séchées elles n'en contiennent plus que 10 à 20% et se composent de 80 à 90% d'hydrate de carbone, protéine, minéraux, vitamine et très peu de graisse, soit environ 1 à 2% (cayla, 1995)

### III.5.1. Les Protéines :

Le contenu en protéines est variable (de 4 à 44% environ) selon les espèces, la saison et d'autres facteurs. On parle de variétés riches en protéines telles que certaines *Porphyra*, *Enteromorpha*, *Ulva* et *Spirulina* (Cayla, 1995).

### III.5.2. Les lipides :

La teneur en graisse des algues est très faible. Les acides gras insaturés sont les plus nombreux. Le principal acide gras est l'acide oléique (cayla, 1995).

### III.5.3. Les glucides :

Les principaux sucres dans les algues sont le mannitol dans les *Fucophcées* et le sorbitol dans les *Rhodobiontes*. On trouve le mannitol sous forme de poudre blanche à la surface des espèces exemple chez *Laminaria*. C'est un stimulant hépatique, légèrement laxatif. Le sorbitol, sucre très doux, est utilisé dans les régimes et spécialement pour les diabétiques (Cayla, 1995).

### III.5.4. Minéraux et oligo-éléments en abondance :

Argon, aluminium, chlore, iode, phosphore, plomb...etc.

### III.5.5. Vitamines :

On retrouve les vitamines : B1, B2, B3, B6, C, E, F, K, ainsi la vitamine B12 (dont les algues sont les seules végétaux à le contenir puisque c'est une vitamine d'origine animale) (Cayla, 1995 in Benkhellaf, Blad, 2014)

**III.6. Ecologie :**

Les algues sont susceptibles de peupler les milieux les plus divers de la biosphère, tant marins que continentaux à cause de leur diversité et leurs exigences écologiques. Le rôle des algues est fondamental dans les milieux aquatiques où elles sont les principales responsables de la production primaire de toutes les chaînes alimentaires. Elles peuvent vivre dans des conditions peu compatibles avec la vie, certaines algues vivent sur des glaciers. Cependant, c'est le milieu aquatique qui abrite le plus grand nombre d'espèces. Douce ou salée, froide ou chaude, chaque collection d'eau possède sa flore algale. Dans le milieu marin, on distingue couramment deux grands domaines écologiques: le domaine pélagique et le domaine benthique (F.Nemchi, 2006).

**III.7. Facteurs de répartition des algues**

Les algues sont liées à l'eau et peuvent dès lors s'installer dans tous les types d'habitat suffisamment humides et éclairés. On peut les retrouver en eau douce, en mer, sur sol humide et même sur la neige. Les algues étant photosynthétiques, elles sont dépendantes de la présence de la lumière. Aussi, les algues nécessitent d'être fixées à un substrat, par conséquent, la texture, le degré de cohésion et la nature chimique du substrat ont une importance sur la répartition spatiale des espèces (Schaechter, 2009 in H.Zitouni, 2015).

**III.7.1. Facteurs influençant la répartition des algues**

Les algues, comme tout l'ensemble des organismes marins sont soumises à un ensemble de conditions propre au milieu marin et qui constituent leur environnement (Boudouresque *et al.*, 1992).

**III.7.1.1. Lumière**

Les algues étant des végétaux photosynthétiques, la lumière est indispensable à leur vie. Ce facteur complexe intervient de différentes manières : par sa quantité (intensité lumineuse), par sa qualité (nature des radiations présentes) et par la photopériode (durée relative des périodes d'éclairement et d'obscurité) (Boudouresque *et al.*, 1992).

III.7.1.2. Température

La température moyenne de l'eau et peut-être encore, ses températures minimales et maximales, jouent un rôle certain dans la localisation géographique des algues (Gayral, 1975). Elle exerce une action complexe sur les algues ; s'ajoutant à celle de la lumière, celle-ci influe sur tous les processus métaboliques et reproducteurs. C'est ainsi que les écarts annuels de température et la photopériode sont les facteurs primordiaux du développement de certaines espèces et de leur présence en un lieu donné (Boudouresque *et al.*, 1992).

III.7.1.3. Substrat

La majorité des algues pluricellulaires exigent en effet d'être fixées sur un support pour acquérir un développement normal et accomplir leur cycle de vie (Gayral, 1975 ; Boudouresque *et al.*, 1992). N'ayant pas de système racinaire, elles ne tirent pas leurs éléments nutritifs de leur substrat mais directement du milieu liquide qui les baigne (Boudouresque *et al.*, 1992).

III.7.1.4. Salinité

Les modifications de la salinité peuvent s'effectuer soit dans le sens d'une dilution, soit dans le sens d'une surconcentration en sels. Tout comme la température, la variabilité de la salinité intervient sur tous les processus métaboliques et cette action se manifeste généralement dans le sens d'une perturbation menant à terme à une élimination des espèces (Boudouresque *et al.*, 1992).

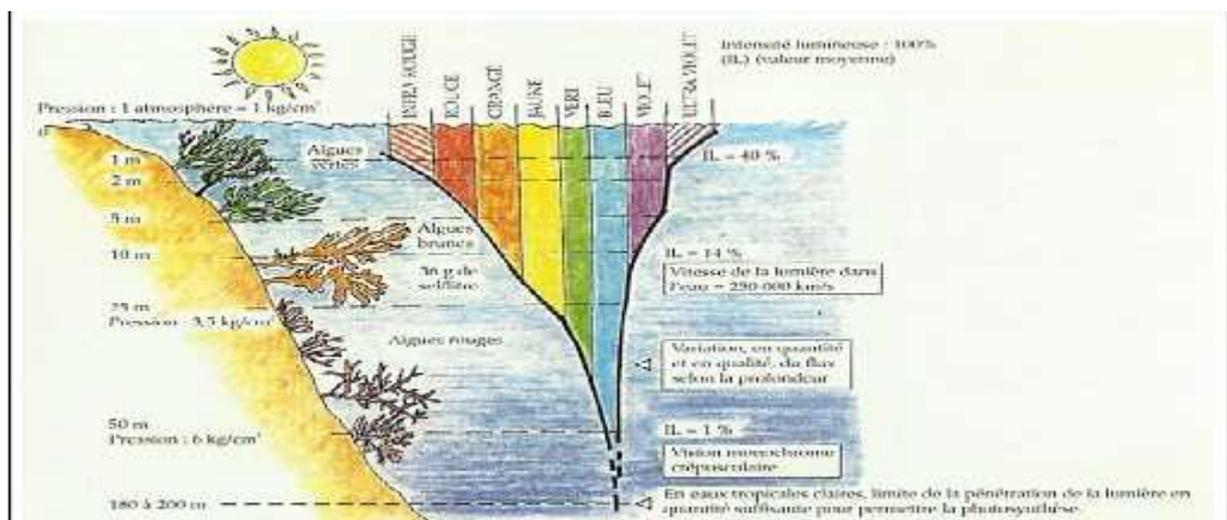


Figure 16. Distribution des algues selon l'intensité lumineuse (Leclerc, 2010)

### III.8. Applications des Algues marines

Il existe plusieurs domaines économiques qui font appel à des algues ou à des phyco colloïdes. Elles présentent actuellement une source nutritionnelle et un produit à valeur montante, surtout en Asie où elles sont utilisées directement comme aliments, ou indirectement surtout par l'industrie de phyco colloïdes (agars et alginates). Elles sont utilisées en agriculture comme engrais et fourrage, dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, dans le textile, et dans bien d'autres domaines (**Chopin, 1997**).

#### III.8.1. En alimentation animale

Sur de longues périodes, les animaux (ovins, bovins et équidés) qui vivaient en zones côtières consommaient des macro-algues brunes, surtout dans les pays où celles-ci étaient rejetées sur le rivage, d'ailleurs l'algue rouge *Palmariapalmata* était appelée « goémon à vache ». Les premiers essais de supplémentations de la ration alimentaire d'animaux d'élevage ont fait apparaître une bonne acceptabilité, une bonne digestibilité et une bonne assimilation des algues.

Aujourd'hui, la disponibilité de macro-algues pour animaux s'est accentuée avec la production de farines. Les macro-algues utilisées en alimentation comme *Ascophylumnodosum* et *Laminariadigitata* fraîchement coupées, sont broyées en fines particules et séchées. Leurs analyses ont montré qu'elles contenaient des quantités importantes de minéraux, oligoéléments et vitamines. Les oligo-éléments qui sont des éléments essentiels requis pour les mammifères à de petites quantités tels que le fer, le zinc, cobalt, chrome, molybdène, nickel, fluor et iode (**Chouikhi, 2013**).

Leurs avantages (**Chouikhi, 2013**):

- Augmentent la teneur en iode des volailles et des œufs.
- Augmentent la production laitière chez les vaches de 6,8% à 13%.
- Les brebis nourries aux macroalgues maintiennent leur poids beaucoup mieux durant la période hivernale et donnent une plus grande production de laine.
- Stimulent le système immunitaire de certains animaux.

-En aquaculture, la nourriture habituellement se compose de déchets de viande et de poissons mélangés avec des additifs secs contenant des nutriments supplémentaires (macroalgues), pour former une masse pâteuse servant à la préparation des granulés.

- L'addition de macroalgues leur permet de ne pas se désagréger ou de se dissoudre.

### III.8.2. En alimentation humaine

Les algues sont consommées en Asie depuis l'aube de l'humanité. En Occident, cette consommation directe d'algues est plus marginale et plus récente. Elles ont été récemment approuvées pour une consommation humaine (comme légumes et condiments), ouvrant ainsi de nouvelles opportunités pour l'industrie agro-alimentaire (**Mabeau et Fleurence, 1993**). Ces macroalgues contiennent des protéines, lipides, vitamines et minéraux et constituent donc une source d'aliment précieuse (**Sanchez-Machado et al.,2004; Noziah and Ching, 2000; Wong and Cheung, 2000 in H.Zitouni, 2015**). Environ 75% de la production d'algues produites mondialement (8 millions de tonnes d'algues fraîches) est destinée à l'alimentation humaine directe. Aujourd'hui, 14 macroalgues et microalgues alimentaires sont autorisées à la vente dans certains pays.

**Tableau 6.** Algues autorisées pour l'alimentation humaine (**Burtin, 2003**)

Type	Nom
Algues brunes	<i>Ascophyllumnodosum</i> <i>Fucus vesiculosus</i> <i>Himanthaliaelogata</i> <i>Undariapinnatifida</i>
Algues rouges	<i>Porphyra umbilicalis</i> <i>Palmariapalmata</i> <i>Cracilariaverrucosa</i> <i>Chondruscrispus</i>
Algues vertes	<i>Ulvaspp.</i> <i>Enteromorphaspp.</i>
Microalgues	<i>Spirulinasp</i> <i>Odontellaaurita</i>

### III.8.3. Dans l'industrie alimentaire

L'algue en alimentation fait cependant partie du quotidien de l'homme, mais de façon discrète, utilisée pour ses propriétés technologiques et ceci depuis le début des années soixante. Agar, Alginate et carraghénanes sont ainsi devenus des ingrédients incontournables de l'industrie agroalimentaire (**Marfaing, 2004**). Les algues rouges sont la source d'agar et de l'agarose. Les genres *Gelidium*, *Gracilaria*, *Acanthoptelis* et *Pterocladia* sont les principaux producteurs de ces matériaux (**Chouikhi, 2013**). Le mucilage extrait à chaud de ces algues donne après purification, déshydratation et broyage la poudre d'agar-agar utilisée essentiellement pour gélifier un grand nombre de produits alimentaires mais aussi les milieux de culture pour les microorganismes ou les cultures in vitro (**Choikhi, 2013**).

### III.8.4. En agriculture

Depuis longtemps les populations littorales fertilisaient leurs terres à l'aide de macroalgues surtout avec les grandes algues brunes qui sont recueillies généralement au niveau des plages, puis lavées et coupées.

Les effets des macroalgues comme fertilisants diffèrent selon l'algue utilisée. En général, ce n'est pas dû seulement aux composants chimiques de l'algue et à la valeur nutritionnelle de l'algue, mais aussi aux propriétés physiques des polysaccharides de l'algue lesquels aident à améliorer la structure du sol (**Kim, 1970**).

L'emploi des fertilisants naturels devrait permettre une diminution de la quantité d'engrais chimiques et des traitements phytosanitaires classiques polluant le sol ou/et la récolte (**Pérez, 1997**).

### III.8.5. Dans le domaine pharmaceutique et médical

Plusieurs composés chimiques isolés des macroalgues sont biologiquement actifs dont certains possèdent une activité pharmacologique efficace (**Rorrer and Cheney, 2004**). Une étude sur l'isolement et la détermination de la structure chimique de nouveaux métabolites secondaires pouvant présenter des activités biologiques à potentialités

pharmacologiques a été réalisée à partir de deux algues méditerranéennes *Cystoseira crinita* (Phéophycée) et *Lyngbya majuscula* (Cyanophycée) (**Praud, 1994**). Aujourd'hui, environ 4000 nouveaux métabolites ont été isolés à partir de divers organismes marins et jusque dans les années 1990, ce sont les algues qui ont le plus intéressé les chercheurs (**Praud, 1994**).

### III.8.6. Cosmétologie

L'utilisation d'algues et des extraits d'algues, dans les cosmétiques est apparue surtout dans les pays développés, depuis le dernier quart du XXe siècle. Les extraits d'algues sont régulièrement utilisés dans des crèmes cosmétologiques (**Spolaore, 2006**)

Pour des raisons de formulation, l'utilisation des poudres d'extraits d'algues est plus fréquente que l'utilisation des végétaux entiers. Certaines molécules d'origine algale sont même utilisées en tant qu'excipient dans l'élaboration des produits dermatologiques (alginates). De nombreuses recherches tendent à valoriser l'utilisation des algues, notamment à la vue des enjeux économique considérables liées aux produits cosmétologiques d'appellation biologique (**Dabouineau, 2004**). La fabrication de microbilles d'alginate, capables d'encapsuler des principes actifs et des colorants cosmétiques est un exemple flagrant du potentiel éco sociétal des substances polymériques d'origine algale.

### III.8.7. Dans la biotechnologie

Le processus biotechnologique des macroalgues marines à trois éléments: La cellule et le développement de culture cellulaire, la conception de photo bioréacteur, et l'identification des stratégies pour obtenir la biosynthèse de métabolites secondaires (synthèse biomimétique) (**Rorrer and Cheney, 2004**). L'ingénierie biotechnologique (biomoléculaire) des macroalgues marines pour la production de ces composés est un domaine nouveau émergent de la biotechnologie marine. Les Rhodophycées contiennent une protéine particulière appelée phycoérythrine (PE) qui est déjà utilisée dans les applications biotechnologiques comme colorant ou teinture dans des réactions d'immunofluorescence (**Fleurence, 1999**).

### III.8.8. Dans le traitement des eaux usées

La technique dite de lagunage représente une alternative économique et efficace à des systèmes de traitement (les rejets des villes, de l'industrie, des fermes aquacoles, des

entreprises agricoles). La capacité des algues à absorber les nutriments issus d'élevages piscicoles a été démontrée à partir de cultures d'algues en bassin (**Cohen et Nori, 1991**).

L'intérêt de l'utilisation des macroalgues pour le traitement des eaux usées en eau salée a été démontré dès la fin des années 70 dans des mélanges d'eau usée et d'eau de mer (**Guist et Humm, 1976**). De plus, la biomasse algale formée est potentiellement valorisable, notamment pour l'alimentation des poissons. Toutefois, les milieux riches en azote comme les effluents des fermes piscicoles, où les macroalgues sont utilisées comme biofiltres, peuvent augmenter leur teneur en protéines (**Lahaye et al., 1991 in H.Zitouni, 2015**).

### III.8.9. L'utilisation des algues en tant que bioindicateurs

Les caractéristiques de l'écologie des macroalgues permettent de les utiliser en tant que bioindicateurs de la qualité du milieu environnant. En effet, les macroalgues, organismes sessiles dont la capacité de bioaccumulation de différents composants chimiques a été démontrée (**Melville et Pulkownik, 2007**), assimilent certains composants de la colonne d'eau comme les nutriments ou les métaux lourds. La composition chimique des tissus des macroalgues peut ainsi potentiellement fournir des informations sur les sources de pollution et leurs niveaux. Certaines espèces de macroalgues, telles que *Cladophora glomerata* ou *Ulvarigida*, et *Ulva lactuca* présentent de fortes capacités de bioaccumulation des métaux lourds (plomb, cadmium, nickel,...) et peuvent ainsi être utilisées en tant que biointégrateurs pour la teneur en métaux lourds du milieu aquatique (**Boubonari et al., 2008**) ou pour piéger les métaux lourds lors des étapes de traitement tertiaire des eaux usées (**Chmielewska et Medved, 2001 in F.Lakhdar, 2018**).

En se basant sur la théorie de la synthèse d'une hydroxyapatite et d'un charbon actif au laboratoire nous avons choisie de valoriser dans notre étude une espèce marine chargé de minéraux qui est le  $\text{CaCO}_3$  et de protéine. Cette espèce est l'Algue rouge *Corallina elongata*.

## Partie IV. Identification de l'algue rouge collectée (*Corallina elongata*)

### IV.1. Origine des Rhodophycées (Algues rouges) :

L'origine de ce groupe a été une source de controverse. Il existe des arguments en faveur d'une origine très ancienne parmi les eucaryotes et d'un ancêtre commun avec les algues vertes. Les comparaisons moléculaires des chloroplastes des algues rouges et vertes confirment une origine symbiotique commune.

La comparaison de l'ADN nucléaire codant la grande sous unité-unité de l'ARN polymérase II de deux algues rouges, d'une algue verte et d'un autre protiste confirme que les rhodophytes sont apparues avant la lignée évolutive conduisant aux plantes, aux animaux et aux champignons (Mason *et al.*, 2001).

### IV.2. Ecologie :

#### IV.2.1. Répartition et habitat :

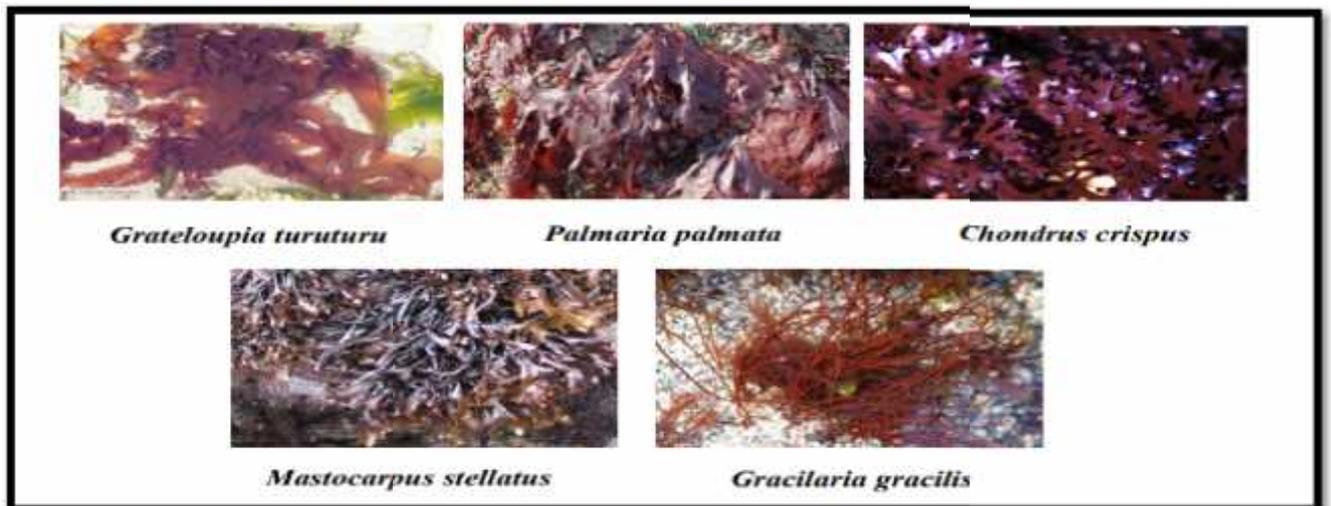
Comme toutes les algues (sauf les Cyanophycées), les algues rouges connues sous le nom de Rhodophycées ou Rhodobiontes sont des thallophytes eucaryotes (Ramdani&Elkhiati, 1998), et forment un groupe très diversifié. On connaît de 4000 à 6000 espèces réparties dans environ 680 genres, avec plus de 564 espèces qui se trouvent sur les bords de mer à travers le monde (Raven *et al.*, 2003). Les Rhodophycées sont des algues calcifiées qui poussent dans les zones basses et moyennes littorales, sur les côtes rocheuses.

80% des algues rouges sont des algues marines macroscopiques avec une structure complexe, sauf pour les 3 genres de Porphyridiales unicellulaires (Porphyridium, Rhodella, Rhodosorus) qui sont planctoniques (Chrétiennot-Dinet, 1990).

Les rhodophycées sont extrêmement abondantes dans les eaux tropicales et chaudes (Raven *et al.*, 2003).

Dans les eaux tropicales, elles sont toujours de petites tailles, spécialement les algues qui sont épiphytées, par contre dans les eaux tempérées, elles se trouvent plus abondantes (Dawson, 1974; Chapman et Roberts, 1997).

Les rhodophycées d'eau douce sont peu nombreuses et se trouvent dans les eaux courantes et peu minéralisées. Elles sont généralement fixées sur les rochers, elles peuvent être épiphytes endophytes (*Schmitziellaendophloe*) ou parasites d'autres algues (*Polysiphonialanosa*) (**Littler *et al.*, 1985**), mais il existe aussi quelques formes flottantes (**Raven, 2003**). Grâce à leurs pigments surnuméraires (phycoérythrine en particulier) qui leur permettent d'absorber dans le vert (entre 500 et 565 nm), elles peuvent survivre jusqu'à 250 m de profondeur (**Littler, 1985**).



**Figure 17.** Les algues rouges : *Grateloupiaturuturu*(**Garnier 2017**) ; *Palmariapalmata* ; *Chondruscrispus* ; *Mastocarpusstellatus* ; *Gracilaria gracilis* (**Guiry 2016**).

#### IV.2.2. Répartition géographique en méditerranée :

Les Rhodophycées sont des espèces originaires de l'Atlantique boréal (**Riadi, 1998**). Elles sont observées le long des côtes atlantiques européennes, depuis la Grande Bretagne, la France, l'Espagne, le Portugal, le détroit de Gibraltar jusqu'au Maroc ainsi qu'aux Açores, aux îles Canaries et aux îles de Cap-Vert. Quant à la mer méditerranéenne, elles sont signalées au Maroc, en Corse, en Italie et en Algérie (**Gayal, 1958 ; Grimes *et al.*, 2003**).

#### IV.3. Classification

Isolées des autres groupes d'algues car ne possédant pas de cellules flagellées, les Rhodophycées ou algues rouges forment un embranchement bien défini par un ensemble de caractères communs. En effet, les phycologues, sur des bases de phylogénie moléculaire,

entre autres critères, s'accordent à considérer les algues rouges comme monophylétiques. Ainsi, les Rhodophycées se répartissent en deux classes, celle des Floridophycideae comprenant 10 ordres et 23 familles, et celle des Bangiophycideae subdivisée en 3 ordres et 6 familles (G.Ruiz, 2005) (Tableau7).

**Tableau 7.** Classification de la division des Rhodophyta, d'après (Van Den Hoeket *al.*, 1996.32)

Classe des Bangiophycideae	Classe des Floridophycideae	
Ordre Porphyridiales	Ordre Batrachospermales	Corallinales
<i>Famille</i> Porphyridiaceae	<i>Famille</i> Batrachospermaceae	Coralineaceae
Goniotrichaceae	Palmariales	Gigartinales
Compsopogonales	Palmariaceae	Solieriaceae
Compsopogonaceae	Nemadiales	Gigartinaceae
Erythropeptidaceae	Acrochaetiaceae	Phyllophoraceae
Boldiaceae	Nemaliaceae	Gracilareaceae
Bangiales	Helminthocladiaceae	Rhodymeniales
Bangiaceae	Chaetangiaceae	Champiaceae
	Gelidiales	Ceramiales
	Bonnemaisoniales	Ceramiaceae
	Bonnemaisoniaceae	Dasyaceae
	Cryptonemiales	Delesseriaceae
	Dumontiaceae	Rhodomelaceae
	Glosiphoniaceae	
	Cryptonemiaceae	
	Kallymeniaceae	
	Choreocolaceae	

#### IV.4. Aspect morphologique :

Les algues rouges possèdent diverses morphologies (Cullen., 2009), y compris leurs couleurs, Peu d'espèces dépassent 15 cm. Il existe des groupes qui incluent des formes unicellulaires et d'autres sont filamenteuses (Williams et Knapp., 2010). On trouve des axes épais ou fins, ronds ou aplatis, dichotomiques ou plumeux, mous, souples ou rigides, et même parfois articulés, des tubes creux, des croûtes épaisses ou fines, des frondes irrégulières plus ou moins découpées et parfois mucilagineuses, ou encore, des thalles à allure de «feuille avec limbe, nervures et pétiole» (Manneville et Grenoble., 2010).

L'unité de base des algues rouges est un filament (axe) plus ou moins dressé et plus ou moins ramifié. C'est une structure uniaxiale. Celle-ci se complique, lorsque plusieurs

filaments se placent en parallèle, en une structure pluriaxiale où l'on peut voir des fibres de soutien (rhizines chez *Gelidium*) (Perez, 1997).

#### IV.5. Les caractéristiques

Le plaste des algues rouges est délimité par deux membranes et contient de la chlorophylle a, la phycocyanine et la phycoérythrine. Ces pigments photosynthétiques sont organisés dans le phycobilisome qui se situe sur la surface de la membrane des thylakoïdes non empilés (Yoon *et al.*, 2010). Comme un produit de stockage, les algues rouges ne produisent pas de l'amidon proprement dit, mais un glucide de plus faible poids moléculaire, analogue au glycogène, appelé « amidon floridéen » (Ozenda, 1990). Cette lignée est dépourvue de flagelles, de centrioles, et de la chlorophylle b et c (Yoon *et al.*, 2006).

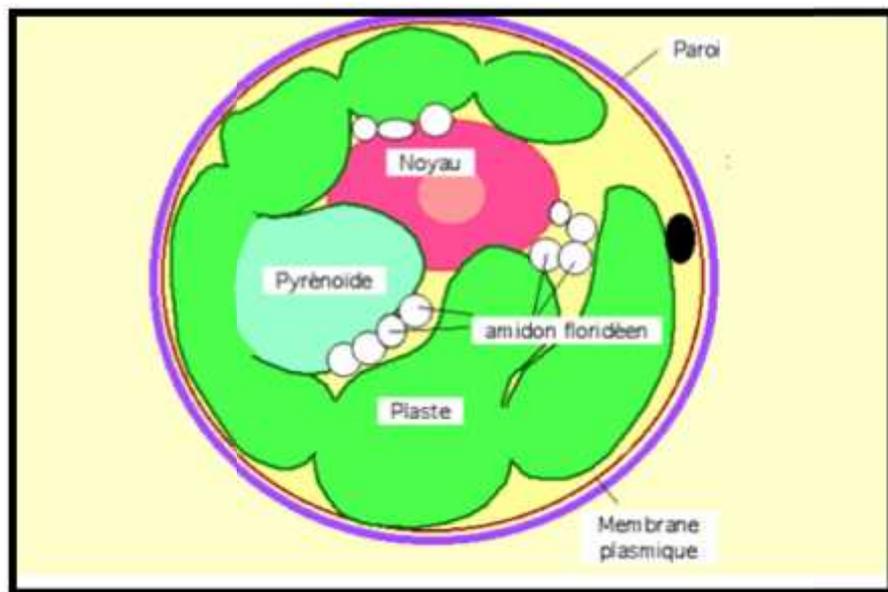


Figure 18. Le chloroplaste d'une algue rouge (Rhodophycées) ([www.snv.jussieu.fr](http://www.snv.jussieu.fr))

#### IV.6. Cycle de reproduction

Les rhodophycées sont considérées comme les plus compliquées concernant leur cycle de vie et de reproduction. Un cas particulier chez ces algues elles possèdent des cellules de reproduction (spores) non flagellées.

Le cycle trigénique impliquant les trois générations multicellulaires est propre aux algues rouges et qui est résumé en trois phases :

- 1) Phase sexuelle : qui se compose par des mâles et femelles gamétophytes.

2) Phase asexuelle : les carposporophytes qui s'attachent aux femelles pour produire des carpospores.

3) Une autre phase asexuelle : les tétrasporophytes produisent des tétraspores

Le carposporophyte des algues rouges est considéré comme un moyen supplémentaire permettant de multiplier les combinaisons génétiques produites par la reproduction sexuée lorsque les taux de fécondation sont faibles. La capacité de produire de nombreux carposporophytes, le grand nombre de carpospores qui en proviennent et le nombre potentiellement énorme de tétraspores issues toutes d'un même zygote, ont permis aux algues rouges de surmonter le handicap imposé par l'absence de flagelles. Chez la plupart des algues rouges, le gamétophyte et le tétrasporophyte se ressemblent : on dit qu'ils sont isomorphes, comme chez les Polysiphonia, mais il existe également des structures hétéromorphes (Simon *et al.*, 2007).

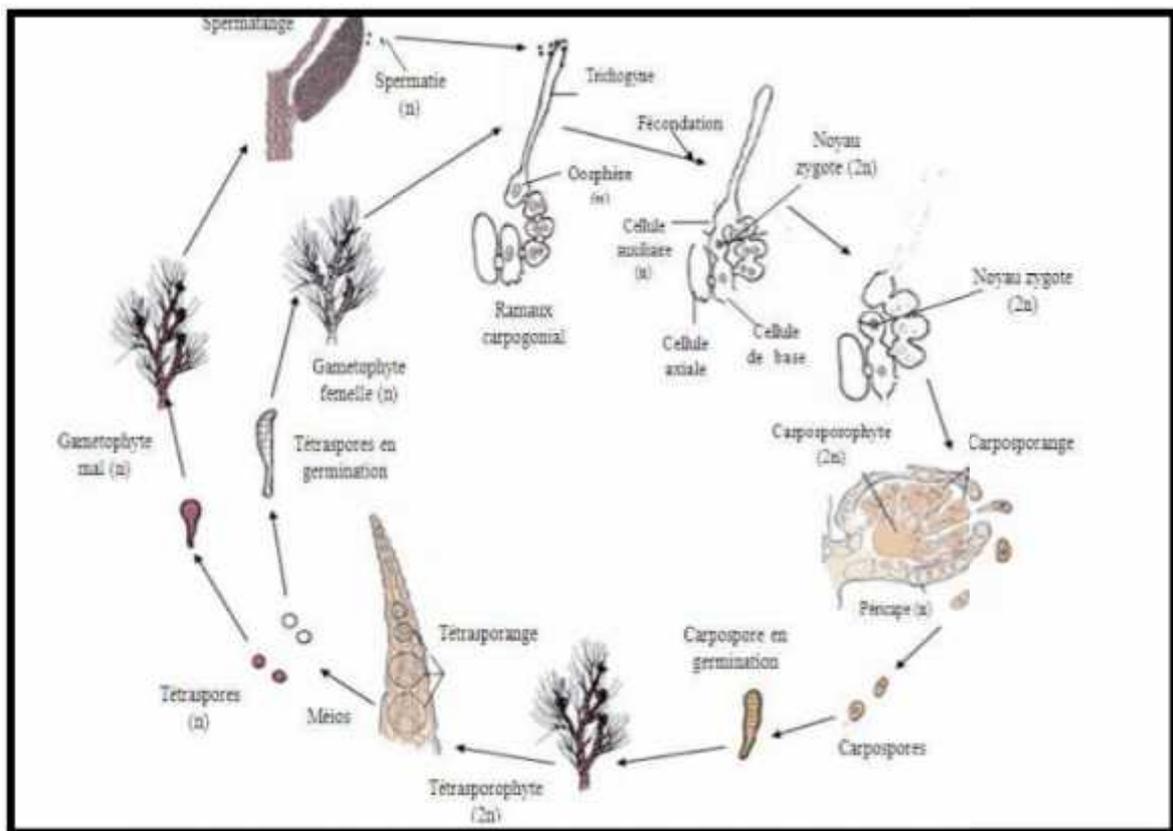
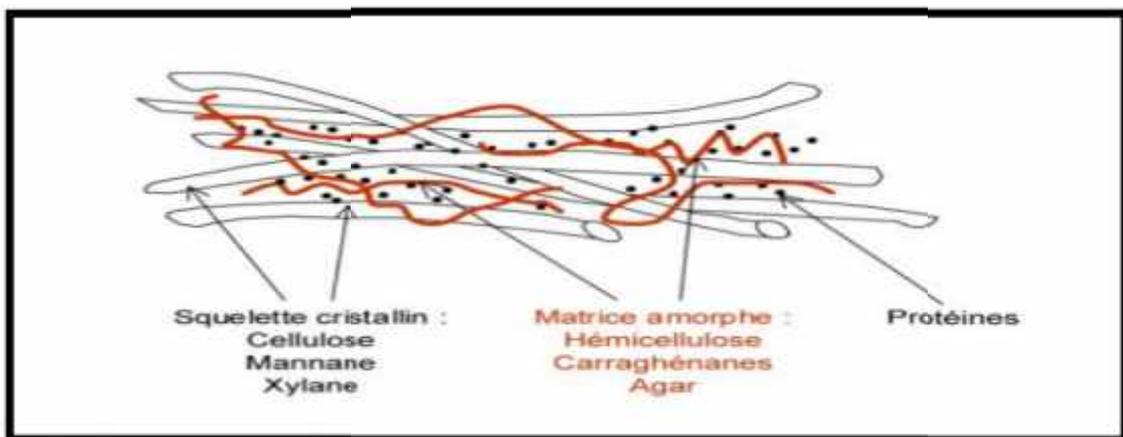


Figure 19. Cycle de reproduction des rhodophycées (classe des Floridophyceae) (Raven, 2003).

#### IV.7. Caractéristiques biochimiques des macroalgues rouges

La teneur en eau des algues rouges est très importante, jusqu'à 90 % (comme les fruits et les légumes). Leur composition moyenne révèle des teneurs en protéines variables, allant jusqu'à 47 % de leur poids sec selon les espèces considérées et la période de récolte (Fleurence 2004). Leur teneur en glucides (digestibles ou non) est importante, jusqu'à 70 % du poids sec dans le cas de *Kappaphycus* (Mabeau et Fleurence 1993). Leur teneur en lipides est faible (généralement de 1 à 3 % du poids sec) avec une haute concentration de certains acides gras polyinsaturés à longue chaîne comme les acides gras oméga-3 et oméga-6, ce qui en fait des aliments peu caloriques et essentiels dans l'alimentation humaine (MacArtain et al. 2007 ; Bocanegra et al. 2009 ; Gómez-Ordóñez et al. 2010). Les Rhodophytes contiennent également des vitamines B1, B2, B12 et E et peuvent donc être une source importante de vitamines (Morgan et al. 1980 ; Mabeau et Fleurence 1993) et de minéraux comme le potassium, le calcium, le magnésium, le zinc ... (de 7,7 à 32,3 % de leur poids sec) (Ito et Hori 1989 ; Krishnaiah et al. 2008 in H.Nguyen, 2017).

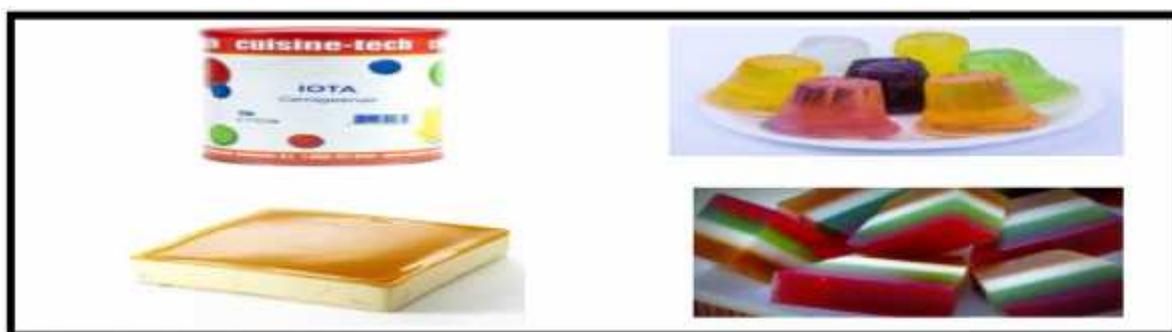


**Figure 20.** Représentation schématique de la paroi des macroalgues rouges (Jouanneau, 2015).

#### IV.8. Valorisation des Rhodophytes

Les algues marines constituent une ressource biologique importante et exploitée. Selon les statistiques de la FAO, plus de 20 millions de tonnes d'algues fraîches ont été

produites par l'aquaculture dans le monde en 2010 (soit 96 % de la production totale) avec 75 % de cette biomasse à visée alimentaire (**Pereira et Neto 2014**). Vingt pourcent de l'exploitation générée annuellement proviennent des produits alimentaires destinés à la consommation humaine (Figure 4). La partie restante est extraite, pour une large part, pour obtenir des substances comme les hydrocolloïdes (agars, carraghénanes) issus des macroalgues rouges, le reste provenant d'utilisations diverses et plus limitées : engrais, farines servant d'additifs dans l'alimentation animale, cosmétiques, agents antiviraux, colorants (**McHugh 2003**).



**Figure 21.** Exemples de produits alimentaires à base d'algues rouges (Google images)

**Tableau 8.** Principaux nutrimentés présents dans les algues rouges couramment utilisés dans le monde pour la consommation humaine (**Jaspars et Folmer 2013**).

Nom officiel	Nom commun	Principales applications
<i>Eucheuma deniculatum</i>	Spinosum	Riche en carraghénanes; lectines
<i>Palmacia palmata</i>	Dulse	Riche en floridoside (25 % MS), riche en protéines
<i>Kappaphycus abvarezii</i> ( <i>eucheuma cottonii</i> )	Cottonii	Riche en carraghénanes (kappa) (22% MS)
<i>Gigartina</i> sp		Riche en carraghénanes (kappa)
<i>Gracilaria</i> sp	Ogo, ogonori (Japon), Sea moss	Riche en agar (25 % MS) ; phycobiliprotéines ; lectines
<i>Gelidium</i> sp	Limu lo-loa (Hawaii), Haitengusa (Chine)	Riche en agar (30 % MS)
<i>Chondrus crispus</i>	Irish moss	Riche en carraghénanes (kappa et lambda) (50 % MS), floridoside (10 % MS) et taurine (5 % MS) ; bêta-carotène ; complexe de vitamine B
<i>Mastocarpus stellatus</i>	Carrageen moss	Carraghénanes (kappa, iota et lambda) (Craigie 1990)
<i>Porphyra</i> sp	Nori (Japon), Kim (Corée), lave, slawk	Riche en protéines (jusqu'à 50 % MS), en porphyrane (jusqu'à 45 % MS), en floridoside (jusqu'à 40 % MS) et en chlorophylle, en bêta-carotène ; vitamine A, complexe B, C, E, potassium, magnésium, fer...

NB : MS = Matière Sèche

#### IV.9. *Corallina elongata*

##### IV.9.1. Caractéristique écologique des Corallinacées

Parmi les Rhodophycées, les Corallinacées sont un groupe d'algues rouges calcaires représentant la majorité des espèces algales calcifiantes actuelles. Apparues au début du Crétacé, elles se sont ensuite progressivement développées jusqu'à atteindre un pic de diversité au cours du miocène. Elles sont considérées comme un élément clé des cycles du carbone et des carbonates depuis le Cénozoïque (**Basso, 2012**).

Les *Corallinacées* présentent une hétérogénéité morfo-fonctionnelle sans valeur taxonomique (**Cabioch, 1988**) caractérisée par deux groupes : les *Corallinacées* géniculées et non-géniculées. Les algues géniculées sont des algues articulées, branchues, dont les thalles sont composés de segments flexibles non calcifiés alternant avec des articles calcifiés complètement rigides. Les algues non géniculées sont des algues non articulées au thalle complètement rigide. Elles peuvent se développer sur des substrats durs comme algues calcaires encroûtées (ACE) ou exister sous forme libre sans substrat d'attache, ce sont les rhodolithes. Alors que les géniculées se disloquent en particules fines après leur mort et sont quasiment indétectables dans les archives géologiques, les corallines non géniculées s'intègrent presque dans leur intégralité sous forme de fossiles dans les couches géologiques.

La très large répartition des Corallinacées ainsi que leur fonctionnement très homogène suggèrent un mode de vie très stable à travers les ères géologiques (**Giraud & Cabioch 1979**) c'est-à-dire de faibles variations dans le type de milieu colonisé et le fonctionnement physiologique.

Les Corallinacées sont très abondantes et diversifiées dans tous les océans. Aucun autre groupe de macroalgues n'occupe une gamme d'habitats aussi variée (**Steneck, 1986**). Présentes des pôles jusqu'aux zones tropicales, elles se développent à toutes les profondeurs de la couche photique. Ce sont d'ailleurs souvent les dernières algues pluricellulaires rencontrées en profondeur (**Giraud & Cabioch, 1979 ; Steneck, 1986**).

Elles atteignent jusqu'à une centaine de mètres de profondeur dans les eaux très claires des milieux tropicaux avec un maximum relevé à 268 mètres (**Littler et al, 1985**). Les Corallinacées ont des rôles biologiques et écologiques majeurs dans les milieux qu'elles colonisent (**Nelson, 2009**). Elles sont considérées comme espèces ingénieures de certains

écosystèmes (coralligène, bancs de maërl) et comme des producteurs majeurs de  $\text{CaCo}_3$ , en particulier dans les zones polaires et tempérées (Nelson, 2009; Basso, 2012 in F. Benmhidi, 2017).

#### IV.9.2. Présentation de l'espèce étudiée

##### IV.9.2.1. Description :

La Coralline est une algue calcifiée. Le thalle est dressé à ramification régulièrement penné. Il est composé d'articles (ou segments) calcifiés et d'articulations flexibles non calcifiées. Les segments sont en forme de losanges plus longs que larges. La partie supérieure du losange est élargie. Le thalle est fixé par une croûte basale. Les extrémités en croissance apparaissent plus claires.

Chez cette espèce la couleur est le plus souvent gris violacé, la croûte basale peut atteindre 15 cm de largeur et les touffes de frondes qui en partent sont souples et ramifiées. Celles-ci peuvent atteindre 20 cm de longueur. Les ramifications sont souvent denses et parfois irrégulières. Les branches latérales sont accolées ou sont séparées par un espace peu visible.

Les articles sur les axes principaux sont tous comprimés et mesurent de 0,5 à 1 mm de longueur et de 0,4 à 0,8 mm de largeur (Lamare *et al.*, 2017).

Elle ressemble fortement à *Corallina officinalis* Linnaeus et à *Corallinacaespitosa* (R.H. Walker, J. Brodie & L.M. Irvine).

En 2013, l'espèce *Corallina elongata* (J. Ellis & Solander, 1786) a été renommée *Ellisolandia elongata* (K.R. Hind & G.W. Saunders, 2013) suite à des analyses génétiques.



**Figure 22.** D'*Ellisolandiaelongata* avec des ramifications denses dans une flaque d'eau (Ellis &Solander, 2013)



**Figure 23.** Détail d'*Ellisolandiaelongata* avec ses axes comprimés latéralement (Ellis &Solander, 2013)

Cette algue rouge a un cycle trigénétique ou se succèdent trois générations. En effet, sa phase diploïde se déroule en deux périodes distinctes. Aucune différence morphologique ne semble exister entre le sporophyte et le gamétophyte. Les organes reproducteurs se développent dans des cavités closes appelées conceptacles, de formes piriformes ou arrondis, mais toujours terminaux (Fischer *et al.*, 1987).

## IV.9.2.2. Position systématique

Sur le plan systématique, *Corallina elongata* occupe la position suivante (**J. Ellis et Solander, 1786**).

Embranchement: Rhodophytes

Classe: Rhodophycées.

Sous-classe: Floridéophycées

Ordre: Corallinales

Famille: Corallinacées

Genre: *Corallina*

Espèce: *elongata*

## IV.9.3.Écologie :

Elle s'observe depuis les cuvettes du médiolittoral supérieur jusqu'à - 5 mètres de profondeur. Elle est plus abondante dans les milieux battus (**Cabioc'h et al., 1992**).

## IV.9.4.Distribution :

En Atlantique du nord-est, des îles britanniques à la Mauritanie, ainsi qu'en Méditerranée et en Mer Noire (**Cabioc'h et al., 1992**).

## IV.9.5. Intérêts :

Les corallines présentent une activité anti-inflammatoire.

La coralline est une des algues récoltées traditionnellement sous le nom de « mousse de Corse » pour ses propriétés vermifuges. L'activité vermifuge a été décrite chez *Corallina officinalis* (fraction active acide kanaïque). Cette même espèce est utilisée comme biomatériau pour la chirurgie osseuse (hydroxy-apatite). Elle est également utilisée pour ses propriétés anticoagulantes, hypocholestérolémiantes et hypoglycémiantes (**Lamare et al., 2017**).

## II.1.Choix du site

### II.1.1. Le littoral de Mostaganem

Mostaganem est une ville portuaire de la Méditerranée, située à l'ouest de sa Wilaya, à 363 Km à l'ouest d'Alger, à 89 Km à l'est Oran, à 48 Km d'Arzew et à 81 Km au Nord de Mascara. (ONS ,2008).

Mostaganem est située à 104 mètre d'altitude sur le rebord d'un plateau côtier. La ville contemple à l'ouest la large baie d'Arzew que termine le djebel Orousse. Le climat de Mostaganem se caractérise quasi quotidiennement par des brises de mer et de terre.

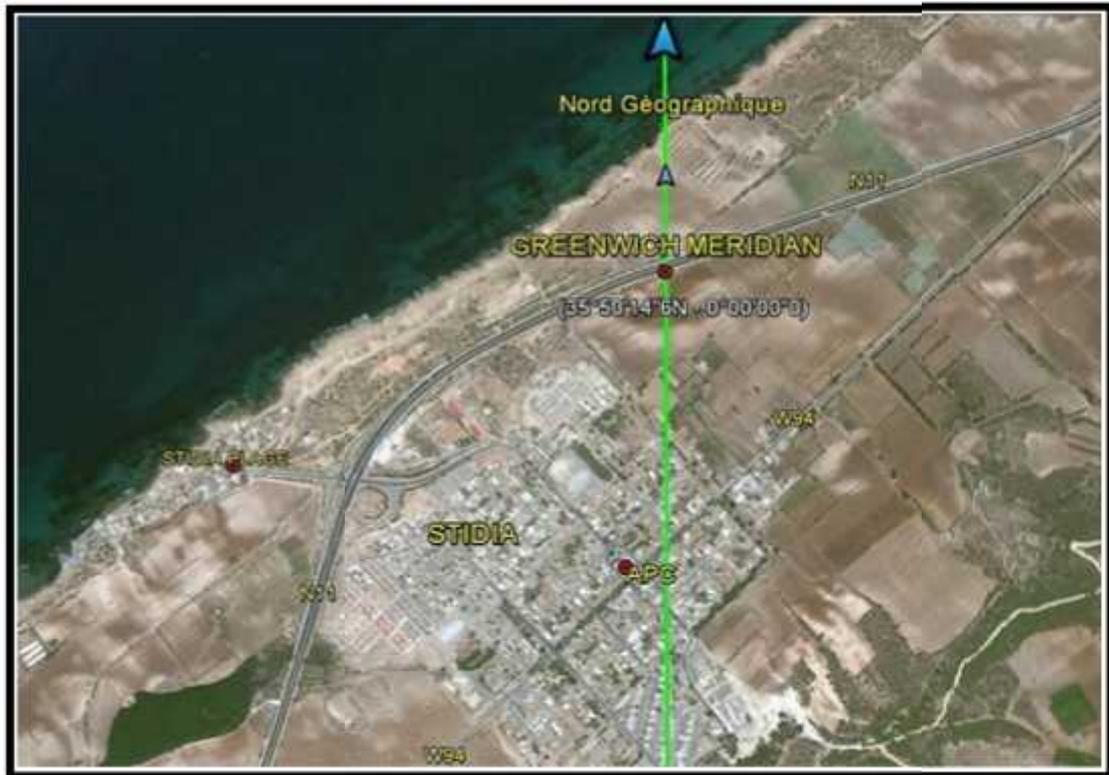


**Figure 24.** Situation géographique de la Wilaya de Mostaganem dans la Mer Méditerranée montrant le Site Etudié (**Google Earth**).

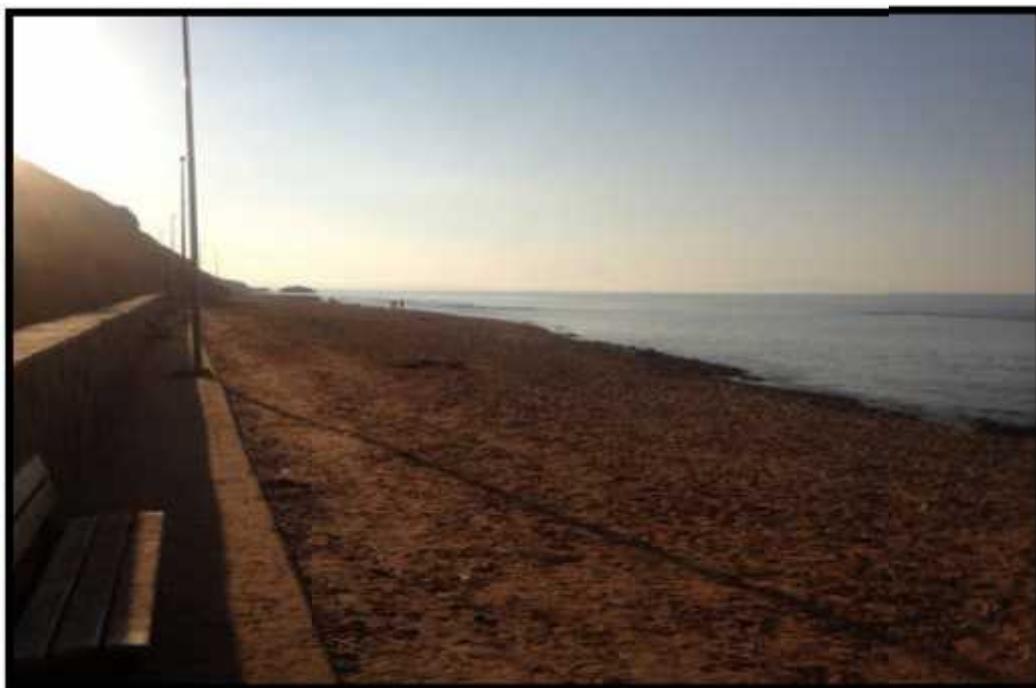
### II.1.2. Plage de Stidia

À une distance d'environ 20 km à l'ouest de la ville de Mostaganem et 5 kilomètres à l'ouest de la plage mitoyenne du Ouréah, se situe la plage de Stidia, avec un fond marin rocheux, la plage mesure 600 mètres de long. Ce site se caractérise par une structure montagneuse ouverte vers le nord-ouest (Coordonnées : 35° 49' N / 0° 01' O).

Le site de Stidia est un abri naturel de pêche, positionné entre deux grands ports, ceux de Mostaganem et d'Arzew, il peut accueillir jusqu'à 2 000 baigneurs. Elle est aussi un coin idéal pour la pêche et la plongées ous-marine et c'est les raisons pour lesquelles on a opté pour ce site.



**Figure 25.** Situation géographique de la plage de stidia dans la Mer Méditerranée montrant le Site Etudié (Google Earth).



**Figure 26.** Plage de Stidia <https://fr.jimdo.com>

## II.2. Collecte des échantillons et conservation

L'algue rouge *Corallina elongata* a été collectée au niveau de la plage de Stidia durant le printemps (février\_mars 2020).

Elle a été d'abord lavée à l'eau de mer, puis transportée directement au laboratoire dans des sacs en plastique. Une fois au laboratoire, l'algue rouge a été triée manuellement afin d'éliminer toute source de contamination (épiphytes, larves, crustacées, sable.....) puis lavée à l'eau distillée.

### II.2.1. Identification de l'espèce

L'espèce a été identifiée grâce à la clé de détermination de (Fischer, Schneider et Bauchot., 1987) et au programme numérique algaebase.

Nous avons pris en considération la couleur, la longueur de thalle et des parties aériennes ainsi que le mode de fixation pour cette identification.

### II.2.2. Matériel végétal

Le matériel végétal utilisé au cours de cette étude est une Algue Rouge *Corallina elongata* collectée au niveau de la plage de Stidia durant le printemps février et mars 2020 (Figure 24), récoltée en mois de Février et Mars 2020 de la profondeur de 5 m de la côte de la région de **stidia** Wilaya de Mostaganem.



**Figure 27.** Algue rouge *Corallina elongata*(photo original)

Après l'identification de l'algue rouge *Corallina elongatale* matériel végétal est lavé plusieurs fois avec l'eau de robinet puis plusieurs fois avec l'eau distillée à plusieurs reprises afin d'éliminer l'excès de sel, les grains de sable et autres particules, puis séchés a l'air libre pendant quelques jours puis mettre dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 70°C et enfin broyer et tamiser en utilisant un tamis de diamètre égale à 0,071 mm.



**Lavage et séchage de la matière Végétale.**



La matière végétale dans l'étuve pendant 24heures



**Broyage de la matière Végétale.**



**Tamissage de la matière végétal .**



**Matière Végétale Broyée.**

**Figure 28.** Les étapes de préparation de la matière Végétale (Photo prise au laboratoire).

### II.3. Préparation du charbon actif à base végétale

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de valoriser un type d'algue rouge Marine *Corallina elongata* vue leur disponibilité. La propriété d'adsorption d'algue rouge *Corallina elongata* a été d'abord vérifiée à l'état vierge, Elle a été ensuite soumise à diverses méthodes d'activation pour améliorer leur potentiel d'adsorption. La préparation des matériaux, consiste en:

1- Une activation chimique avec un agent déshydratant. Cet agent est l'acide Phosphorique de concentration de 20%.

2- Une activation physique en moyen de vapeur d'eau saturée à 400°C pendant 2 heures De temps.

3- Une pyrolyse qui consiste en une carbonisation en l'absence d'oxygène à 600°C Durant 3 heures de temps dans un four à moufle.

#### II.3.1. Préparation de l'adsorbant

##### II.3.1.1. Broyage et tamisage

Les algues ont été séchées dans une étuve durant 24 heures à 110°C avec une perte de Poids environ de 10% et broyées dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours par minute et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. Les particules dont le diamètre se situe entre l'intervalle de 0,035 et 0,071mm sont sélectionnées par tamisage du fait qu'il présente un taux d'adsorption élevé par rapport à d'autres dimensions supérieures.

##### II.3.1.2. Pyrolyse

Cette étape consiste en la production d'un précurseur carboné par pyrolyse simple en absence d'oxygène, à débloquent les pores existant dans la structure des algues, à dégager les matières volatiles et enfin l'obtention d'un matériau de base en vue d'une production d'un charbon actif. Pour réaliser la pyrolyse le matériau doit être lavé et séché. Un échantillon de 50g environ est placé dans un creuset en céramique lui-même introduit dans un four à moufle

fermé afin d'éviter la pénétration de l'oxygène, enfin le chauffage est lancé. Une fois arrivée à la température de pyrolyse l'échantillon reste à la température choisie pendant un temps bien déterminé et finalement on laisse refroidir.

### II.3.1.3.Activation physique

Pour réaliser l'activation physique avec la vapeur d'eau on a utilisé le montage représenté dans la Figure V-1. Un échantillon pesant 50g est placé dans une nacelle allongée, en céramique (A). Une fois la nacelle dans le four (B) et le système isolé, on passe un courant de vapeur d'eau. Le système est chauffé à 10°C/min jusqu'à ce que la température d'activation choisie est atteinte. Une fois le temps d'activation nécessaire écoulé, on arrête le courant d'eau et on laisse le système refroidir (B.Bestani, 2005).

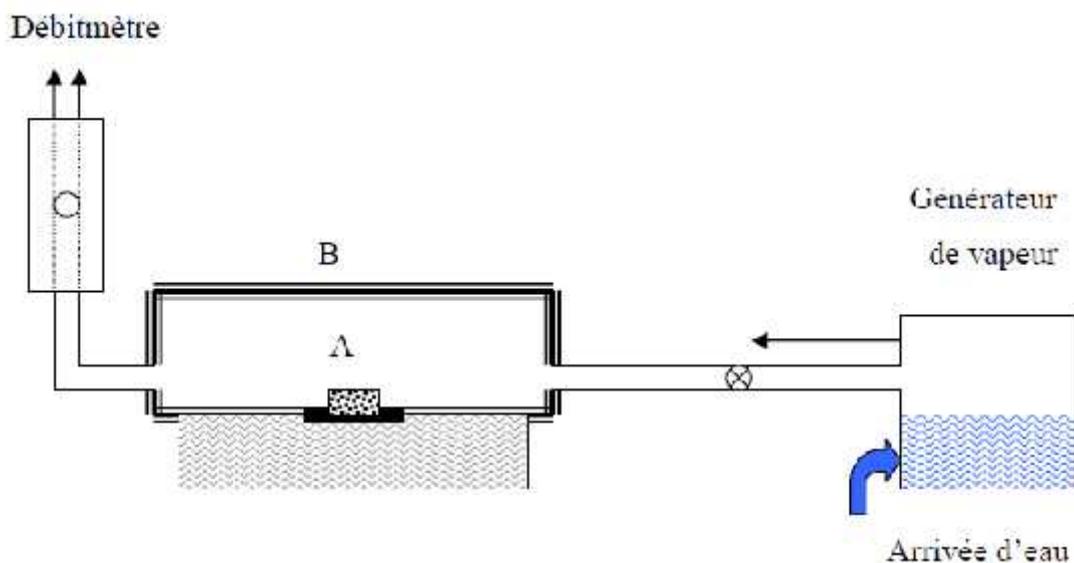


Figure 29. Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation physique (F.Nemchi, 2006)

### II-3.1.4.Activation chimique

#### II.3.1.4.a. Par l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

La préparation des matériaux consiste en une activation chimique par un agent déshydratant qui est l'acide phosphorique de concentration massique 20%. Les matériaux sont imprégnés pendant 1heure 30minutes à une température de 170°C. Cette imprégnation est suivie d'une filtration. Après séchage, les matériaux sont pyrolysés à 600°C pendant 3heures puis lavés avec l'HCl (1N) suivis de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. Ainsi le charbon activé

Chimiquement est prêt à l'emploi. Voici un schéma récapitulatif de la pyrolyse et de L'activation chimique des deux algues verte et brune.

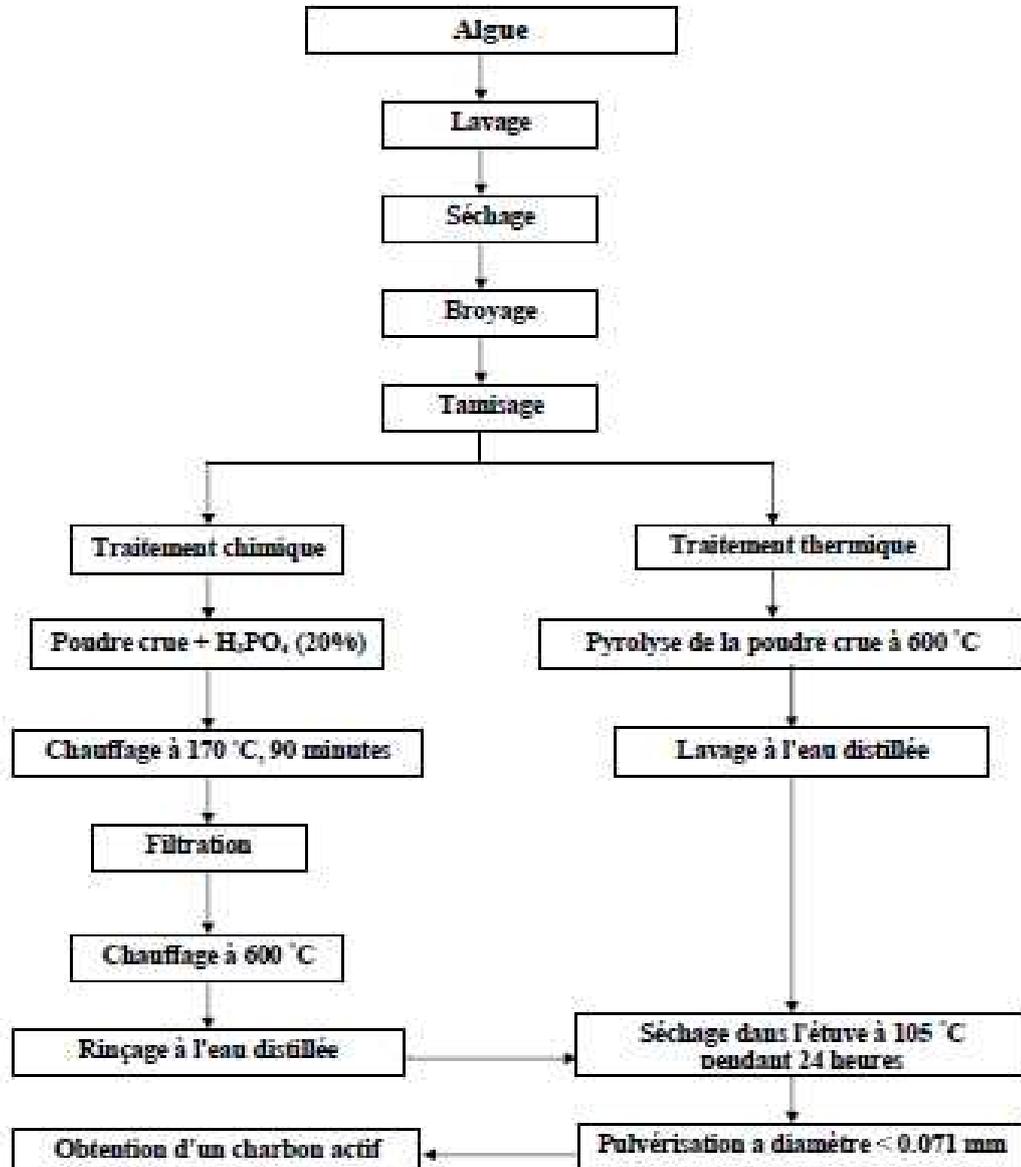
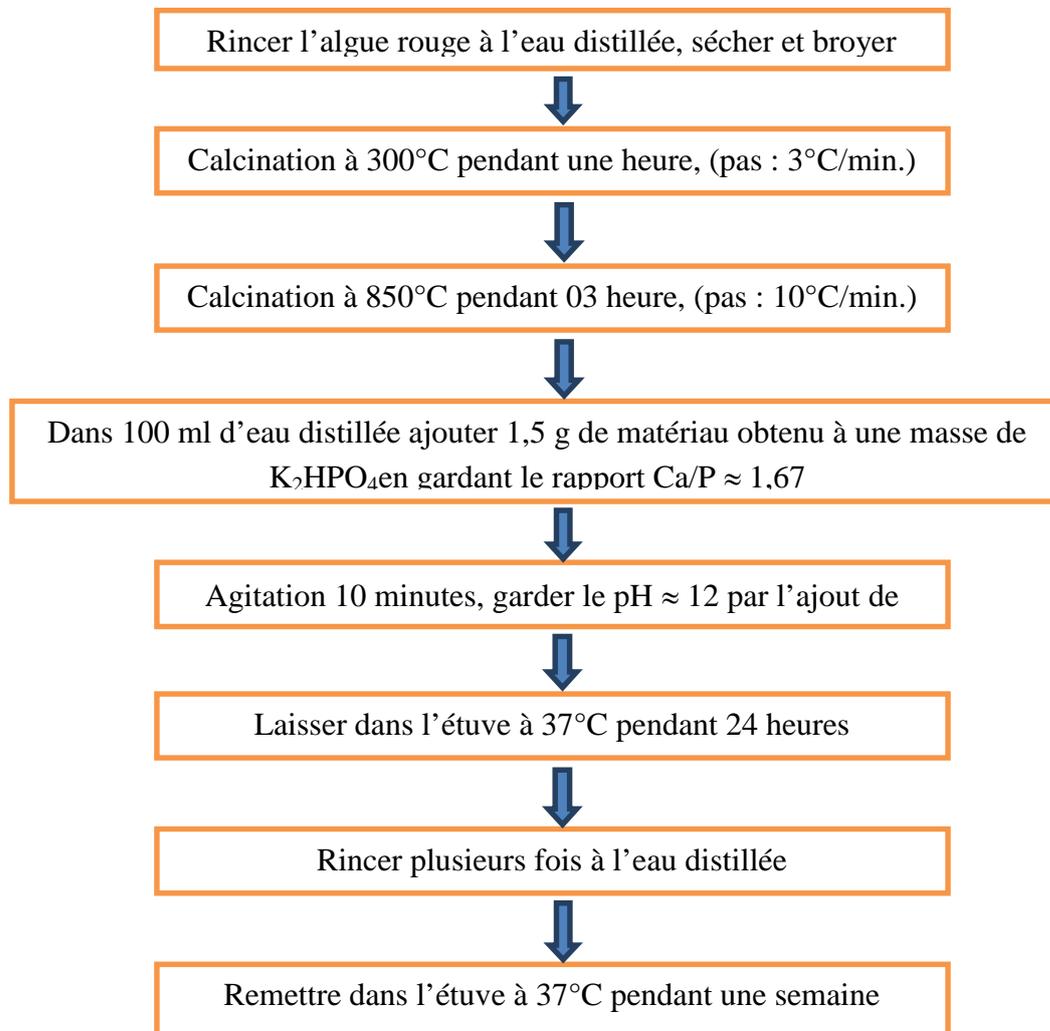


Schéma1 : Etapes pour l'obtention du charbon actif à base d'algues (F.Nemchi, 2006).

#### II.4.Sélection des matières premières et synthèse de HAP

Dans cette étude nous avons testé la capacité de d'adsorption de l'algue rouge *Corallina elongata*, pour cela nous avons procédé à l'élaboration d'un. matériau préparé à

base d'algue rouge choisie puisque cette dernière est riche en Ca et  $CO_3$  est pour synthétiser une hydroxyapatite qui a une capacité d'adsorption très importante par rapport au matériau à l'état naturel, le Protocole de synthèse est schématisé dans schéma 1.



**Schéma2:** Protocole de synthèse de HAP à partir de l'algue rouge (Biswadeep Chaudhuri, 2013 (97))

### III.1. But de l'élaboration

Dans cette partie distincte du manuscrit, nous jugeons utile de présenter un aperçu concret sur les motivations qui nous ont conduits à l'élaboration d'un matériau pouvant à la fois être utilisé à des fins d'adsorption.

Comme nous l'avons si bien expliqué dans l'introduction, l'objectif de ce travail s'inscrit précisément dans le contexte de la réalisation d'un matériau synthétisé au niveau du laboratoire dans le but de l'élimination des polluants organique et inorganique (charbon actif/hydroxyapatite) obtenu par mélange thermique et chimique.

Premièrement, la préparation de poudre de charbon actif (CAP) de haute performance qui est maîtrisée dans notre laboratoire SEA2M synthétisé à partir des d'algue rouge *Corallina elongata* par des méthodes standard.

Deuxièmement, la préparation d'une hydroxyapatite à partir de l'algue rouge choisie vue que cette dernière est riche aussi en  $\text{CaCO}_3$

Troisièmement, l'application d'une technique simple pour l'élaboration d'un charbon actif et d'une hydroxyapatite qui prend en compte le facteur cout, la facilité de mise en œuvre, le bon contrôle du procédé, l'utilisation et la prise en compte des contraintes imposées par le support.

Dans ce travail, nous n'avons pas fait d'expériences vue la conjoncture du Covid19, donc il n'y aura pas de discussions sur nos propres résultats, par contre nous nous appuierons sur d'autres thèses et publications pour les utiliser comme références pour justifier les résultats.

### III.2. Paramètres à prendre en compte pour la synthèse du support

Un bon matériau synthétisé tel que le charbon actif ou l'hydroxyapatite doit avoir les propriétés suivantes (**H.Belayachi, 2006**) :

- Être transparent aux rayons U.V;
- Favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules;
- Avoir une grande surface spécifique ;
- Avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques et inorganique et avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- Faciliter le processus de transfert de masse ;

En particulier, le charbon actif a été intensivement utilisé avec succès comme support adsorbant, et il existe maintenant plus de 650 travaux et bien plus de 1000 brevets. À l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux et des produits de la mer.

Dans le cadre de la valorisation des produits de la mer tel que les algues en général, il nous assemblé utile d'utiliser l'algue rouge choisie dont l'abondance au niveau de la mer est bien notable dans la région de Stidia (Mostaganem). Le charbon actif faisant l'objet d'un support riche en groupement fonctionnel qui enrichie sa structure qui le rendent plus performant dans l'adsorption, est préparé, ayant un bon rapport qualité-prix, avec des techniques de préparation simples et des propriétés adsorbants optimisées.

### **III.3. Caractérisation des adsorbants**

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques.

#### **III.3.1. Indice d'iode**

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il nous renseigne sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire. Une bonne adsorption est atteinte toujours à des valeurs importantes de l'indice d'iode.

Les résultats de la thèse (**F.NEMCHI, 2012**) sont un exemple à prendre car les valeurs de l'indice d'iode sont influencées par l'imprégnation du charbon par l'agent chimique l' $H_3PO_4$  qui devrait représenter la plus faible valeur par rapport au charbon actif et l'hydroxyapatite. Ceci traduit bien que nos matériaux contiennent une microporosité non négligeable ; ce qui indique aussi les bonnes capacités absorbatives de ces matériaux vis-à-vis des composés à faibles poids moléculaires.

### III.3.2. Indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact de 30 minutes avec l'adsorbant. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé (**H.Belayachi, 2016 et S.Bourahla, 2018**).

D'après les résultats de la thèse (**F.NEMCHI, 2012**) les valeurs de l'indice de bleu de méthylène augmentent. Ceci confirme le caractère mésoporeux de la surface des matériaux. Donc, d'après les résultats de la référence (**H.Belayachi, 2016 et S.Bourahla, 2018**), on constate que l'agent chimique utilisé a bien imprégné la surface du charbon actif.

A partir des recherches effectuées, nous constatons que le meilleur charbon élaborés au laboratoire parmi les différents charbons (pyrolysé, le charbon activé physiquement à la vapeur d'eau et le charbon activé chimiquement) celui qui présente les meilleurs caractères physico-chimique est le charbon activé chimiquement selon le travail de magister de (**F.NEMCHI, 2006**).

Pour renforcer nos résultats nous avons eu recours à une étude par spectroscopie IR-TF, voici les hypothèses constatées :

### III.3.3. Etude par spectroscopie IR-TF

#### III.3.3.1. Support

L'activation chimique par l'acide phosphorique de notre support est régie par la formation des différents groupements fonctionnels (**S.Bourahla, 2018**), mais généralement lors de l'activation par l'acide phosphorique on remarque l'apparition de certaines bandes, tels que :

- ✓ Des bandes allant de 2960 jusqu'à 2800  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du groupe méthyle d'un alcane.
- ✓ Une bande vers 1730  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupement carbonyle.
- ✓ La bande vers 1280  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à vibration d'élongation de la liaison C-O et pourrait être associée aux phénols, acide carboxylique et le groupement P-O-C. Elle peut aussi être attribuée à la liaison P=O des groupements phosphates d'ester, au groupement P=OOH.

- ✓ La bande vers  $1120\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux composés phosphoreux (**A.M.Puziy et al., 2005**).
- ✓ La bande vers  $1070\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à la vibration d'élongation de P-O-P des polyphosphates, ou la liaison ionisée  $\text{P}^+-\text{O}^-$  des esters de phosphate acide (**L.J.Kennedy et al., 2004 et A.M.Puziy et al., 2002**).
- ✓ La bande vers  $780\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de P-O-C des composés phosphoreux.

L'analyse par spectroscopie IR-TF de l'intensité de toutes les bandes de transmission, suggère une contribution des groupements de surface à l'apparition des groupements oxygénés.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , en tant qu'oxydant fort, oxyde les atomes de surface et leur font perdre des électrons pour être chargés positivement, sont captés par l'oxygène qui acquiert une charge négative et pourrait se fixer sur les oxydes de surface (**S.Bourahla, 2018**).

#### III.4. Cinétique d'adsorption :

Afin d'étudier l'évolution de la cinétique des algues en tant qu'adsorbants, nous nous sommes adossés aux différents travaux et articles dont les résultats démontrent que l'adsorption ayant présenté des capacités élevées et très importantes que se soit pour l'adsorption des colorants riche en matières organiques ou par apport aux métaux lourds donc présence de matières inorganiques ; nous constatons que les charbons activés chimiquement induisent les meilleures capacités d'adsorption tel qu'il est rapporté dans la thèse de (**F.NEMCHI, 2012**) et les travaux de (**Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, et al., 2001**) et (**Ho, Y.S. and McKay et al., 1999**) pour l'adsorption du colorant anionique le 4GL et le Nickel élément cationique.

#### III.5. caractérisation de l'Hydroxyapatite

L'exploitation et la transformation de l'algue rouge riche en  $\text{CaCO}_3$  avaient pour objectif de synthétiser une hydroxyapatite et de vérifier s'il y aura adsorption de certains contaminants de l'eau tel que les colorants qu'il soit anionique ou cationique et aussi les métaux lourds

### III.5.1. Technique et principe de la spectroscopie infrarouge

La spectrométrie infra-rouge est une méthode d'analyse basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes bien définies (S.Meski, 2007).

Au terme des résultats de (Prabakaran *et al.*, 2005 ; Zhai *et al.*, 2004) et (H.Souali, 2012) et (M.Boudjenoun, 2017), nous avons pu conclure que L'HAP préparé a été préalablement caractérisée au moyen de techniques physico-chimiques afin d'obtenir des informations concernant sa composition et sa structure.

En effet, nous avons considéré : l'infrarouge, Il en ressort que l'hydroxyapatite a une structure cristalline et l'analyse IRTF a montré que l'adsorbant présente des bandes de vibration des groupements PO<sub>4</sub><sup>-</sup> et OH<sup>-</sup> et qu'on peut considérer l'HAp comme adsorbant potentiel de certains anion et métaux lourd

D'après (Prabakaran *et al.*, 2005 ; Zhai *et al.*, 2004 ) et (H.Souali,2012) leurs travaux expriment presque les même résultats obtenus après synthèse et nous supposons pouvoir trouver des résultats identiques à quelques différences prêt. Les spectres montrent des bandes d'absorption à faible intensité de P-O due à la présence du groupement PO<sub>4</sub> - dans la région de 1052 cm<sup>-1</sup> , qui sont caractéristiques de la HAP, ainsi que de la bande H-O de l'eau adsorbée. Un pic bien distinct 607cm<sup>-1</sup> indique le mode de vibration de la liaison O-H. l'épaules de bande à 3467 cm<sup>-1</sup> est due de l'étirement des liaison O-H de l'eau de cristallisation

Et pour mieux compléter et valoriser ainsi les résultats issus des travaux de (Prabakaran *et al.*, 2005 ; Zhai *et al.*, 2004 ) et (H.Souali, 2012) et (M.Boudjenoun, 2017), il est très intéressant de prendre en considération les résultats mentionnées ci-après : L'étude de la co-précipitation du nickel en solution aqueuse, sur trois apatites naturelle, synthétique et le phosphate tricalcique, à pH neutre et à température ambiante a montré que le pourcentage d'élimination en ions Ni<sup>2+</sup> est très élevé (H.Souali, 2012).

Les résultats des analyses MEB et IR des échantillons solides, montrent une forte interaction des colorants avec les surfaces des matériaux phosphatés.

La fixation se fait selon un mécanisme d'adsorption sur surface.

Nous nous sommes intéressé à décontaminer les effluents industriels rejetés, issus des bains de traitement de l'Entreprise avec des matériaux phosphatés. Les résultats trouvés nous ont permis de déduire que les produits phosphatés sont efficaces pour la décontamination d'effluents industriels réels. Des matériaux à faible coût, sous leurs formes naturelles et modifiées, ont déjà été étudiés comme adsorbants alternatifs pour les colorants (**N.Oubagha, 2011**)

L'étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur les trois matériaux adsorbants utilisés a permis l'obtention de résultats intéressants. Pour un même pH qui est égal à 12 et des masses différentes (2,5g et 0,3g), les meilleurs taux d'adsorption des composés phénoliques en utilisant comme substrats le carbonate de calcium et l'hydroxyapatite sont respectivement de 71,7 % et 78 %.

D'après ces résultats, l'hydroxyapatite semble être plus intéressant que le carbonate de calcium. A pH 12, l'utilisation de l'hydroxyapatite permet de réduire la DCO de 90 % (**N.Yahiaoui, 2011**).

## Conclusion Générale

La problématique de l'élimination des polluants organiques et inorganiques est d'une actualité cruciale. Le défi est de développer des technologies visant à réduire les coûts, d'une part et à minimiser la production et le rejet des déchets solides d'autre part et mettant en œuvre des ressources locales afin de réduire les coûts de fonctionnement des systèmes et/ou infrastructures mis en œuvre, tout en garantissant leur pérennité.

Ainsi la capacité de ressources marines végétales telle que les algues marines du rivage méditerranéen à fixer des colorants et des ions métalliques, peuvent être exploitées pour la mise en œuvre de procédé de traitements d'effluents industriels pollués. Il s'agit d'un débouché économiquement attractif, permettant du même coup de valoriser cette ressource marine.

L'objectif des travaux réalisés dans le cadre de ce mémoire était d'étudier le potentiel d'utilisation des algues marines rouge sous forme de charbon actif après activation thermique, chimique par un acide et physique par vapeur d'eau sans oublier la synthèse d'une hydroxyapatite pour le traitement d'effluents contenant des polluants métalliques et des colorants difficilement dégradables ; dans le cadre d'une démarche potentiellement applicable au traitement des eaux usées. Les algues marines rouge choisies étant largement disponible localement sur notre côte.

La première partie accomplie dans le cadre de ce mémoire consistait en une synthèse bibliographique des informations disponibles concernant l'identification et le choix porté sur l'algue marine rouge et la performance du phénomène de l'adsorption. L'aptitude à préparer des supports à base d'algues rouge tel que les différents charbons actifs et l'élaboration d'une hydroxyapatite à servir de substituant aux charbons actifs commerciaux à été clairement mise en évidence, à travers des capacités d'adsorption recensées.

La deuxième partie traite les différentes méthodes pour l'élaboration et la préparation des différents charbons actifs à bases d'algue rouge choisie tel que le charbon actif pyrolysé, le charbon actif activé chimiquement par un agent acide et enfin un charbon activé physiquement par la vapeur d'eau. Il s'ensuit la synthèse d'une hydroxyapatite vue que l'algue rouge choisie est riche en  $\text{CaCO}_3$ .

La troisième partie est une synthèse bibliographique expérimentale qui nous a permis de valoriser l'algue rouge par rapport aux travaux et articles publiés dans les différentes revues scientifiques qui ont exprimé des capacités d'adsorption très importante et très intéressantes en tant que charbons actifs à base d'algues marines par rapport aux charbons actifs

## Conclusion Générale

commerciaux. Sans oublier l'intérêt de l'hydroxyapatite dans le traitement des effluents pollués qui s'avère plus performante que les charbons actifs qu'ils soient commerciaux ou autres.

En conclusion générale, nous supposons que les charbons actifs préparés et l'hydroxyapatite synthétisée à partir d'algues présentes des propriétés adsorbantes très significatives selon la littérature scientifique. Ces algues peuvent être utilisées avec succès pour l'élimination de polluants toxiques organiques et inorganiques en remplacement de charbon actif commerciaux de coût très élevé.

Des recherches plus approfondies seront souhaitables à l'avenir pour une valorisation prometteuse des algues, ce qui pourrait concurrencer des adsorbants commerciaux dans les traitements des eaux résiduaires, notamment les effluents des industries textiles pour préserver un environnement sain et viable.

## Références bibliographiques

**A. Fujishima, X. Zhang et D. A. Tryk (2007).** International Journal of Hydrogen Energy 32(14): 2664-2672.

**A. Lambiotte,** Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent # 2,289,917. (1942).

**A. Slósarczyk, C. Paluskiewicz, M. Gawlicki & Z. Paszkiewicz,** « The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different Ca/P ratios », Ceram. Int., vol. 23, 297–304, (1997).

**A.M. Puizy, O.I. Poddubnaya, A. Martí'nez-Alonso, F. Sua' rez-Garci'a, J.M.D. Tasco'n.** Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion bonding properties. Carbon, vol. 40, p. 1493–505, 2002.

**A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon.** Surface chemistry of phosphorus containing carbons of ligno cellulosic origin. Carbon, vol. 43, n° 14, p. 2857-2868, 2005.

**An, G.-H.,** Wang, H.-J., Kim, B.-H., Jeong, Y.-G., Choa, Y.-H., 2007. Fabrication and characterization of a hydroxyapatite nanopowder by ultrasonic spray pyrolysis with salt-assisted decomposition. Materials Science and Engineering: A 449, 821-824.

**B. Bourvellec,** « Elaboration et caractérisation de céramiques hydrothermales d'apatite et de phosphate de zirconium chargé en césium -Application au conditionnement du césium radioactif », Ecole supérieur d'ingénieurs de Chambéri, (2003).

**B. Schlatterer, R. Baeker, K. Schlatterer,** Improved purification of lactoglobulin from acid whey by means of ceramic hydroxyapatite chromatography with sodium fluoride as a displacer, Journal of Chromatography B, 807 , 223–228. (2004)

**B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, M.Belhakem, A.Addou,** «Methylene blue and iodine adsorption into an activated desert plant», journal of bioresource technology, 2008.

**B.Bestani,** Thèse de Doctorat ES Sciences : Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique.2005

**Baba, A., Oduwole, I., Salami, F., Adekola, F., Adeboye, S., 2013.** Synthesis of hydroxyapatite from waste egg-shell by Precipitation method. Ife Journal of Science 15, 435-443.

## Références bibliographiques

**Bahia Meroufel**, Thèse de Doctorat ; ‘‘Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dattes’’, Université de Lorraine , 2015.

**Bailliez** (Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique) (2003).

**Barakat, N.A., Khil, M.S., Omran, A., Sheikh, F.A., Kim, H.Y., 2009.** Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods. *Journal of materials processing technology* 209, 3408-3415.

**Basso.D, (2012).** ‘‘Carbonate production by calcareous red algae and global change. *Geodiversitas*’’ 34: 13-33

**Batoul Benkadour**, Thèse de Doctorat ; ‘‘ Contribution à l’étude de la contamination des eaux et des sédiments de l’Oued Cheliff (Algérie)’’, université de perpignan, 2018.

**Bensaoud**, *Thèse de l’Université Mohammed V, Faculté des sciences de Rabat*,

**Biswadeep Chaudhuri, Bholanath Mondal , D.K.Modak , K.Pramanik , B.K.Chaudhuri, 2013.** Preparation and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from egg shell and  $K_2HPO_4$  solution, *Materials Letters*, 97 (2013), 148–150.

**Bocanegra A, Bastida S, Benedí J, Ródenas S, Francisco J.S.M (2009)** Characteristics and nutritional and cardiovascular-health properties of seaweeds. *J Med Food* 12(2): 236-258.

**BOUBONARI, T., MALEA, P., KEVREKIDIS, T., 2008.** The green seaweed *Ulva rigida* as a bioindicator of metals (Zn, Cu, Pb and Cd) in a low-salinity coastal environment. *Bot. Mar.* 51 : 472-484.

**Boudouresque, C.F., Meinesz, A. et Verlaque, M. (1992).** Guide des algues des mers d’Europe. *Ed. Delacaux et Niestlé.* France. 23p

**Bouras O.**, Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l’Université de Limoges–France (2003).

**Brunauer.S, Emmet, Teller,** Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *Journal of American Chemistry Society.* 60 : 309. (1938).

**Burtin, P., 2003.** Nutritional value of seaweeds. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* 2. 4.,98-503.

## Références bibliographiques

- Burton G, 1992.** Sediment toxicity assessment. Lewis Publishers, London, 211p.
- Butler P & Lowe J. 1978.** Flowing sea water toxicity tests using oyster (*Crassostrea virginica*). In Bioassay Procedures for the Ocean Disposal Permit Program, EPA-600/9-78-010, 25-27.
- C. Boeglin, Petitpain-Perrin, P. Mouchet, J.-L. Roubaty, C. Delporte, A. Truc, P. Gilles, E. C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin,** Comprehensive Biomaterials, Elsevier, Oxford, p. 187.
- C.H.Giles, D.Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47(1974), 755-765.**
- Cabioch, J. 1988.** Morphogenesis and generic concepts in coralline algae – a reappraisal. *helgol. Meeresunters.* 42:493–509.
- Cabioc'h, J., Floc'h, J.-Y., Le Toquin, A., Boudouresque, C. F., Meinesz, A. & Verlaque, M., (1992)** *Guide des algues des mers d'Europe*, Delachaux et Niestlé, Paris, pp.231.
- Cayla M. (1995).** Découvrez des algues propriétés application recette. Edition Chiron.
- CHAOUCH Noura,** Thèse de Doctorat ; " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. , Université hadj Lakhdar–Batna, (2014) p. 23, 31, 40, 41, 41.
- Chitour S. (1992).** Chimie des surfaces, Volume 2, edition OPU.
- CHMIELEWSKA, E., MEDVED, J., 2001.** Bioaccumulation of heavy metals by green algae *Cladophora glomerata* in a refinery sewage lagoon. *Croatica. Chemica. Acta.* 74(1) : 135-145.
- Chopin, T., 1997.** Marine biodiversity monitoring. Protocol for monitoring of seaweeds. environment Canada, Ecological monitoring and Assessment Network. Ottawa, 40p.
- Chouikhi, A., 2013.** Les applications potentielles des macroalgues marines et les activités
- Chouteau C., 2004.** Développement d'un biocapteur conductimétrique bienzymatique à cellules algales. Chimie, Procédés, Environnement. N° d'ordre : 04- ISAL-0066, 179 p.
- Chrétiennot-Dinet M.-J., 1990.** Atlas du phytoplancton marin, vol.3 : Chlorarachnophycées, Chlorophycées, Chrysophycées, Cryptophycées, Euglénophycées,

## Références bibliographiques

Eustigmatophycées, Prasinophycées, Prymnésiophycées, Rhodopycées, Tribophycées. *Editions du CNRS*, Paris. coastal and marine fisheries and approach for management'' : A review and synthesis. Marine

**Cohen, J., Neori, A., 1991.** *Ulva lactuca* biofilters for marine fishpond effluents I. Ammonia uptake Kinetics and nitrogen content. *Bot. Mar.* 34, 475-482

**Cullen K.E., 2009.** *Encyclopedia of Life Science. Volume 1, facts on file science library.*

**D. Gaujous,** La pollution des milieux aquatiques: aide- mémoire. Edition Lavoisier . (1993)

**D. Marchat,** « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2005).

**D. ROBERT et J.C. ROLAND.** Organisation Cellulaire .Biologie Végétale (Volume 1) Nouvelle édition .1998

**Dabouineau L. (2004).** Un autre regard sur les algues marines. Le rôle d'eau. Vol. 118 :1-4

**Dawson E.Y., 1974.** Seashore Plants of Northern California. *California Natural History guide:* 20. Dong , Zhang, Hua, *Chemosphere* 51 (2003) 369.

**El Hammari,** Laghzizil, Saoiabi, Barboux, Meyer, Brandès, Guilard, *Adsorption Ellisolandia elongata* (J.Ellis & Solander) K.R.Hind & G.W.Saunders, 2013

**F.S. Baker, C.E. Miller, A.J. Repik, and E.D. Tolles,** Activated Carbon. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4 : 1015-1037. (1992.).

**Fadéla Benmhidi,** Mémoire de Master ; '' contribution à l'étude de la composition chimique et nutritionnelle d'une algue verte (*Caulerpa racemosa*) et rouge (*Corallina elongata*) collectées au niveau de la côte mostaganémoise'', Université de Mostaganem, 2017.

**Fadela Nemchi,** Thèse de Doctorat ; '' élimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines'', Université de Mostaganem, 2012.

**Fadela Nemchi,** Mémoire du magister ; ''Modification Physico-chimique de deux Algues Marines *Ulva lactuca* et *Cystoseira stricta* en vue de l'élimination par adsorption du bleu de méthylène'', Université de Mostaganem, 2006.

## Références bibliographiques

**Fatima Lakhdar**, Thèse de Doctorat ; ‘‘Contribution à l’étude des potentialités antiproliférative et anti bactérienne des algues brunes et rouges de la cote d’El Jadida pour une vaolrisation médical et environnementale’’, Université de Nantes, 2018.

**Fernane, Mecherri , Sharrock, Hadioui , Lounici et Fedorrof.** Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxyapatite particles. *Journal of Hazardous Materials.* 59,554-559. (2008).

**FISCHER,W.,SCHNEIDER, M., & BAUCHOT, M.-L., 1987-** Fiches FAO d’identification des espèces pour les besoins de la pêche. Méditerranée et Mer Noire. Zone de pêche 37,Vol. 1 et 2, 762 p et 660 p.

**Fleurence J (2004)** Seaweed proteins. Ins: *Proteins in food processing.* Yada R.Y (Ed), woodhead Publishing Limited: pp 197-213.

**Fleurence, J., 1999.** Seaweed proteins: biochemical, nutritional aspects and potential uses. *Trends Food Sci Tech.* 10, 25-28.

**G. Crini (2006).** *Bioresource Technology* 97(9): 1061-1085.

**G. Crini et P.-M. Badot (2008).** *Progress in Polymer Science* 33(4): 399-447

**Gaël RUIZ**, Thèse de Doctorat ; ‘‘Chimie des Substances Naturelles Extraction, Détermination Structurale et Valoritation Chimique de Phycocolloïdes d’algue rouge’’ Université de Limgos , 2005.

**Gayal P., 1958.** Algues de la côte atlantique marocaine. *La nature au Maroc*, Rabat II, 523p.

**Gayral, P. (1975).** Les algues : morphologie, cytologie, reproduction et écologie. *Ed. Doin*, Paris. 166p.

**Gingras D.1997.**Capsules-éclair sur l’état du saint-laurent. Environnement Canada,région du Québec,conservation de l’environnement ,centre saint laurent.coll.billan.

**Girard, J. P.;** Marion, C.; Liutkus, M.; Boucard, M.; Rechencq, E.; Vidal, J. P.;Rossi, J. C.,1988. *Planta Med.*, 54,193.

**Goeurly D., 2014,** "La pollution marine", in Woessner Raymond (dir.), *Mers et océans*, Paris : Atlande, Clefs concours.

## Références bibliographiques

**Gómez-Ordóñez E, Jiménez-Escrig A, Rupérez-Antón P (2010)** Dietary fibre and physicochemical properties of several edible seaweeds from the northwestern Spanish coast. *Food Res Int* 43: 2289-2294.

**Gravez V & Bernard G. 2006.** Pollution marine : Les définitions. [www.com.univ-mrs.fr](http://www.com.univ-mrs.fr).

**Grimes S., Boutiba Z., Bakalem A., Bouderbala M., Boudjellal B., Boumaza S., Boutiba M., Guedioura A., Hafferssas A., Hemida F., Kaidi N., Khelifi H., Kerzabi F., Merzoug A., Nouar A., Sellali B., Sellali-Merabtine H., Semroud R., Seridi H., Taleb M.Z. & Touabria T., 2003.** Biodiversité marine et littorale Algérienne. Laboratoire : Réseau de Surveillance Environnementale, Université d'Oran. 362p.

**Guibelin et J. E. Guibelin et J. Gay (2000-2002).** Techniques de l'ingénieur. Dossiers G1451, G1455

**Guist, G.G ; Humm, J.J., 1976** .Effect of sewage effluent on growth of *Ulva lactuca* Florida Sci., 39,267-271.

**H.BELAYACHI**, thèse de doctorat ; « élaboration de supports poreux carbonés par imprégnation », Université de Mostaganem, 2016.

**H.Roques**, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I.. Technique et Documentation, Paris. (1979).

**H.S. Liu**, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, *Ceram. Int.*, 23 (1997) 19. J.S. Earl, D.J. Wood and S.J. Milne, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 26 (2006) 268.

**Hamida Saouli**, Mémoire de Magistère ; “ Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium”, Université de tizi-ouzou , 2012.

**Hind Zitouni**, Thèse de Doctorat ; “Valorisation nutritionnelle d'algues marines du littoral Algérien chez le ruminant via des méthodes chimiques, biologiques et Moléculaires”, Université des Frères Mentouri Constantine, 2015.

**Huang, Y.-C., Hsiao, P.-C., Chai, H.-J., 2011.** Hydroxyapatite extracted from fish scale: Effects on MG63 osteoblast-like cells. *Ceramics International* 37, 1825-1831.

## Références bibliographiques

**Huu Phuoc Trang Nguyen**, thèse de doctorat ; ‘‘Optimisation du procédé d’hydrolyse enzymatique appliqué à l’extraction du pigment rouge, la R-phycoérythrine à partir de *Mastocarpus stellatus* et *Gracilaria gracilis*’’, Ecole de Nantes, 2017.  
<http://www.theses.fr/1473477932017>

hydroxyapatite ceramics from fish scale. *Advances in Applied Ceramics* 109, 234-239.

**IFREMER. 2003.** Comportement des polluants. Rapp. Annuel.

**Islam, Tanaka, 2004**, ‘‘Impact of pollution on coastal and marine ecosystems including

**Ito K, Hori K (1989)** Seaweed: chemical composition and potential food uses. *Food Rev Int* 5: 101-144.

**J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang and H. Yan**, *Ceram. Int.*, 29 (2003) 629.

**J.D.Smi iklas, S.K.Milonji , P.Pfendt and S.Rai evi** , « The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite», *Separation and Purification Technology* 18 185-194(2000).

**Jahan, S.A., 2016.** Hydroxyapatite from waste materials for treatment of heavy metals in aqueous medium. Doctorat thesis.University of Dhaka. Bangladesh.176 p.

**Jaspars M, Folmer F (2013)** Sea vegetables for health. Food and health innovation service (FHIS), Department of chemistry school of natural and computing science University of Aberdeen: pp 29.

**Jennifer Champenois**, Thèse de Doctorat ; ‘‘Influence des conditions de culture d’algues marines de l’ordre des ulvales sur leur croissance et leur composition. Halieutique d’agro campus ouest’’,2009.

**Joachim Krou**, Thèse de Doctorat ; ‘‘Etude expérimentale et modélisation d’un procédé séquentiel AD-OX d’élimination de polluants organiques ‘’, université de Toulouse, 2010.

**Jouanneau.D, (2015)**,’’Détermination de la composition et de la distribution des carraghénanes par hydrolyse enzymatique’’. Thèse: Chimie Biologique: Université Pierre et Marie Curie.

**Kawasaki, Kobayashi, Ikeda, Takahashi, Monma**, *Eur.J. Biochem.* 157 ,291. (1986).

## Références bibliographiques

- Kim,D.H.,1970.** Economically important seaweeds in Chile-I/Gracilaia. Bot.Mar.13,140-162.
- Kouloughli S. (2007).** Etude expérimentale des melanges sable bentonite - Leurs Performances comme Barrière ès de Confinement dans les CET. Thèse de Doctorat, université Mentouri Constantine.
- Krishnaiah D, Sarbatly R, Prasad D.M.R, Bono A (2008)** Mineral content of some seaweeds from Sabah's South China Sea. Asian Journal of Scientific Research 1(2): 166-170.
- L. Dattolo, E.L. Keller and G. Carta, J. Chromatogr. A, 1217 (2010) 7573.**
- L.J. Kennedy, J.J. Viaya, G. Sekaran.** Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite fromricehusk by phosphoric acid activation. Ind Eng ChemRes., vol. 43, p. 1832–8, 2004.
- Laghzizil, Mekkaoui, Ferhat, Barboux, Toxicological and Environmental**
- Lahaye. (1991).** Marine alga as source of fibres : determination of soluble and insoluble dietary fibre content in some ‘‘ sea-vegetables’’. Journal Sciences Food Agricole 5: 587-94.
- Lakaze J. C. 1993.** Les biocénoses marines et littorales de Méditerranée. Synthèse, menaces et perspectives. Bellan-Santini D., Lacaze J.C., poizat C. eds. Secrétariat de la Faune et de la Flore. Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.
- LAMARE Véronique, DUPRÉ Catherine, VERLAQUE Marc in : DORIS, 29/01/2017 : Corallina officinalis/caespitosa Linnaeus / R.H.Walker, J.Brodie & L.M.Irvine, <http://doris.ffessm.fr/ref/specie/1589>**
- Larbi EL Hammari,** «Synthese et etudes physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffes par des molécules organiques: processus d'adsorption », these de doctorat, Université MOHAMMED V- AGDAL, (2007).
- Leclerc V. & Floc'h J-Y., 2010.** Les secrets des algues. Ed Quae, 167 p.
- Leclerc, V. (2010).** Les secrets des algues, *1ère Edition*. Quae, 13p.
- Little M.M., Little D.S., Blair S.M. & Norris J.N., 1985.** Deepest known plant life discovered on an uncharted seamount. Science, 227, 57-59.

## Références bibliographiques

- Lounnas A.** Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station HamadiKroma de Skikda. Mémoire de Magister, Université de Skikda (Algérie), 2009, 120 p.
- M. Andrés-Vergés, C. Fernández-González and M. Martínez-Gallego, J. Eur. Ceram. Soc.,** 18 (1998) 1245.
- Mabeau, S., Fleurence, J.,1993.** Seaweed in food products: Biochemical and nutritional aspects. *Trend Food Sci The.* 4, 103-107.
- Manneville O. & Grenoble S.U., 2010.** Les lichens et algues de nos côtes (surtout rocheuses).
- Marchand M. 2002.** Pollution marine et contamination chimique. Peut-on éliminer les substances chimiques dangereuses du milieu marin ? IFREMER, DEL/PC.
- Marfaing, H., 2004.** Les algues dans notre alimentation : Intérêt nutritionnel et utilisations. *Revue de nutrition pratique. Dietecom Bretagne.CEVA.* 1-9.Maroc,(2000).
- Mason H.A, Ito S. & Corfas G., 2001.** Extracellular signals that regulate the tangential migration of olfactory bulb neuronal precursors: inducers, inhibitors, and repellents. *J. Neurosci* 21, 7654-7663.
- Mc Candless, E.L. (1978).** The importance of cell wall constituents in algal taxonomy. *In: Irvine, D.E.G., Price, J.H. Ed. Modern approaches to the taxonomy of red and brown algae, academic Press.* London, 63-85.
- Mc Neil, M., Darvill, A.G., Fry, S.C. et Albersheim, P. (1984).** Structure and function of the primary cell walls of plants. *Ann. Rev. Biochem,* 53, 625-663.
- Mc Hugh D.J (2003)** A guide to the seaweed industry. Fisheries technical paper no 441, Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome: pp 105.
- MELVILLE, F., PULKOWNIK, A., 2007.** Investigation of mangrove macroalgae as biomonitors of estuarine metal contamination. *Sci. Total. Envir.* 287(1-3) : 301-309
- Merien Boudjenoun,** Mémoire de Master ; "Traitement de l'eau de mer par hydroxyapatite synthétisée à partir de coquilles d'œufs", Université de Khemis Meliana, 2017.
- Mihai Banu,** « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).

## Références bibliographiques

- Mondal, S., Mahata, S., Kundu, S., Mondal, B., 2010.** Processing of natural resourced
- Morgan K.C, Wright J.L.C, Simpson F.J (1980)** Review of chemical constituents of the red algal *Pamaria palmata* (Dulse). *Econ Bot* 34: 27-50.
- Moriarty F. 1990.** Ecotoxicology. The study of pollutants in Ecosystems. Academic Press, London, 289p.
- Mouchel J-M, Thévenot D. 2003.** Support de cours d' Ecotoxicologie du CEREV « Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville environnement ».
- N. Barka ,** « l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », Thèse de doctorat, Université agadir, (2008).
- N. Mekaoussi,** "Comportement des éléments chimiques dans les eaux de surface de Hammam Debagh (est Algérien). Mémoire de Magister, Université de Batna (Algérie), 2014, 126 p.
- N. Yahyaoui ,** « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margarines d'olive sur le carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de magister, université de Mouloud Mamery, Tiziouzou, (2012).
- Nayak, A.K., 2010.** Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview. *International Journal of ChemTech Research* 2, 903-907.
- Nouara Yahiaou,** Mémoire de Magister ; " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif ", Université de Tizi-ouzou, 2012.
- Noziah, M.H., Ching, Ch.Y., 2000.** Nutritional composition of edible seaweed. *Gracilaria changgi*. *Food Chemistry*. 68,69-76.
- Omar Rouane Hacène,** Mémoire de Magister ; " Biosurveillance de la pollution marine au niveau de la côte occidentale algérienne par l'étude de la contamination du Merlu méditerranéen (*Merluccius merluccius* L., 1758) par les polluants organochlorés (HCB, DDT, DDE, DDD, Lindane)", Université d'Oran, 2007.

## Références bibliographiques

**ONS**, Office National des statistiques 2008, Institut national de la statistique et des études économiques (Algérie Français)

**OUBAGHA N.**, (2012). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri,tizi ouzou, p22-23.

**Ozenda P.**, 1990. Les organismes végétaux, 1. Végétaux inférieurs. Masson, 219 p.

**Pereira L, Neto J.M (2014)** Marin algae: Biodiversity, Taxonomy, Environmental, assessment and Biotechnology. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group: pp 398.

**Pèrez, R.,1997.** Ces algues qui nous entourent, Conception actuelle, Rôle dans la biosphère, utilisations, culture, aquaculture. Ifremer.266p.

**Prabakaran, K., Kannan, S., Rajeswari, S., 2005.** Development and characterisation of zirconia and hydroxyapatite composites for orthopaedic applications. *Trends. Biomater. Artif. Organs*18,114-116

**Praud,A.,1994.** Isolement, caractérisation structurale et analyse de nouveaux métabolites d'algues méditerranéennes appartenant aux genres *Cystoseira* et *Lyngbiya*. Thèse. Doc. Sien.Spectro. physico-Chimie Structurale.Univ.Aix-Marseille 1, France, 186p.

**R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon 31(1980), 239-257.**

**R.R. Sheha**, «Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatite », *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 18-26(2007).

**Raicevic , Kaludjerovic-Radoicic, Zouboulis, Journal of Hazardous**

**Ramade F. 1998.** Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience Paris, FRA. 785p.

**RAMADE, A., 2009.** Eléments d'écologie appliquée. Dunod, 4ème Edition Paris, France. 689pp.

**Ramdani M. &Elkhiati N., 1998.** Flore et Faune marines du Maroc. Biodiversité, Biologie, Ecologie, Biogéographie, Royaume du Maroc (Rabat), EXPO' 98 Marrocos, Lisboa (Portugal), *Editions OKAD.*, 68p.

## Références bibliographiques

**Raven P.H., Evert R.F. &Eichhorn S.E., 2003.** Biologie végétale. *Edition De Boeck Supérieur, 1re édition*, 968p

**Reviere, B., 2002.** Biologie et phylogénie des algues. Belin. 1, 351p.

**Riadi H.,1998.** *Etude nationale sur la biodiversité. Algues marines.* Direction de l'observation, des études et de coordination,98p.

**RNB.1999.** Réseau National de Bassin. Les micropolluants dans les cours d'eau français, 3 années d'observations (1995 à 1997). Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement et les agences de l'eau.France.

**ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V., (2000).** Appl. surf. sci, Vol 167, p51-58.

**Roques.H.(1980).** Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, volume 1, 2eme édition, Technique et Documentation, Lavoisier Paris, 132-145.

**Rorrer, G..L.,Cheney, D.P., 2004.** Bioprocess engineering of cell and tissue cultures for marine seaweeds. *Aquacultural Engineering*.32,11-41.

**Ruiz, G. (2005).** Extraction, Détermination structurale et valorisation chimique de phycocolloïde d'Algue rouge. *Thèse de doctorat en chimie appliquée-chimie des Substances Naturelles, université de limoges, Ecole Doctorale. Sciences-technologie-santé*

**S .El Asri,** « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse de Doctorat université Mohammed V-AGDAL, (2009).

**S. BOURAHLA,** thèse de doctorat, « Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF », Université abdelhamid ibn badis-mostaganem, 2018.

**S. Schubert and R. Freitag, J. Chromatogr. A,** 1142 (2007) 106.

**S.stenek, 1986** "the ecology of coralline algal crusts : convergent patterns and adaptative strategie

**Sadat-Shojai, M., Khorasani, M.-T., Dinpanah-Khoshdargi, E., Jamshidi, A., 2013.** Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta biomaterialia* 9, 7591-7621.

## Références bibliographiques

**Samir Fellous**, Thèse de Doctorat ;’’Etude Biologique et Biochimique de l’Algue Brune *cystoseira amantacea*’’, Université de SBA, 2019.

**Sanchez-Machado, D.I., López-Cervantes, J., López-Hernandez, J. and Paseiro-Losada, p.,2004.** Fatty acids, total lipid, protein and ash contents of processed edible seaweeds. Food Chem.85, 439-444.

**Sandrine GARON-LARDIERE 2004** these de doctorat Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l’algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonnemaisoniales) université de bretagne occidentale.

**Sarah DIALLO-GARCIA**, Thèse de Doctorat ;’’ Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l’identification des sites actifs’’, l’UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, 2012.

*Science & Technology* 24(2006), 506.

**Simon N., 2007.** La reproduction des algues. Station biologique de Roscof.

**Spolaore P., Joannis Cassan C., Duran E., Isambert A. (2006).** Commercial applications of microalgue. Journal of bioscience et bioengineering 101 : 87-96 .

**Stipp , Hochella , Parks ,. Leckie, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(1992)**

**Suzuki, Ishigaki, *Chem. Eng. Commun.* 34(1985), 143.**

**T. A. Kurniawan, W. H. Lo et G. Y. S. Chan (2006).** Journal of Hazardous Materials 129(1-3): 80-100.

**T. Suzuki, K. Ishigaki, *Chem. Eng. Commun.* 34(1985), 143.**

**T. Suzuki, T. Hatsushika and Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 77 (1981) 1059.**

**T.Moriguchi , Yano, Nakagawa, Kaji ; *Journal of Colloid and Interface Science* 260 , 19. (2003).**

**USEPA. 2006.** Les grands lacs. Cheminement de la pollution. Atlas écologique et manuel des ressources. 4eme chapitre.

## Références bibliographiques

**Van den Hoek, C., Mann, D.G., Jahns, H.M.** - Algae. An introduction to phycology. Cambridge University Press, 1996, pp 637.

**Vannice A. (2005).** Kinetic of catalytic reaction. Edition Springer, New York.

**W. Stumm, J.J. Morgan,** Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).

**Williams D.M. & Knapp S., 2010.** Beyond Cladistics: The Branching of a Paradigm. 3

**X. Du,** Y. Chu, S. Xing and L. Dong, J. Mat. Sci., 44 (2009) 6273.

**X. Zhang and K.S. Vecchio,** J. Cryst. Growth, 308 (2007) 133.

**Y. Liu, D. Hou & G. Wang,** «A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods », Mat. Chem. Phys., vol. 86, 69–73, (2004).

**Yoganand, C., Selvarajan, V., Goudouri, O., Paraskevopoulos, K., Wu, J., Xue, D., 2011.** preparation of bovine hydroxyapatite by transferred arc plasma. Current Applied Physics 11, 702-709.

**Yoon H. S., Zuccarello G. C. & Bhattacharya D., 2010.** Evolution history of red algae, 27-42p. In: Seckbach J. & Chapman D.J., Red Algae the Genomic Age. Springer, 498p.

**Yoon H.S., Muller M.K., Sheath R. G., Ott F.D., & Bhattacharya D., 2006.** Defining the major lineages of red algae (Rhodophyta). Journal of Phycology, 42: 482–492.

**Z. Aksu (2005).** Process Biochemistry 40(3-4): 997-1026.

**Z.Hatim, J.Maghnouj, M.El-Kahlaoui et F. Abida,** « Préparation de biocéramiques d'hydroxyapatite à partir de poudre obtenue par précipitation en milieu aqueux », Fiches publiées par l'Université El-Jadida, Maroc, (2006).

**Zhai, R.S., Das,A., Hsu,C.K., Han,C.C., Canteenwala,T., Chiang,L.Y., Chuang,T.J., 2004.** Polymeric fullerene oxide films produced by decomposition of hexanitro [60] fullerene. Carbon 42,395-403.

**Zoubir Belkacemi** Mémoire de Magister ; “Modélisation et Etude de la Faisabilité d'un Réfrigérateur a Adsorption” Université de Batna, 2007.