

République Algérienne Démocratique et Populaire

Université Abdelhamid Ibn  
Badis-Mostaganem  
Faculté des Sciences de la  
Nature et de la Vie



جامعة عبد الحميد بن باديس  
مستغانم  
كلية علوم الطبيعة والحياة

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MER ET DE L'AQUACULTURE

## MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par

**Youcef Sabah**

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER EN HYDROBIOLOGIE MARINE ET CONTINENTALE**

**Spécialité : Bioressources Marines**

### THÈME

**Préparation d'un composite à base de test d'oursin et de carapace de crevette  
pour l'élimination d'un polluant inorganique le Nickel**

Soutenue le 03/07/2022

DEVANT LE JURY

Président : Mr BEKADA Djamel Eddine	Maitre de Conférences A	U. Mostaganem
Examineur : Mme AIT AMEUR Lilia	Maitre de Conférences B	U. Mostaganem
Promotrice : Mme BELHAKEM. Fadela	Maître de conférences A	U. Mostaganem
Co. Promotrice : Mme Medjdoub Aicha		

*Année universitaire 2021/2022*

*A mes parents*

*“La vie, c’est comme une bicyclette, il faut avancer pour ne pas perdre*

*L’équilibre.”*

*Albert Einstein*

*« Je préfère une tête bien faite qu’une tête bien pleine. »*

*Emmanuel Aragon citant Michel de Montaigne*

## REMERCIEMENTS

*Le présent travail a été réalisée au sein du Laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaire (SEA2M) de l'université Abdelhamid Ibn Badis à Mostaganem.*

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

*Je tiens à remercier ma directrice de recherche et d'encadrement **Mme BELHAKEM FADILA** pour la confiance qu'elle m'a accordé pour sa disponibilité et sa rigueur scientifique.*

*Merci pour la grande liberté que vous m'avez laissée afin de réaliser ce travail.*

*Je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour vos conseils, pour vos intérêts portés à mon sujet, votre aide morale et la mise à ma disposition de tous ses moyens afin de bien mener ce travail.*

*Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la présence de ma promotrice **Mme MEDJDOUB AICHA** j'ai beaucoup appris tant dans le domaine scientifique qu'humain. Je tiens à la remercier pour son suivi au jour le jour, son temps accordé, sa patience et surtout son soutien. Je m'estime très chanceuse d'avoir été si bien encadrée.*

*Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leurs contributions et pour avoir provoqué un échange scientifique très intéressant et enrichissant, pour leur lecture attentive de mon mémoire et leurs conseils pertinents, **Mr BEKADA DJAMEL EDDINE** qui a présidé le jury, ainsi que **Mme AIT AMEUR LILIA** pour avoir accepté d'examiner et de juger mon travail.*

*Enfin je remercie mes très chers parents qui ont toujours veillé à mon bien –être et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.*

## DEDICACE

*Je dédie ce travail :*

*A mes parents qui me sont très chers pour leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leurs soutiens et leurs prières tout au long de mes études. Ils m'ont toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fiers de moi et de mon travail, car je suis fière d'avoir de tels parents.*

*A mes chères sœurs Badra et Nour el Houda à mon seul frère Abdel Djalal, à ma deuxième maman ma chère tante Fatouma et à toute ma famille.*

*A tous mes amis et mes collègues et à tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.*

*A tous ceux qui m'ont aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*

*Et enfin, A ma chère Grand-mère que dieu la bénisse ce travail est pour toi, et est le fruit de ton amour et de tes prières.*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

# TABLE DES MATIERES

**Remercîments**

**Dédicaces**

**Table des matières**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des abréviations**

**Résumé**

**Abstract**

**Introduction**

## Chapitre I : pollution et dépollution

1	Synthèse de connaissance sur la pollution .....	4
1.1	La pollution de l'eau .....	4
1.2	Définition de la pollution de l'eau.....	4
1.3	La pollution de l'écosystème marins .....	5
1.4	Source de la pollution marins .....	6
1.5	Réglementation en matière de pollution.....	7
1.6	Différents types de pollution.....	9
1.6.1	Selon la source des substances polluantes.....	9
1.6.2	Selon la nature des polluants .....	11
1.7	Les facteurs de la pollution .....	13
1.7.1	Les paramètres physiques.....	13
1.7.2	Les paramètres biologiques .....	13
1.7.3	Les paramètres chimiques .....	14
1.7.4	La demande biochimique en oxygène en 5 jours (DBO5).....	14
1.7.5	Les matières en suspension MES.....	14
1.8	Les types de polluants .....	14
1.8.1	Les macros polluants.....	14
1.8.2	Les micropolluants .....	15
1.9	Les conséquences de la pollution .....	15
1.9.1	Conséquences esthétiques .....	15
1.9.2	Conséquences sanitaires .....	15

1.9.3	Conséquences écologiques .....	16
1.9.4	Conséquences agricoles.....	16
1.9.5	Conséquences industrielles.....	16
1.10	Effluents industriels aqueux .....	16
1.11	Origine des effluents .....	17
1.12	Les types des effluents.....	17
1.12.1	Les effluents de fabrication.....	17
1.12.2	Les effluents particuliers.....	17
1.12.3	Les effluents des machines .....	17
1.12.4	Les effluents occasionnels .....	17
1.13	Pollution par les métaux lourds .....	18
1.13.1	Définition des métaux lourds .....	18
1.13.2	Origine des métaux lourds.....	28
2	Les différentes techniques de dépollution .....	28
2.1	Dépollution d'effluents .....	28
2.2	Techniques de dépollution.....	28
3	Synthèse de connaissance sur l'adsorption.....	30
3.1	Définition de l'adsorption .....	30
3.2	Principe .....	31
3.3	Types d'adsorption.....	32
3.3.1	Adsorption physique « La physisorption ».....	32
3.3.2	Adsorption chimique « La chimisorption » .....	32
3.4	La cinétique d'adsorption .....	33
3.5	Phénomène d'interface solide/liquide .....	34
3.6	Facteurs influençant l'adsorption .....	35
3.6.1	Concentration.....	35
3.6.2	Vitesse d'adsorption.....	35
3.6.3	Nature de l'adsorbant .....	35
3.6.4	Nature de l'adsorbat .....	35
3.6.5	Effet de PH .....	35
3.7	Les isothermes d'adsorption .....	36
3.7.1	Modèle de Langmuir .....	37
3.7.2	Modèle de Freundlich .....	38
3.8	Utilisation de l'adsorption.....	39
3.9	Importance de l'adsorption.....	40
3.10	L'adsorbant.....	40

3.10.1	Structure poreuse et surface spécifique.....	40
3.10.2	Différents types d'adsorbants.....	42
1	Partie 01 .....	45
1.1	Généralités sur les bioindicateurs :.....	45
1.2	Généralités sur les oursins <i>Paracentrotus lividus</i> (Lamarck, 1816).....	46
1.2.1	Définition .....	47
1.2.2	Systématique et distribution géographique :.....	47
1.2.3	Caractères morphologiques : .....	49
1.2.4	Rôle Ecologique :.....	51
1.3	Hydroxyapatites .....	52
1.3.1	Généralités .....	52
1.3.2	Phosphates de calcium .....	52
1.3.3	L'hydroxyapatite .....	53
1.3.4	La substitution .....	53
1.3.5	Les propriétés chimiques et physiques caractéristiques de l'hydroxyapatite .....	55
1.3.6	Source des apatites .....	55
1.3.7	Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatites en solution aqueuse.....	56
1.3.8	Domaine d'utilisation .....	58
2	Partie 02 .....	59
2.1	Généralité sur la crevette rouge .....	59
2.2	Présentation de l'espèce.....	59
2.3	Taxonomie et position systématique .....	60
2.4	Biologie d' <i>Aristeus antennatus</i> (Risso, 1816) .....	60
2.4.1	Reproduction.....	60
2.4.2	Respiration.....	62
2.4.3	Excrétion.....	62
2.4.4	Digestion.....	62
2.4.5	System nerveux.....	62
2.4.6	La métamorphose .....	62
2.4.7	Régime alimentaire .....	63
2.4.8	Habitat et REPARATION D' <i>ARISTEUS antennatus</i> (Risso, 1816) .....	63
2.5	La chitine et le chitosane .....	64
2.5.1	La chitine .....	64
2.5.2	Source de la chitine .....	64
2.5.3	Production de la chitine.....	65
2.5.4	Les propriétés de la chitine .....	65



2.5.5	Le chitosane .....	66
2.5.6	Production de châtaigne à partir de la chitine (processus de désacétylation).....	66
2.5.7	Propriété physico- chimiques du chitosane.....	67
2.5.8	Propriétés biologiques du chitosane.....	68
2.5.9	Les applications du chitosane.....	68
1	Matériel.....	72
1.1	Matériel biologique .....	72
1.1.1	Collecte des carapaces de crevette et de test et épines des oursins .....	72
1.2	Matériel d'analyse.....	73
1.2.1	Solvant et réactifs utilisés.....	73
1.2.2	Verrerie de laboratoire.....	73
1.2.3	Appareillage .....	74
2	Méthodes.....	74
2.1	Préparation d'adsorbant.....	74
2.1.1	Synthèse des hydroxyapatites.....	74
2.1.2	Synthèse de chitosane.....	78
2.1.3	Préparation du composite .....	83
2.2	Caractérisation de composite (CS/HAP) .....	84
2.2.1	Analyse Spectroscopie infrarouge FTIR.....	84
2.2.2	Détermination du pH au point de charge nulle.....	84
2.3	Application de l'adsorption .....	84
2.3.1	Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	84
2.3.2	Effet de la dose d'adsorbant.....	85
2.3.3	Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	85
2.3.4	Etude de l'influence de la température.....	85
2.3.5	Effet du pH .....	85
2.3.6	Isotherme d'adsorption des substances étudiées.....	86
1	Caractérisation de composite (CS/HAP).....	88
1.1	Résultat d'analyse Spectroscopie infrarouge FTIR.....	88
1.2	Détermination du pH au point de charge nulle.....	89
2	Etude de l'adsorption des ions de nickel PAR le composite (CS/HAP).....	90
2.1	Résultat d'établissement de la courbe d'étalonnage.....	90
2.2	Résultats d'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant (composite) pour l'adsorption du Nickel 91	
2.3	Résultats de détermination du temps d'équilibre du Nickel .....	92

2.4	Résultats de l'étude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Nickel	94
2.5	Résultats de l'étude de l'effet de pH sur l'adsorption du Nickel .....	95
2.6	Résultats de l'isotherme d'adsorption du nickel .....	96

## **Conclusion**

## **Références bibliographiques**

## LISTES DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : Source principale de la pollution du milieu marins ( <b>Maxime Perrot</b> ) .....	7
<b>Figure I.2</b> : Différentes types d'anomalies larvaires (oursin méditerranéenne) dues à la contamination Par le cadmium ( <b>Y. Chambost ; 2010</b> ) .....	19
<b>Figure I.3</b> : géochimie du mercure dans le milieu marin ( <b>Amyot et al, 1997 ; Mason et al, 1996</b> ) .....	20
<b>Figure I.4</b> : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse.....	31
<b>Figure I.5</b> : Classification des isothermes selon B.E.T.....	36
<b>Figure I.6</b> : Représentation graphique de l'équation de Langmuir.....	38
<b>Figure I.7</b> : Représentation graphique de l'équation de Freundlich.....	39
<b>Figure I.8</b> : Distribution de tailles de pores dans les charbons.....	41
<b>Figure II.9</b> : Arbre phylogénétique des Echinodermata. ( <b>Sylvain couvray.,2014</b> ) .....	47
<b>Figure II.10</b> : Distribution géographique (en rouge) de l'oursin <i>P.lividus</i> ( <b>SOUALII ,2008</b> ).....	48
<b>Figure I.11</b> : Anatomie externe de l'oursin régulier <i>P.lividus</i> <b>A</b> : Face orale <b>B</b> : Face Aborale ( <b>Grosjean.2001</b> ) .....	49
<b>Figure II.12</b> : Photos montrant la morphologie externe de l'oursin <i>Paracentrotus lividus</i> . .....	50
<b>Figure II.13</b> : Test d'oursin forte porosité ( <b>H.A. Schwarz, Gesammelte Mathematische Abhandlugen 1890</b> ) .....	50
<b>Figure II.14</b> : squelettes d'oursin ( <b>H.A. Schwarz, Gesammelte Mathematische Abhandlugen 1890</b> ) .....	51
<b>Figure II.15</b> : Anatomie externe d' <i>Aristeus antennatus</i> ( <b>Risso,1816</b> ) .....	60
<b>Figure II.16</b> : Cycle biologique des crevettes rouge ( <b>Rafalimanana, 2003</b> ) .....	61
<b>Figure II.17</b> : répartition géographique d' <i>Aristeus antennatus</i> ( <b>Risso, 1816</b> ) .....	63

<b>Figure II.18</b> : Structure chimique de la chitine ( <b>Le Roux, 2012</b> ) .....	64
<b>Figure II.19</b> : la structure chimique du chitosane ( <b>le Roux,2012</b> ) .....	66
<b>Figure III.20</b> : Echantillons de crevette rouge <i>Aristeus antennatus</i> (Risso, 1816). .....	72
<b>Figure III.21</b> : Récolte des spécimens d'oursins <i>Paracentrotus lividus</i> (Lamarck, 1816) ...	73
<b>Figure III.22</b> : Traitement des échantillons d'oursins <i>Paracentrotus lividus</i> au niveau de laboratoire.....	75
<b>Figure III.23</b> : Traitement chimique à base de Phosphate monoammonique $NH_4H_2PO_4$ .....	76
<b>Figure III.24</b> : Filtrage et rinçage du mélange après agitation.....	76
<b>Figure III.25</b> : Schéma du protocole de préparation d'hydroxyapatite avec du $NH_4H_2PO_4$ .....	77
<b>Figure III.26</b> : Coproduits des crevettes <i>Aristeus antennatus</i> (carapace, têtes, appendices) ...	78
<b>Figure III.27</b> : broyage des crevettes <i>Aristeus antennatus</i> .....	78
<b>Figure III.28</b> : Tamisage de la poudre broyer.....	79
<b>Figure III.29</b> : Différente étapes de déminéralisation et filtrage.....	80
<b>Figure III.30</b> : Aspect du chitosane après désacétylation. NaOH à 50%.....	81
<b>Figure III.31</b> : Schéma du protocole de préparation du chitosane à partir de la chitine.....	82
<b>Figure III.32</b> : Schéma du protocole de préparation du composite (CS/HAP) .....	83
<b>Figure IV.33</b> : Spectre à infrarouge du composite (CS/HAP) analysé.....	89
<b>Figure IV.34</b> : Représentation graphique de pHpcz.....	89
<b>Figure IV.35</b> : Courbe d'étalonnage du Nickel.....	90
<b>Figure IV.36</b> : Effet de la dose du matériau sur l'adsorption du Nickel par le composite (CS/HAP) ( $C_0=20\text{mg/L}$ et $C_0=25\text{mg/l}$ ) .....	92
<b>Figure IV.37</b> : Taux d'élimination du Nickel en fonction du temps par le composite (CS/HAP) ( $C_0= 20 \text{ mg/l}$ et $C_0= 25 \text{ mg/l}$ ) .....	93

<b>Figure IV.38</b> : Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Ni <sup>2+</sup> par le biosorbant (composite) à différentes températures.....	94
<b>Figure IV.39</b> : Représentation graphique de l'effet de pH de l'adsorption du Nickel par le composite (CS/HAP) (C <sub>0</sub> = 20 mg/L) .....	95
<b>Figure IV.40</b> : représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du Nickel par le composite (CS/HAP) .....	97
<b>Figure IV.41</b> : représentation graphique de modèle Langmuir.....	97
<b>Figure IV.42</b> : représentation graphique de modèle Freundlich.....	98

## LISTES DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1 :</b> Normes tunisiennes (NT 106.02) des rejets d'effluents.....	8
<b>Tableau I.2 :</b> Polluants des eaux usées et leurs sources ( <b>Crini et Badot,2007</b> ) .....	13
<b>Tableau I.3 :</b> principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique...34	
<b>Tableau I.4 :</b> Contribution typique des pores d'un adsorbant ( <b>Dubinin, 1979</b> ) .....	41
<b>Tableau II.5 :</b> La classification systématique de l'oursin.....	48
<b>Tableau II.6 :</b> La classification systématique d' <i>Aristeus antennatus</i> ( <i>Risso, 1816</i> ) .....	60
<b>Tableau IV.7 :</b> Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Nickel.....	90
<b>Tableau IV.8 :</b> Effet de la dose sur l'adsorption du Nickel par le matériau ( $C_0= 20$ mg/l) .....	91
<b>Tableau IV.9 :</b> Effet de la dose sur l'adsorption du Nickel par le matériau ( $C_0= 25$ mg/l) ...	91
<b>Tableau IV.10 :</b> Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Nickel par le biosorbant ( $C_0= 20$ mg/l) .....	92
<b>Tableau IV.11 :</b> Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Nickel par le biosorbant ( $C_0= 25$ mg/l) .....	93
<b>Tableau IV.12 :</b> Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Nickel par le biosorbant Étudié avec ( $C_0= 20$ mg/L) .....	94
<b>Tableau IV.13 :</b> Effet du pH sur l'adsorption du Nickel par le biosorbant ( $C_0= 20$ mg/L) .....	95
<b>Tableau IV.14 :</b> Isotherme d'adsorption du Nickel par le composite (CS/HAP) .....	96

## LISTE DES ABREVIATIONS

**ppm** : partie par million

**Z** : numéro atomique

**DCO** : demande chimique en oxygène

**DBO** : Demande biochimique ou biologique en oxygène

**Kcal** : Kilo calories

**C°** : degré Celsius

**Ceq** : concertation d'équilibre

**Qe** : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant

**IF** : infrarouge

**Abs** : Adsorption

**µm** : Micromètre

**FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**PHpcz** : pH de Point de Charge Zéro

**Uv** : ultra-violet

**C0** : concentration initiale

## RESUME

Les rejets des industries du textile et les eaux usées urbaines drainent de grandes quantités de métaux lourds qui représentent un risque potentiel pour les écosystèmes et la santé humaine. Parmi les traitements proposés, les techniques d'adsorption semblent particulièrement prometteuses.

L'objectif de cette étude c'est de proposer un traitement d'assainissement de ces eaux basé sur l'utilisation d'un composite synthétisé à partir de deux matériaux une hydroxyapatite et un chitosane (CS/HAP) extraite des déchets de crevettes *Aristeus antennatus* (têtes et carapaces) et de tests et épines des oursins *Paracentrotus lividus* avec un traitement chimique suivi d'une activation thermique selon un protocole bien déterminé dans un but d'étudier et de définir la capacité d'adsorption d'un polluant inorganique le Nickel (Ni) avec deux concentrations 20 mg/l et 25 mg/l. La méthodologie adoptée a consisté à caractériser le composite par une analyse à infrarouge puis le tester pour son pouvoir d'adsorption de Nickel en fonction du temps, de la masse, de pH et de la température.

Les conditions optimales pour un maximum d'élimination du Nickel : une masse d'adsorbant de 0.3g et un temps de contact de 30min respectivement, une température de 25°C et un pH de 6.2. Le modèle de Langmuir qui exprime et confirme le palier de saturation de l'adsorbant, les résultats des expériences réalisées a permis d'obtenir une capacité maximale d'adsorption de  $b=16.27\text{mg/g}$ .

Selon nos résultats, la biomasse marine sélectionnée est très prometteuse pour le traitement des eaux contaminées par des polluants inorganiques. La valeur des ressources naturelles locales peut être pleinement exploitée dans le cadre du développement durable en réduisant la pression sur l'environnement et en conférant une valeur ajoutée considérable aux matériaux naturels sous-utilisés.

**Mots clés :** Crevette *Aristeus antennatus*, Oursins *Paracentrotus lividus*, Adsorption, Nickel, Hydroxyapatite, Chitosane.



## ABSTRACT

Textile industry discharges and urban wastewater drain large quantities of heavy metals that represent a potential risk to ecosystems and human health. Among the proposed treatments, adsorption techniques seem particularly promising.

The objective of this study is to propose a treatment of sanitation of these waters based on the use of a composite synthesized of two materials a hydroxyapatite and a chitosan (CS/HAP) extracted from the waste of shrimps *Aristeus antennatus* (heads and carapaces) and of tests and spines of sea urchins *Paracentrotus lividus* with a chemical treatment followed by a thermal activation according to a well determined protocol in order to study and define the adsorption capacity of an inorganic pollutant Nickel (Ni) with two concentrations 20 mg/l and 25 mg/l. The methodology adopted consisted in analyzing the composite by infrared and then testing it for its power of adsorption of Nickel as a function of time, mass, pH and temperature.

The optimal conditions for maximum removal of Nickel : an adsorbent mass of 0.3g and a contact time of 30min respectively, a temperature of 25°C and a pH of 6.2. The Langmuir model which expresses and confirms the saturation level of the adsorbent, The results of the experiments carried out allowed to obtain a maximum adsorption capacity of  $b=16.27\text{mg/g}$ .

According to our results, the selected marine biomass is very promising for the treatment of waters contaminated with inorganic pollutants. The value of local natural resources can be fully exploited in the context of sustainable development by reducing the pressure on the environment and conferring considerable added value to underutilized natural materials.

**Keywords :** Shrimp *Aristeus antennatus*, Sea urchins *Paracentrotus lividus*, Adsorption, Nickel, Hydroxyapatite, Chitosan.

## ملخص

التصريف من صناعات النسيج ومياه الصرف الصحي الحضرية تستنزف كميات كبيرة من المعادن الثقيلة التي تمثل خطرًا محتملاً على النظم البيئية وصحة الإنسان. من بين العلاجات المقترحة، تبدو تقنيات الامتصاص واعدة بشكل خاص.

الهدف من هذه الدراسة هو اقتراح معالجة تنقية لهذه المياه على أساس استخدام مركب من مادتين، هيدروكسيباتيت وشيتوزان (CS / HAP) مستخلصين من مخلفات الجمبري *Aristeus antennatus* (رؤوس وصدفيات) وقوقعة واشواك قنفاذ البحر *Paracentrotus lividus* مع المعالجة الكيميائية يليها التنشيط الحراري وفقاً لبروتوكول محدد جيداً بهدف دراسة وتحديد قدرة امتصاص ملوث غير عضوي Nickel (Ni) بتركيزين 20 مجم / لتر و 25 ملغم / لتر. تتكون المنهجية المعتمدة من تحليل المركب بالأشعة تحت الحمراء ثم اختباره لقدرته على امتصاص النيكل كدالة للوقت والكتلة ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة.

لظروف المثلى للتخلص الأقصى من النيكل: كتلة ماصة 0.3 جرام ووقت تلامس 30 دقيقة على التوالي، ودرجة حرارة 298 درجة مئوية ودرجة حموضة 6.2. تم تطبيق نموذج Langmuir الذي يعبر عن مستوى تشبع المادة الماصة. نتائج التجارب التي أجريت سمحت بالحصول على قدرة امتصاص قصوى ب = 16.27 ملجم / جم.

وفقاً لنتائجنا، تعتبر الكتلة الحيوية البحرية المختارة واعدة جداً في معالجة المياه الملوثة بالملوثات غير العضوية. يمكن استغلال قيمة الموارد الطبيعية المحلية بالكامل في إطار التنمية المستدامة من خلال تقليل الضغط على البيئة وإعطاء قيمة مضافة كبيرة للمواد الطبيعية غير المستغلة بالكامل.

**الكلمات المفتاحية:** الجمبري *Aristeus antennatus*، قنفاذ البحر *Paracentrotus lividus*، الامتزاز، النيكل، هيدروكسيباتيت، الشيتوزان.

# **Introduction générale**

## INTRODUCTION

L'eau joue un rôle vital dans la vie des êtres vivants. Bien que de larges pans de la surface de notre planète soient recouvertes d'eau, seuls 3% des réserves correspondent à de l'eau douce, et sont donc propres à la consommation ou à une utilisation directe pour les besoins domestiques, agricoles ou industriels.

L'eau douce, c'est l'eau des glaciers et des banquises. Une eau malheureusement inutilisable à l'état naturel parce qu'elle est gelée. C'est aussi l'eau des fleuves, des rivières, des lacs et des nappes souterraines. C'est cette eau que l'homme utilise pour boire et s'alimenter. Mais sa quantité disponible ne représente qu'un millionième de l'eau sur terre (**CHEBIRA, A. S. E. et al, 2008**). L'eau potable devient une denrée de plus en plus rare, il est donc de plus en plus urgent de la protéger.

La qualité de l'eau est un facteur important dans la sauvegarde de la santé humaine depuis l'Antiquité. Aujourd'hui, l'un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est exacerbée par les activités humaines. Partout dans le monde, la qualité de l'eau se détériore en raison des déchets de l'industrie chimique.

Parmi les polluants qui présentent un risque potentiel pour la nature figurent les colorants et les métaux lourds, qui sont des polluants traces qui peuvent causer des dommages même en petites quantités car leur toxicité se produit par bioaccumulation. En effet, les collectivités locales sont confrontées au problème du traitement des eaux des rejets ménagers et industriels contenant des polluants nocifs aux effets mutagènes et cancérigènes.

Les métaux lourds sont classés dans la liste des polluants les plus dangereux. Ces derniers présents dans les eaux usées polluées sont produits par une variété d'activités industrielles liées à l'exploitation minière, à la transformation des métaux, et à l'utilisation de substances contenant des métaux. La pollution de l'environnement par les effluents contenant des métaux lourds est une grande préoccupation ; ils ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants (**Academique, M. (2019)**).

Pour cela, la nécessité d'un traitement adéquat des eaux usées contribuerait à l'amélioration de la qualité de ces eaux polluées.

Devant cette situation, Il existe plusieurs mécanismes de dépollution. Chimique, physiques, biologiques ou mixtes afin de traiter et réduire tant bien que mal la concentration des métaux lourds,

parmi ces traitements on distingue : la coagulation, la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption. Mais le problème qui se pose c'est le coût élevé de ces traitements. C'est pourquoi, des investigations sur de nouveaux procédés plus efficaces et moins coûteux seraient intéressantes.

C'est ainsi que des recherches ont été menées pour des procédés de traitement utilisant des matériaux naturels moins coûteux tels que l'hydroxyapatites et le chitosane, qui sont les biopolymères les plus attractifs économiquement pour le traitement des eaux usées en raison de leurs propriétés inhérentes et de leur abondance. De plus, ils sont biodégradables et bioabsorbables, deux propriétés fondamentales devenues obligatoires pour la protection de l'environnement à notre époque.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour traiter les effluents chargés en métaux lourds, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées, et parce qu'elle est abordable et moins coûteuse. En effet l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc...

Notre sujet de recherche a pour but la préparation d'un composite à base de carapace et test de deux espèces marines : les oursins *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816) et les crevettes *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) échantillonner sur la cote de Mostaganem et utiliser comme adsorbants en vue de leur utilisation dans la décontamination des eaux résiduaires des polluants organiques et inorganiques.

Le présent travail est structuré en quatre chapitres dont le premier est consacré à une revue bibliographique traitant des généralités sur la pollution et la dépollution des eaux usées chargées en métaux lourds.

Un deuxième chapitre comprenant des généralités sur les adsorbants utilisés dans cette étude.

Un troisième chapitre décrit le protocole expérimental exécuté et les différentes méthodes utilisées dans la préparation du composite et les méthodes d'analyse utilisées dans les essais d'adsorption du Nickel (Ni<sup>2+</sup>) par les biomatériaux.

Dans le quatrième chapitre nous présentons l'essentiel de nos résultats que nous confrontons à ceux publiés par d'autres chercheurs avant de conclure et d'évoquer les perspectives ouvertes par cette problématique en matière de dépollution étendue à d'autres substances.

# **Chapitre I**

## **Pollution et dépollution**

L'objectif de ce chapitre est d'effectuer une synthèse bibliographique sur la pollution et les techniques modernes et classiques de dépollution.

Ce chapitre est composé de trois parties nous commencerons par une première partie qui comprend une revue sur la pollution en faisant ressortir les différents types de pollutions, suivi d'une deuxième partie où nous allons présenter les différentes techniques de dépollution, enfin nous finissons par une troisième partie qui décrit le phénomène de l'adsorption et son utilité.

## **1 SYNTHÈSE DE CONNAISSANCE SUR LA POLLUTION**

### **1.1 La pollution de l'eau**

Avec le développement industriel, les problèmes de pollution de l'eau ont pris un tour d'abord régional puis continental et désormais, maintenant, il est mondial. Une grande quantité d'eau est polluée par les usages industriels, agricoles ou encore domestiques. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature, polluée car chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds. Plus de 85% de l'eau consommée par l'industrie sont retournés à la nature sous forme d'eau usée **(Gupta, 1992)**.

Des évaluations récentes ont permis de rapporter que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égout, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et en agriculture **(PNUE, 1991)**.

Combattre cette pollution est plus difficile parce qu'elle est diluée dans l'eau et souvent invisible, et parce que certaines substances toxiques qui ont pénétré dans le sol n'agissent généralement qu'à long terme, et parce que de nombreux polluants ont une synergie complexe.

### **1.2 Définition de la pollution de l'eau**

Le terme « pollution » désigne la présence d'une substance au-delà d'un seuil pour lequel des effets négatifs sont susceptible de se produire ou toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction de substances chimiques artificielles ; toute perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ; toute altération d'une biocénose naturelle provoquée par une modification due à l'homme de l'abondance de certaines de ses espèces ou à la pullulation d'espèces exotiques introduites dans des habitats éloignés de leur aire d'origine **(Ramade, 2007; Cemagref, 2011)**.

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique ou biologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie et l'équilibre de milieu aquatique, compromet les utilisations de l'eau (**Brémaud et al, 2006 ; Berg et al., 2009**).

### **1.3 La pollution de l'écosystème marins**

La pollution marine a tendance à s'accroître au cours des dernières années. Il s'agit principalement de la pollution côtière, en raison du développement des agglomérations urbaines le long des côtes et cette pollution est particulièrement intense dans les estuaires et les mers semi fermées (baltique, méditerranée) où sont piégés les agents polluants. Ces agents sont constitués de sédiments provenant de l'érosion hydrique et de polluants chimiques provenant des égouts et des évacuations industrielles (**Lacaze, et al, 1996**).

La pollution marine a été définie par le **GESAMP** (Groupe Mixte d'Experts chargé d'étudier les Aspects Scientifiques de la Protection de l'environnement Marin) comme étant :

« L'introduction par l'homme, directement ou indirectement, de substances ou d'énergie dans l'environnement marin pouvant entraîner des effets délétères, tels que dommage aux ressources biologiques, danger pour la santé humaine, entraves aux activités maritimes, y compris les pêcheries, détérioration des qualités de l'eau de mer pour son utilisation et réduction des possibilités dans le domaine des loisirs ». (**GESAMP,1889**).

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 (**Goeury D, 2014**).

La qualité du milieu marin est menacée parce que l'océan est loin d'être inépuisable et inaltérable, sert de réceptacle mondial à l'ensemble des déchets produits par les activités humaines, qu'ils proviennent de l'urbanisation, de l'agriculture, de l'industrialisation et du transport maritime. Ces déchets rejetés dans le milieu marin ne deviennent véritablement polluants que s'ils portent atteinte aux organismes marins et par voie de conséquence à l'espèce humaine qui exploite les ressources marines (**Ramande, 1982**).



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**).

#### **1.4 Source de la pollution marins**

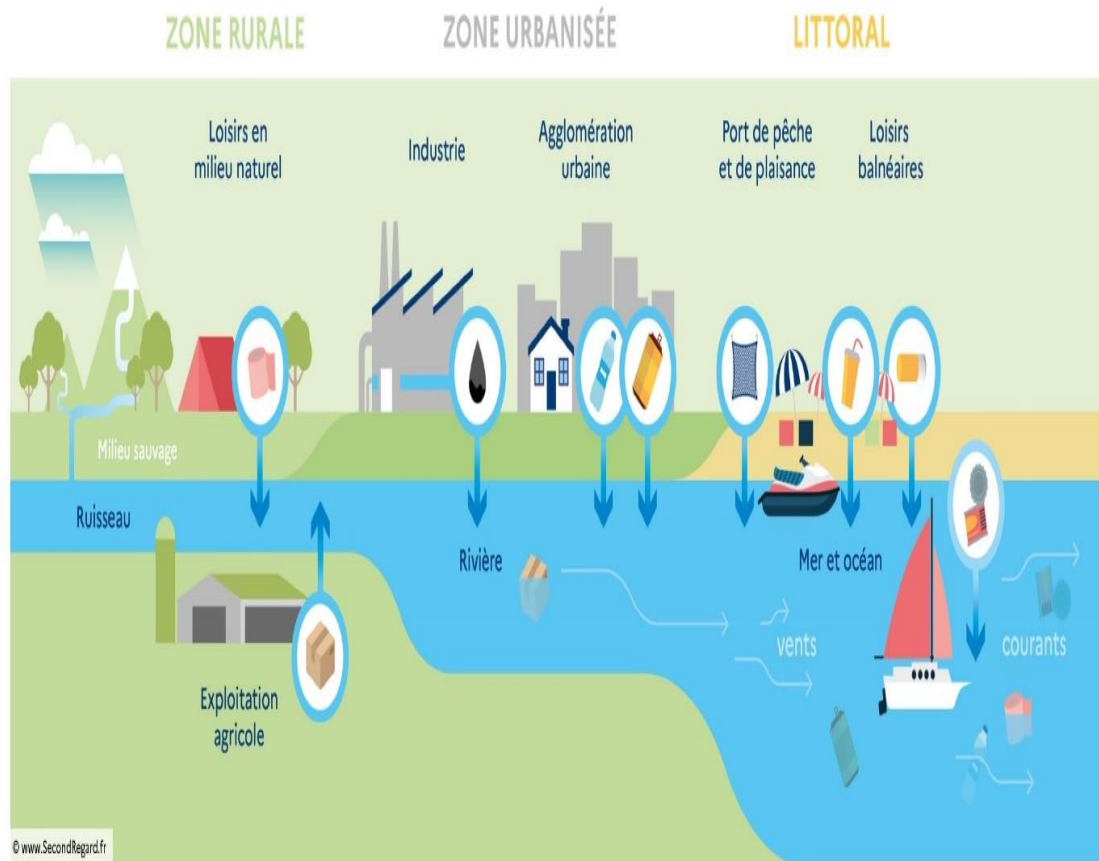
Actuellement, la pollution de l'eau est devenue une préoccupation en raison des effets néfastes observés sur les écosystèmes et les organismes. Malgré cette reconnaissance, la dégradation du milieu marin continue de s'intensifier.

L'histoire de la pollution de l'eau remonte au début de l'histoire de la civilisation humaine.

En effet, Les principales sources de pollution de l'eau sont anthropiques, la pollution est souvent générée et émise par des activités humaines telles que :

- L'agriculture (par exemple les engrais, les pesticides et les produits agrochimiques).
- L'industrie (par ex. métaux lourds, éléments traces et composés organiques).
- La Planification urbaine (ex. agents pathogènes, matières organiques, métaux lourds et éléments traces dans les eaux usées).
- Le Tourisme (ex : déchets plastiques sur le littoral), etc...

Par conséquent, les sources de pollution du milieu marin sont multiformes. Ils comprennent également, L'eutrophisation, qui peut entraîner des changements importants dans la composition de la communauté marine, la prolifération d'algues et la toxicité pour les organismes, etc. et des sédiments capables d'adsorber divers polluants.



**Figure I.1 :** Source principale de la pollution du milieu marins (Maxime Perrot)

### 1.5 Réglementation en matière de pollution

Les réglementations sur les rejets d'eaux usées deviennent de plus en plus strictes. La Tunisie réglemente le rejet des eaux usées dans le milieu aquatique (NT 106.02, 1989).

Le tableau I.1 présente les limites réglementaires de ces émissions.

**Tableau I.1** : Normes tunisiennes (NT 106.02) des rejets d'effluents.

<b>Paramètres</b>	<b>Domaines publics Hydraulique</b>	<b>Canalisations Publiques</b>	<b>Domaine public Maritime</b>
PH	6,5-8,5	6,5-9,0	6,5-8,5
MES (mg/l)	30	400	30
DCO (mg O <sub>2</sub> /l)	90	1000	90
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	30	400	30
Chlorure (mg/l)	600	700	Sans exigence
Chlore actif (mg CL <sub>2</sub> /l)	0.05	1	0,0,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	600	400	1000
Na <sup>+</sup> (mg/l)	300	1000	Sans exigence
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	50	90	90
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	0.5	10	5

## 1.6 Différents types de pollution

### 1.6.1 Selon la source des substances polluantes

Selon la source des polluants, la pollution peut être divisée en quatre catégories : la pollution agricole, la pollution industrielle, la pollution domestique et urbaine et la pollution naturelle (**Brémaud et al., 2006**).

#### 1.6.1.1 Pollution agricole

Elle a pour origine les cultures et les fermes. Les principaux polluants sont : les sels minéraux en grandes quantités (d'azote, de potassium et de phosphate) et des produits chimiques (produits phytosanitaires et herbicides) (**Faurie et al., 2012**).

Les herbicides, pesticides et autres produits phytosanitaires sont de plus en plus utilisés et s'accumulent dans les sols, les nappes phréatiques et la chaîne alimentaire. En Bretagne (France), certaines rivières ont enregistré des teneurs en nitrates supérieures à 50 mg/L, et ces minéraux peuvent polluer lorsque des engrais riches en azote et en phosphore sont épandus en plus grande quantité que les plantes n'en ont besoin. Sol et eau (**Brémaud et al., 2006**).

##### 1.6.1.1.1 Engrais chimique

Les engrais sont des substances, le plus souvent des mélanges d'éléments minéraux, destinées à apporter aux plantes des compléments d'éléments nutritifs, de façon à améliorer leur croissance, et à augmenter le rendement et la qualité des cultures. Le risque environnemental le plus cité est celui de la pollution de l'eau potable ou de l'eutrophisation des eaux, lorsque les engrais, organiques ou minéraux, répandus en trop grande quantité par rapport aux besoins des plantes et à la capacité de rétention des sols, qui dépend notamment de sa texture, sont entraînés vers la nappe phréatique par infiltration, ou vers les cours d'eau par ruissellement (**Brissaud et al., 1982**).

##### 1.6.1.1.2 Pesticides

Un pesticide est une substance répandue sur une culture pour lutter contre des organismes considérés comme nuisibles. C'est un terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides et les parasitocides. Ils s'attaquent respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, aux mauvaises herbes et aux vers parasites. Les pesticides, leurs

produits de dégradation et leurs métabolites peuvent contaminer tous les compartiments de l'environnement (eau-sol-air) (**Oued, E. et al., 2018**).

#### **1.6.1.2 Pollution industrielle**

Elle provient des usines et se caractérise par la présence de plusieurs contaminants, selon l'utilisation de l'eau dans les procédés industriels (refroidissement, lavage, extraction, dissolution, etc.).

Selon l'activité industrielle, on distingue les matières grasses et organiques (industrie agro-alimentaire, abattoirs et raffinage), les hydrocarbures (industrie pétrolière, transport), les métaux (traitement de surface, métallurgie), les acides et bases et divers produits chimiques (industries chimiques et pharmaceutiques, tanneries), métaux (traitement de surface, métallurgie), matières radioactives (centrales nucléaires, stockage de déchets radioactifs)

Ces polluants industriels peuvent causer des pollutions organiques, chimiques ou physiques (réchauffement des centrales thermiques, matières en suspension de la sidérurgie, radioactivité ...) (**Brémaud et al., 2006**). Il peut y avoir des effets toxiques sur les organismes par l'accumulation de certains éléments dans les aliments comme les métaux et les pesticides (**Calvet et al., 2005**).

#### **1.6.1.3 Pollution domestique et urbaine**

Elle provient des habitations et elle est, en générale, véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. La pollution domestique se caractérise par des germes fécaux, de fortes teneurs en matières organiques, des sels minéraux (azote, phosphore) et des détergents (**Faurie et al., 2012**).

Les eaux usées domestiques et urbaines peuvent être responsables de l'altération des conditions de transparence et d'oxygénation de l'eau (les détergents causent un film et une mousse en surface de l'eau), ainsi que du développement de l'eutrophisation dans les rivières (**Brémaud et al., 2006**).

#### **1.6.1.4 Pollution naturelle**

Certains auteurs pensent que divers phénomènes naturels sont également responsables de pollutions : par exemple, les éruptions volcaniques, les déversements sous-marins

d'hydrocarbures, le contact avec des veines géologiques (métaux lourds), des sources minérales thermiques, etc. (Faurie et al., 2012).

Le tableau I.2 montrent des exemples de polluants importants des eaux usées.

## **1.6.2 Selon la nature des polluants**

Selon la nature des polluants, on distingue divers types de pollution : pollution chimique, physique et biologique.

### **1.6.2.1 Pollution chimique**

La pollution chimique n'est qu'un mode possible de perturbation anthropique du milieu marin, qui comprend également la pollution bactérienne, la pollution thermique, les effets liés à l'apport de grandes quantités de déchets, de sédiments ou l'introduction d'espèces exotiques. En ce qui concerne les produits chimiques, le terme pollution est associé à des effets nocifs sur la faune et la flore marines. En leur absence, il convient de parler de pollution chimique du milieu aquatique en se référant uniquement à la présence de substances dans le milieu (Rejeseck F.,2002).

Les polluants de nature chimique, dissous ou en suspension dans l'eau, sont des substances toxiques pour la flore, la faune et l'homme, et présents à des concentrations telles dans les milieux naturels qu'ils ont des répercussions sur l'environnement et la santé. Les polluants connus du public et que l'on retrouve dans les effluents sont nombreux, allant des nitrates, phosphates, détergents, produits phytosanitaires (pesticides), solvants chlorés, en passant par les métaux lourds (plomb, nickel, mercure, chrome), les colorants, les produits minéraux. Ces exemples montrent la diversité de la nature chimique des contaminants, qui peuvent être organiques, minéraux ou métalliques (Crini et Bado., 2007).

### **1.6.2.2 Pollution physique**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs tels que la turbidité, la radio activité, les paramètres physico-chimiques tels que le pH, la conductivité électrique et la dureté qui sont également importants à considérer. On peut la répartir en trois classes : mécanique, thermique et radioactive (Stellman, 2000 ; Goudet et Kowalski, 2011 ; Ramade, 2011).

### **1.6.2.3 Pollution mécanique**

Elle est causée par le rejet de déchets et de particules solides provenant des eaux usées Terrains industriels et eaux de ruissellement. Ces contaminants sont soit des éléments bruts Sable ou solides en suspension.

### **1.6.2.4 Pollution thermique**

La pollution thermique correspond à l'augmentation ou la diminution de la température de l'eau par rapport à la température normale suite à l'action de l'homme et qui affectera la vie aquatique. Il s'agit d'une pollution diffuse, non visible et elle n'est donc pas toujours considérée comme une vraie pollution. Ce type de pollution est causé par les rejets d'eaux chaudes provenant des systèmes de refroidissement, des centrales électriques classiques, ou nucléaires (**Oudiz et al ,2000**).

### **1.6.2.5 Pollution radioactive**

Il s'agit de l'introduction, directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances radioactives dans l'environnement, susceptibles de contribuer ou de causer un danger pour la santé de l'homme, des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels, une entrave à un usage légitime de l'environnement (**Oudiz et al ,2000**).

### **1.6.2.6 Pollution biologique**

La pollution biologique englobe toutes les pollutions provoquées par des matières organiques susceptibles de subir une fermentation bactérienne.

La pollution biologique des eaux se traduit par une forte contamination bactérienne, contient des matières fécales. Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient ou qui sont transportés dans l'eau sont : les bactéries, les virus, les parasites, les champignons et les algues. Ils sont dangereux pour la santé humaine, et limitent donc les usages que l'on peut faire de l'eau (**Baumont et al., 2004**).

La pollution microbiologique est la présence en quantité excessive de germes, bactéries et virus, parmi lesquels certains sont pathogènes. La pollution de l'eau de boisson reste la première cause de mortalité dans le monde : épidémies bactériennes (choléra, salmonellose, infection due à *Escherichiacoli.*), virales (hépatites, gastro-entérites) ou à protozoaires (*Entamoebahistolytica*, cause de dysenterie). Ces germes disparaissent naturellement en quelques jours, mais leur puissance contaminante est élevée (**Brémaud et al., 2006**).

**Tableau I.2** : Polluants des eaux usées et leurs sources (Crini et Badot,2007).

<b>Polluants</b>	<b>Source</b>
Solide (en suspension)	Domestique, industrie, infiltration
Matières organiques biodégradables	Domestique, industries
Matières organiques réfractaires	Industries
Métaux lourds	Industries, mines
Engrais, pesticides	Agricole
Nutriments	Domestique, industries, agricole
Solides dissous inorganiques	Domestique, industries
Organismes pathogènes	Domestique

## 1.7 Les facteurs de la pollution

Les principaux paramètres pour évaluer le niveau de pollution des eaux usées urbaines sont les nitrates, les phosphates, l'acidité, la demande chimique et biochimique en oxygène, la température, etc., ainsi que les pesticides et autres polluants traces, parmi ces paramètres, on distingue :

### 1.7.1 Les paramètres physiques

Ils comprennent la température, la turbidité et l'oxygène dissous, indispensable à la respiration de la faune et de la flore aquatique.

### 1.7.2 Les paramètres biologiques

Les espèces animales et végétales sont des indicateurs de la qualité des milieux aquatiques. On distingue quatre groupes d'espèces :

- Les macro-invertébrés (insectes larves et adultes, crustacés, mollusques et vers).



- Les poissons sont suivis comme bioindicateurs de l'état des cours d'eau.
- Les diatomées (algue microscopique).
- Les macrophytes (végétaux aquatiques identifiables à l'œil nu).

### 1.7.3 Les paramètres chimiques

Ils comprennent les micropolluants qui sont des substances pouvant être toxiques à faible dose pour l'homme et l'écosystème, et les macros polluantes.

Les teneurs en azote et en phosphore : sont également des paramètres très importants, à cause des problèmes d'eutrophisation expliqués plus haut (Ifen, 2004 ; Brémaud *et al.*, 2006).

### 1.7.4 La demande biochimique en oxygène en 5 jours (DBO5)

Représente la concentration en matières organiques biodégradables présentes dans l'eau. Et la demande chimique en oxygène (DCO) fait référence à la concentration de substances oxydables. Ces deux paramètres permettent de déterminer la quantité d'oxygène nécessaire pour éliminer la pollution organique (Ifen, 2004).

### 1.7.5 Les matières en suspension MES

Exprimé en milligrammes par litre. Ce sont des substances non dissoutes de plus de 1 µm de diamètre contenu dans l'eau. Ils contiennent des minéraux et des éléments organiques et se déposent spontanément.

## 1.8 Les types de polluants

Un polluant c'est tout agent physique, chimique ou biologique d'un système d'eau qui, du fait de sa concentration dans l'eau, peut y provoquer des perturbations défavorables au bon équilibre de l'écosystème et réduire le potentiel d'utilisation de l'eau. Le comportement d'une substance dans son environnement est difficile à appréhender car il dépend de ses propriétés et de la nature de son environnement. Par exemple, sa capacité à pénétrer dans l'atmosphère dépend de son degré de volatilité et de sa solubilité dans l'eau. D'après (RNB, 1999) on distingue deux grands majeur types de polluants :

### 1.8.1 Les macros polluants

Les macros polluants sont des molécules de grande taille, qui sont naturellement présents dans l'eau, ou bien apportés par les activités humaines mais qui ne présentent pas d'inconvénient pour la vie aquatique, l'écosystème aquatique ou l'aptitude d'une eau à la fabrication d'eau potable, tant qu'elles restent à des niveaux ou des concentrations limitées. Ils doivent être contenus dans

certaines limites de concentration, évaluées en milligrammes par litre (mg/l), par opposition aux micropolluants.

### **1.8.2 Les micropolluants**

Selon Nathalie Chèvre en 2011, les micropolluants sont définis comme une « substance présente en faible concentration dans l'environnement, résultant en partie au moins, de l'activité humaine, et qui, malgré cette faible quantité, peut entraîner des effets nocifs sur les organismes vivants ». (**CHEVRE et N. ERKMAN.2011**).

Notre environnement contient un nombre gigantesque de micropolluants. On estime à 150.000 le nombre de substances présentes dans notre environnement, dont 400 pesticides, 2000 médicaments et 6000 cosmétiques. Ces substances vont se dégrader en de nouvelles molécules et donner lieu à une dizaine ou une vingtaine de substances chacune. On ajoute à celui les substances persistantes et on arrive rapidement à plusieurs millions de molécules disséminées dans l'environnement (**CHEVRE et N. ERKMAN.2011**).

Il existe deux types de sources de micropolluants : les sources de pollution localisées (effluents urbains et industriels...) et les sources de pollution diffuses (eaux de ruissellement en zones rurales et urbaines, retombées atmosphériques, épandage...). La pollution peut aussi se faire directement par le sol ou via les eaux usées et les STEP. Les sources des micropolluants aquatiques sont multiples, diverses et relativement mal connues (**Dumas, L. 2019**).

## **1.9 Les conséquences de la pollution**

On peut classer les conséquences d'une pollution en trois catégories principales : esthétiques, sanitaires, écologiques, et deux autres conséquences liées à l'utilisation de l'eau comme produit : agricoles, industrielles.

### **1.9.1 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 (**IFREMER, 2003**).

### **1.9.2 Conséquences sanitaires**

Les conséquences sanitaires sont celles à prendre en compte en priorité. Elles peuvent être liées à l'ingestion d'eau, de poissons toxiques...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.) (**IFREMER, 2003**).

### **1.9.3 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, ...) (**IFREMER, 2003**).

### **1.9.4 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 (**IFREMER, 2003**).

### **1.9.5 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 (**IFREMER, 2003**).

### **1.10 Effluents industriels aqueux**

Un effluent industriel est un rejet liquide issu d'un procédé de transformation de matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation.

Selon l'UNESCO, dans les pays en développement, 70% des effluents industriels sont encore rejetés directement dans la nature sans traitement. Ainsi, chaque année, 300 à 500 milliards de kilos de métaux lourds, boues toxiques, solvants et autres déchets dangereux sont déversés dans les mers par les industriels du monde entier.

Elles présentent souvent un large spectre de polluants chimiques composés à l'état solide ou dissous de matières organiques et minérales, métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses et sels, à divers niveaux de toxicité (**Islam et Tanaka, 2004**).

### **1.11 Origine des effluents**

Plusieurs industries tels que : les industries pharmaceutique, métallurgique pétrochimique et des traitements et de décapage...etc. Génèrent une quantité importante des effluents liquides.

On distingue différent type de rejet résiduaire industriel (**D. Gaujous,1993**).

### **1.12 Les types des effluents**

On distingue quatre grandes catégories de rejet peuvent être distinguées dans l'industrie.

#### **1.12.1 Les effluents de fabrication**

La plupart des procédés industriels engendrent des rejets polluants qui proviennent du contact de l'eau avec des gaz, liquides ou solides. Ces rejets sont soit continus, soit discontinus. La présence de bassins d'homogénéisation est donc indispensable.

#### **1.12.2 Les effluents particuliers**

Certains effluents peuvent être mis en quarantaine pour une manipulation spéciale. Les matières premières et/ou l'eau peuvent ensuite être récupérées lors du processus de fabrication. Dans le second cas, ces effluents, après prétraitement si nécessaire, sont dirigés vers un réservoir de stockage pour être réinjectés dans la boucle de traitement à un débit pondéré. C'est le cas des cuves de décapage et de galvanoplastie, de l'eau gazeuse usée, de l'ammoniac des fours à coke, des condensats de papeterie, des « eaux mères » des industries alimentaires et chimiques, des rejets toxiques et concentrés.

#### **1.12.3 Les effluents des machines**

Ce sont les fluides qui découlent des cuves et tuyauteries comme les eaux de vannes, les eaux de chaufferie comme les purges de chaudière ou de réfrigération, ou encore les boues du traitement des eaux d'appoint.

#### **1.12.4 Les effluents occasionnels**

Il s'agit de tout fluide qui survient suite à une fuite accidentelle de produits lors de la manutention ou du stockage des eaux de lavage de sols ou d'outils de production par exemple mais aussi des eaux polluées.

### 1.13 Pollution par les métaux lourds

Ce sont des minéraux toxiques dont leur rejet dans les eaux usées peut perturber l'activité bactérienne dans les stations d'épuration, mais leurs concentrations résiduelles peuvent affecter notre corps indirectement à travers la chaîne alimentaire.

Une vingtaine de ces éléments ont été décelées dans le corps humain à des concentrations correspondantes de 0.003 ppm pour le nickel et le strontium à 50 ppm pour le fer aussi. La contamination des écosystèmes aquatiques par les métaux demeure un sérieux problème D'environnements de plus en plus inquiétants (**Lahaye, 1991**).

Ils sont présents dans tous les compartiments de l'écosystème aquatique (eau, sédiment, faune et flore) (**Roquer, 1980**).

Les sédiments sont donc souvent des réservoirs ou puits de nombreux polluants chimiques (**CHEBLI. L, 1979**).

Ils sont des pièges à micropolluants, ils donnent une indication de la pollution historique du cours d'eau. La distribution de nombreux métaux lourds dans les milieux aquatiques dépend largement du mécanisme d'absorption (**Chouti et al,2010**).

#### 1.13.1 Définition des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples, selon le contexte et les objectifs des recherches menées. D'un point de vue purement scientifique et technologique, les métaux lourds peuvent également être définis comme :

Tout métal ayant une densité supérieure à 5.

Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ( $Z=11$ ).

Tout métal pouvant être toxique pour le système biologique (**Lagstone ,1999**).

Les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic(As),le cadmium(Cd) ,le cuivre(Cu),le mercure (Hg),le manganèse (Mn),le nickel(Ni),le plomb (Pb), l'étain (Sn),le zinc (Zn).les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple :le plomb-tétraéthyle des essences)mais aussi sous forme de complexes (exemple :le salicylate de plomb, provenant de la complexations du plomb avec une substance humique des sédiments ) (**Schmitzberger K.,2008**).

### A. Le cadmium (Cd)

Les sources anthropiques d'émission du cadmium concernent principalement les activités métallurgiques et l'incinération des déchets. Le Cd est un élément non conservatif dans le milieu aquatique, il est trouvé dans les eaux de mer associé avec les ions du chlore. Il est présent dans les milieux aquatiques sous trois formes :

Forme dissoute : ce sont les espèces libres ( $Cd^{+2}$ ), il porte les sous-formes « organique » dans les eaux douces et à  $PH=8$ , et une sous forme « organique » dans l'eau de mer. (Long & Angino ; 1977).

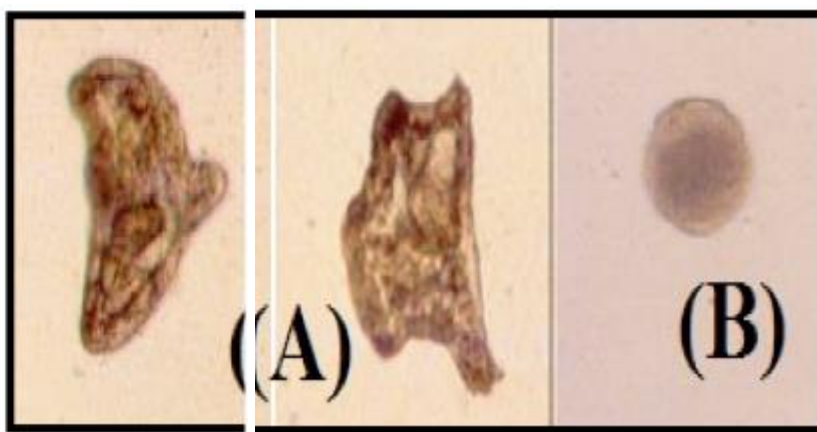
Forme colloïdale : le Cd porte une forme colloïdale en associant avec les molécules de haute poids moléculaire (acides humiques, les saccharides, les lipides) (Stumm & Bilinski ; 1973).

Forme particulière : c'est une forme souvent associée avec les phases d'origine détritique.

#### Toxicité du Cd sur les organismes marins

Les organismes marins sont très sensibles au Cd, elles sont classées suivant leur sensibilité de la manière suivante : les crustacés sont plus sensibles que les mollusques, et les annélides plus sensibles que les poissons ; les concentrations sub-létales du Cd sont comprises entre 1 et  $50\mu g \cdot l^{-1}$ . Autrement, le Cd provoque chez certains mollusques bivalves un retard dans la croissance larvaires ou par fois la bloque totalement, aussi l'apparition de quelques anomalies (le cas des larves des échinodermes).

Figure I.2 représente les différentes anomalies larvaires chez l'oursin méditerranéen due à une contamination par le cadmium.



**Figure I.2:** Différentes types d'anomalies larvaires (oursin méditerranéenne) dues à la contamination par le cadmium (Y. Chambost ; 2010).

- (A) : forme anormale (viable à temps très court).
- (B) : forme blastula (non viable).

### b. Le mercure (Hg)

Le symbole chimique du mercure vient du latin *Hydragyrum* qui signifie « argent liquide ». Le numéro atomique de cet élément est 80, son poids atomique est de 200,59 g.mol<sup>-1</sup> et sa masse volumique à 25°C est de 13, 58g.cm<sup>-3</sup>, sa tension de vapeur est de 14 mg.m<sup>-3</sup> ce qui le classe parmi les volatils. Dans l'eau de mer, plus de 90 % du mercure semble associer à la matière en suspension dans la tranche fine inférieure à 63 µm (Cossa *et al*, 1999).

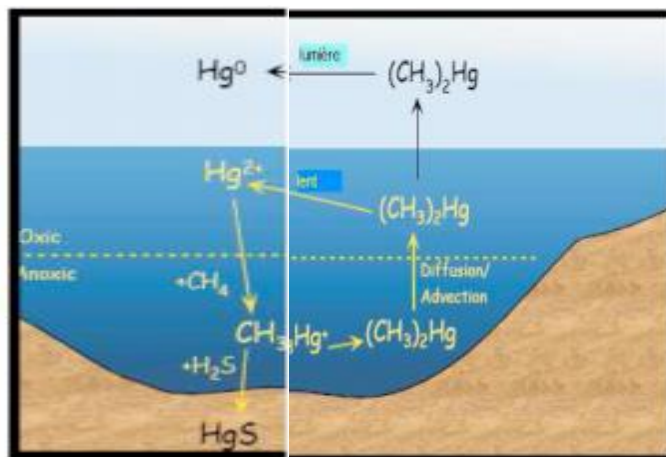
Le mercure est impliqué dans le milieu marin par 2 réactions principales la réduction et la méthylation :

La réduction en mercure élémentaire (Hg<sup>0</sup>) est le fait de réactions photochimiques et de Réactions enzymatiques phytoplanctonique provoquant un recyclage du mercure dans l'atmosphère (Amyot *et al*, 1997 ; Mason *et al*, 1996).

La méthylation du mercure est le fait des bactéries sulfatoréductrices actives dans les premiers centimètres des sédiments en zone anaérobie.

La grille de qualité **IFREMER** considère de bonne qualité des huîtres et des moules dont les teneurs maximales restent inférieures ou égales à 0,3 mg/Kg poids sec.

Figure I.3 représente les différentes formes de mercure qu'on peut les trouver en milieu marin



**Figure I.3 :** géochimie du mercure dans le milieu marin (Amyot *et al*, 1997 ; Mason *et al*, 1996).

### Les différentes formes de l'Hg dans le milieu marin

Le mercure métallique élémentaire, sous forme liquide : C'est le mercure classique, sous sa forme la plus connue, qui était utilisé dans les thermomètres.

Le mercure sous forme gazeuse : c'est le mercure, en chauffant, se transforme en vapeur.

Le mercure inorganique, sous forme ionique : C'est ce qu'on appelle les atomes de mercure (notés Hg<sup>2+</sup>).

### Toxicité de l'Hg sur les organismes marins

Le mercure est un métal très réactif au milieu dans lequel il se trouve, Il peut se lier dans l'organisme aux molécules constituant la cellule vivante (acides nucléiques, protéines...) modifiant leur structure ou inhibant leurs activités biologiques en plus il peut entraîner la malformation des œufs. **(Kaiser, 2001)**.

#### c. Le plomb (Pb)

Le plomb a une forte affinité pour les particules sédimentaires fines **(Cossa et al 1993)** la fraction adsorbée sur les particules en suspension augmente avec le pH et diminue lorsque la chlorinité augmente **(Alzieu et al, 1999)**. La dégradation aérobie de la matière organique particulaire (surface du sédiment) favorise une remise en solution du plomb aussi La dissolution des oxydes de fer et de manganèse provoque également sa solubilité.

La grille de qualité IFREMER considère de bonne qualité, des huîtres et des moules dont les teneurs maximales restent inférieures ou égales à 4mg/kg de poids sec.

### Origine et source

La principale source anthropique d'émission du plomb était liée aux additifs dans les essences et l'atmosphère est le principal vecteur vers les océans **(Cossa et al, 1993)**. Le plomb présente une affinité avec les matières organiques, notamment de poids moléculaire moyen, pour former des complexes organométalliques qui peuvent présenter une grande toxicité et faciliter leur mobilité.

### Toxicité du plomb

Pour l'être humain : troubles du système nerveux, affection du foie et des reins.

Ou niveau des organismes vertébrés : le plomb s'accumule dans les structures osseuses de cette dernière. **(H. Pariselle ; 1956)**.



**d. Le cuivre (Cu)**

Les principales sources anthropiques sont liées aux industries électriques. (Alzieu *et al*, 1999). Dans le milieu aquatique, le cuivre existe sous forme de particule colloïdale et dissoute. Il est rapidement adsorbé sur les sédiments riches en ligands, tels que les hydroxydes de fer et de manganèse. Le cuivre est bioaccumulé par les poissons, les mollusques et les crustacés de façon variable selon les espèces.

**Toxicité du cuivre**

A des doses inférieures au mg/l, le cuivre est toxique pour les animaux et les micro-organismes aquatiques, responsable du déclenchement avancé de la ponte chez les poissons, et un verdissement des huîtres lors de son association aux pigments respiratoires de ces mollusques. Le Cu est tellement toxique qu'il provoque des altérations branchiales des poissons et fait perturber le mécanisme régulateur des crustacés. (Gaujous, D ; 1995).

**e. Le zinc (Zn)**

Dans le milieu aquatique à pH > 8, le zinc se présente sous forme d'hydroxyde Zn (OH)<sub>2</sub> et donne des complexes avec des ligands organiques ou s'adsorbe sur les matières en suspension. Le zinc est bioaccumulé par les poissons, les mollusques et les crustacés de façon variable selon les espèces.

La grille de qualité IFREMER considère de bonne qualité, des huîtres dont les teneurs maximales restent inférieures ou égales à 2 500mg/kg, poids sec et des moules dont les teneurs maximales restent inférieures ou égales à 150mg/kg, poids sec.

**Toxicité du Zinc**

Des concentrations de mg/l est suffisante pour une perturbation du système chlorophyllien des végétaux aquatiques, aussi provoque des problèmes de la croissance chez certains animaux marins (Gaujous, D ; 1995).

**f. Le chrome (Cr)**

Les principales sources anthropiques sont liées à diverses branches de l'industrie (métallurgie, Réfractaires et la chimie). Les formes Cr (III) et Cr (VI) sont les formes dissoutes dans le milieu aquatique ; le Cr (III) est présent en milieu anoxique, le Cr (VI) est très soluble en milieu

oxygéné. Le chrome ne s'accumule pas (ou peu) dans les organismes marins ce qui explique les teneurs faibles généralement relevées chez les poissons et les mammifères. (**Chiffoleau, 1994**).

### **Toxicité du chrome**

Le chrome est toxique surtout chromate, les organismes inférieurs tels que les bactéries et les algues sont sensibles à des doses de l'ordre de mg/l, alors que les poissons et les autres vertébrés sont sensibles à des doses moins fortes. (**Chiffoleau, 1994**).

### **g. L'argent (Ag)**

L'argent présent en milieu marin provient du lessivage des sols, de la corrosion des équipements industriels, des rejets atmosphériques issus de la combustion des déchets urbains. C'est d'ailleurs un indicateur de pollution urbaine. (**Bulletin RNO 2001**).

### **Toxicité de l'argent**

Des études expérimentales ont montré que l'argent est très toxique pour les larves des mollusques. En revanche, les individus ayant dépassé le stade larvaire supportent des expositions prolongées en même temps qu'ils accumulent des quantités importantes de ce métal.

### **h. Le cobalt (Co)**

Le cobalt (Co) est principalement utilisé dans des alliages avec le fer et le nickel. Il entre également dans la composition des peintures en tant que pigment. Son isotope artificiel **<sup>60</sup>Co** est une importante source de rayons  $\gamma$  très largement utilisée comme traceur et agent radiothérapeutique. Or les stations d'épuration des eaux usées ne sont pas toujours conçues pour traiter et éliminer ce métal des effluents. (**Bulletin RNO 2001**).

### **Toxicité du cobalt**

Le cobalt est un élément assez peu étudié et les données le concernant dans les environnements aquatiques sont très rares.

### **i. Le vanadium (V)**

Le vanadium (V) naturel contenu dans l'océan provient principalement de l'activité volcanique et de l'érosion de la croûte terrestre. Les sources anthropiques sont fluviales et atmosphériques. Le vanadium est présent à hautes concentrations dans les effluents des industries produisant de l'oxyde de titane.

### **Toxicité du vanadium**

Le vanadium peut être un inhibiteur de certaines activités enzymatique chez les moules à des très peu concentrations, alors qu'elle serait létale en **65mg.l-1**.

### **j. Les composés organo- étains**

Ce sont des composés qui ont au moins une liaison étain-carbone. L'étain est dans un état tétravalent en quatre séries : (**R Sn X**) d'où :(**Watanabe ; 1980**).

**R** : représente des groupes butyle, octyl, ou phényle.

**Sn** : représente l'étain.

**X** : représente le chlorure, l'acétate, carbonate, sulfide, oxydes...etc.

En générale, les composés organoétains sont des contaminants lipophiles moyennement soluble dans l'eau et facilement absorbés dans la matière particulière dans les milieux aquatiques. En outre, ils s'accumulent dans le sédiment où ils sont relativement persistants et peuvent être absorbés par les organismes benthiques comme les palourdes. Les composés organoétains ont tendance à s'accumulés dans les poissons et d'autres organismes aquatiques. (**Bertrand E & Girard D ; 2005**).

### **Toxicité des composés organo- étains**

Les composés organoétains sont toxiques par voie : ingestion, aérienne, et cutanée. Au niveau de la cellule ces éléments toxique interagissent directement avec les protéines causant des dommages au niveau des mitochondries, l'homéostasie du calcium et parmi les organismes marins qui ont une sensibilité aux composés organoétains sont les mollusques bivalves, les poissons, les zooplanctons, les bactéries à gram positif, la contamination peut apparait comme (**Bertrand E & Girard D ; 2005**).

- Effet immunitaire : sur le foie, le système rénal, atrophie de thymus, hypersensibilité, réduction des globules blanc et de l'immunoglobuline.

- Tératogénicité, retard de croissance, réduction de la fécondité, toxicité des embryons.
- Perturbation de la production de l'énergie chimique notamment au niveau des neurones.

#### **k. Le nickel (Ni)**

Le nickel (Ni) est un constituant essentiel de la croûte terrestre (2% en masse). Il présente une forte affinité pour les ligands organiques comportant une fonction thiol (SH-). Les principales sources de nickel sont les eaux usées domestiques et les immersions de boues de station d'épuration ainsi que la production de métaux non ferreux. Dans les effluents bruts ou traités le nickel est principalement présent sous forme dissoute ou associé à des particules très fines. Il est donc transporté avec la masse d'eau sur de longues distances. Les apports atmosphériques sont aussi importants. Ils proviennent de la combustion du charbon et du pétrole, de la métallurgie et de la combustion du bois (**Bulletin RNO,2001**).

Le nickel est un oligo-élément rencontré en quantités assez importantes dans la nature. Les minerais de nickel existant à l'état naturel ne présentent pas de dangers significatifs. En revanche, les produits de synthèse présentent un potentiel de risque considérable. Ainsi, une accumulation de nickel dans l'environnement se produit par suite d'épandage de boues d'épuration et de compost (**HADE, 2002**).

Les procédés utilisés pour l'extraction du nickel métallique, dont certains donnent naissance à des produits intermédiaires et résiduels de très forte toxicité représentent un potentiel de risques important. Les principaux composés du nickel sont les suivants :

- Le nickel tétracarbonyle ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) : liquide incolore hautement toxique dont les mélanges avec l'air sont explosifs et qui sert de matériau de base pour la fabrication de Nickel pur.
- Le monoxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ) : poudre gris vert insoluble dans l'eau, utilisée pour la coloration des verres.
- Dichlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2$ ) : utilisé pour la coloration des céramiques, pour la fabrication de catalyseurs au nickel et pour le nickelage galvanique.

#### **Origines**

Le nickel figure en 28<sup>ème</sup> position des éléments les plus répandus. La teneur de la croûte terrestre en nickel est d'environ 0,008 % en poids. Le noyau de la terre contient sans doute de grandes quantités de nickel. Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites (**Pesson et al. ,1976**).

Le nickel est un allergène alimentaire important puisqu'une alimentation normale en amène 0,3 à 0,6 µg par jour dont seulement 5 à 10 % seront résorbés. Les aliments riches en nickel sont les suivants : le cacao, les harengs, les huîtres, divers légumes (épinards, haricots verts, oignons, petits pois, tomates), les margarines, les mayonnaises industrielles, les poires, le thé, ainsi que certains aliments enrichis en nickel par la cuisson dans des casseroles dites en "acier inoxydable" (surtout le café, les légumes, le poivre, les pommes, la rhubarbe, le vinaigre). Le nickel est surtout utilisé pour la fabrication des alliages durs, malléables et résistants à la corrosion (81 %), d'enduits (11 %), de pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermophiles et de matériaux magnétiques.

### **Toxicité du nickel**

Le métal et ses composés inorganiques sont considérés comme étant assez peu toxiques. Ils peuvent cependant entraîner des troubles cutanés chez les personnes qui les manipulent régulièrement. En revanche, certains composés organiques sont extrêmement toxiques (p. ex. nickel tétracarbonyle) et possède un fort potentiel allergène. Les vapeurs et poussières de nickel sont sans doute cancérigènes au même titre que certains autres composés du nickel. L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut avoir plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate, Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz. Il peut aussi avoir un échec respiratoire, échec de naissance, asthme et bronchite chronique, et des problèmes cardiaques.

Le nickel provoque des anomalies dans le développement larvaire chez l'huître à la concentration de **349 µg. l-1** de sulfate de nickel et de **891 µg. l-1** chez la moule. Il provoque des problèmes de physiologie interne (au niveau de l'intestinale).

### **Comportement dans l'environnement**

Dans les systèmes aquatiques, le nickel existe généralement sous forme de Ni<sup>2+</sup>. La forme sous laquelle on le trouve dans l'eau dépend entre autres du pH. Les composés de nickel rencontrés dans le milieu aquatique sont généralement recensés et indiqués comme nickel global, ceci bien que la gamme des composés parvenant dans le milieu aquatique par suite de rejets anthropogènes englobe aussi bien des sels solubles que des oxydes insolubles ou encore des poussières de nickel métallique. En l'état des connaissances actuelles, il n'existe pas de composés de nickel qui soient présents exclusivement dans le milieu aquatique.

Le nickel est surtout présent dans l'atmosphère sous forme d'aérosols. La forme métallique est stable. La détermination des composés de nickel spécifique au milieu atmosphère est extrêmement difficile, car leur concentration y est assez faible, et par ailleurs, les diverses méthodes d'analyses ont pour effet de modifier les substances. D'après les chiffres d'émission, les principaux composés de nickel rencontrés dans l'atmosphère sont les sulfates de nickel, les oxydes complexes de nickel, le monoxyde de nickel et, dans de moindres proportions, des poussières de nickel métallique.

Dans les sols, le nickel peut se présenter sous des formes diverses, par exemple sous la forme de minéral cristallin inorganique (ou précipité), de chélates complexes ou d'ion libre. Le comportement des composés de nickel dans les sols dépend des propriétés des différents composés, mais aussi du type de sol. C'est pourquoi, il n'est pas possible de généraliser. La désorption en nickel dans la solution du sol tend à croître à mesure que le pH diminue.

De nombreuses plantes accumulent le Ni contenu dans le sol, généralement par la voie de leur système racinaire (jusqu'à 700 fois pour les pins). Dans des conditions naturelles, les teneurs dans les plantes sont inférieures à 1 mg/kg mais dans des sols serpentinières, des concentrations de 100 mg/kg ont été décelées, voire même de 1150 mg/kg sur des végétaux cultivés sur sols traités par des boues d'épuration.

### **Normes admissibles**

Il est indispensable de mettre en œuvre toutes les techniques, les doses limites admissibles, et surtout pour éviter l'exposition au nickel carbonylé.

Nickel métallique : 1 mg/m<sup>3</sup>

Composés solubles en nickel : 0,1 mg/m<sup>3</sup>

Sulfure de nickel grille, fumé et poussières en nickel : 1 mg/m<sup>3</sup>

Nickel carbonylé : 0,35 à 0,05 mg/m<sup>3</sup>

L'absorption quotidienne mesurée par l'excrétion fécale se situe aux environs de 258 à 289 µg/jour, suivant KENT et SCHRODER. L'alimentation apporte environ 0,3 à 0,5 µg de nickel /jour, surtout par l'intermédiaire des légumes verts. Il est possible de détecter la présence de nickel dans un objet : une solution alcoolique de diméthylglyoxime et quelques gouttes d'une solution à 10 % d'hydroxyde d'ammonium qui provoque en cas de présence de celui-ci une coloration rouge.

### 1.13.2 ORIGINE DES METAUX LOURDS

L'origine des métaux présents dans le milieu marin est double. Naturellement présents dans la biosphère, ils proviennent, d'une part, de l'érosion mécanique et chimique des roches et du lessivage des sols (**Williams et Knapp,2010**).

D'autre part, la contribution d'origine anthropique issue des rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux d'écoulement contaminées par les engrais et les pesticides utilisés en agriculture sont autant de sources ayant contribué à l'augmentation des concentrations de métaux lourds dans le milieu marin et surtout en zone côtière (**Williams et Knapp,2010**).

Les métaux lourds présents dans l'eau et dans les sédiments sont absorbés par les plantes et les animaux marins, le dépassement d'une quantité donnée dans ces espèces provoque leur accumulation dans les organismes et tout au long de la chaîne alimentaire. Ils peuvent atteindre des concentrations menaçant la survie de certaines populations naturelles et présentent des dangers pour le consommateur de produits marins du fait de leur possibilité de concentration dans les espèces marines, de leur élimination difficile et de leur large répartition dans le milieu aquatique (**Schrock, 2006**).

## 2 LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPOLLUTION

### 2.1 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 (**P. Gilles, E.et al. 2007**).

### 2.2 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 (A. Fujishima, X. Zhang *et al.* 2007).

➤ **Les techniques visant à former une phase concentrée en polluants**

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 limitante 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, 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 (M. Larbi. Bouguerra, 2003) 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, ainsi que sur le développement de adsorbants sélectifs.



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 (**N. Benderdouche, 2004**).

Dans ce contexte de dépollution, notre étude s'est basée sur l'utilisation d'un composite de deux matériaux d'origine naturelle qui sont les oursins *Paracentrotus lividus* et les crevettes *Aristeus antennatus* en les traitant chimiquement et thermiquement dans le but de synthétiser une hydroxyapatite et un chitosane pour enfin élaborer un composite qui est une combinaison chimique entre les deux matériaux déjà cités comme traitement d'effluents des eaux usées par le phénomène de l'adsorption.

### 3 SYNTHÈSE DE CONNAISSANCE SUR L'ADSORPTION

#### 3.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption correspond à la fixation (réversible ou irréversible) d'une molécule de gaz ou liquide (appelée adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant). Ce phénomène de surface a pour origine des forces d'interactions intermoléculaires, de nature et d'intensité variées. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

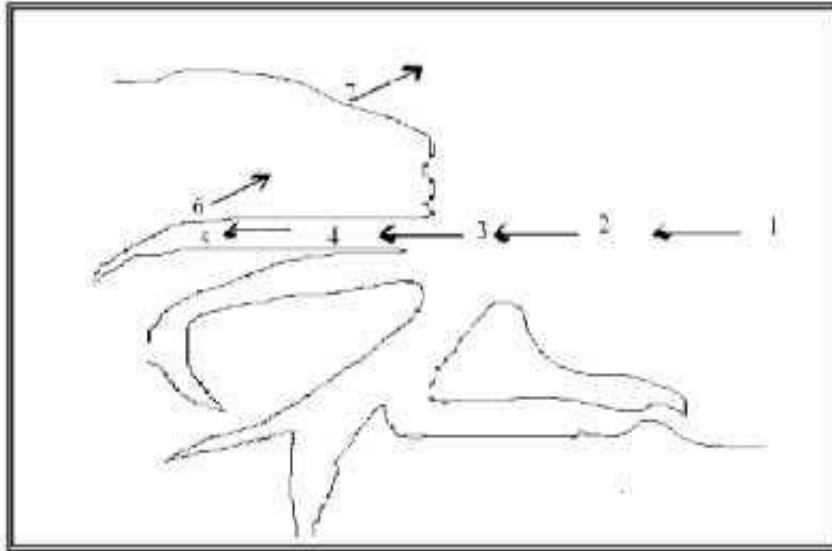
L'adsorption est un procédé de séparation très utilisé dans divers domaines comme la chimie fine, la pétrochimie, le traitement d'effluents liquides et gazeux, de par sa simplicité de conception et d'exploitation, sa flexibilité et son faible **coût (Pollard et coll., 1992, Dabrowski et coll., 2005)**.

L'adsorption est un processus exothermique ou endothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes (**Chitoure S.E. 1981, Huchon R. 2006**).

- Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide.
- Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide.
- Diffusion dans le volume poreux, lente.
- Adsorption en surface, très rapide.
- Diffusion de l'adsorbat en surface.

- Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c'est à dire les fonctions qui relient la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide) (Figure I.4).



**Figure I.4 :** Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse.

### 3.2 Principe

C'est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Cette fixation provient de l'établissement de liaisons dite liaisons de van de Waals entre le solide et les molécules de la solution. L'efficacité se mesure en pourcentage de la masse de produit adsorbé par rapport à la masse de l'adsorbant, qui est en général en dessous des 30%. Il existe une certaine affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat cette dernière est due à deux type de liaisons : physique ou chimique ; on parle alors de l'adsorption physique pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grandes intensités (liaisons de type covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique) ; ce qui rend en générale processus irréversible (A., Swiatkowski., M.2004).

### 3.3 Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption".

#### 3.3.1 ADSORPTION PHYSIQUE « LA PHYSISORPTION »

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physiques entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le l'adsorbat sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique (**F. Nemchi ; 2012**).

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales (**Tomlin C. D. S. 1997, Laffranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B.1993**).

#### 3.3.2 ADSORPTION CHIMIQUE « LA CHIMISORPTION »

Dans ce cas, l'adsorption met en évidence des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique.

Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la

vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires (**Choumane Fatema Zohra,2014**). Le Tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

### **3.4 La cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (**Guignard D.1992**).

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible (**DJEBBAR, M.2014**).

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (**KOLLER, Emilian.2013**).

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire (**GUIGNARD, Danielle.1992**).

**Tableau I.3** : principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Environ 5Kcal/mol	Environ 10Kcal/mol
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre gaz-solide	Physique	Chimique
Spécificité cristallographique	Processus non spécifique (pratiquement indépendant de la géométrie atomique extérieure)	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse de l'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de liaison	0 et 40 KJ/mol	>40 KJ/mol
Prise de saturation	Phénomènes multicouches	Phénomènes monocouches
Nature de sorbat	La quantité d'adsorbat enlevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

### 3.5 Phénomène d'interface solide/liquide

La seule manifestation mesurable lors de la formation d'une interface solide-liquide en dehors des phénomènes de mouillage et de non mouillage reste un phénomène thermique, appelé chaleur de mouillage, ou plus exactement, chaleur d'immersion. Cette chaleur provient de la disparition de la surface libre du solide, qui est exprimé en joule par gramme (SAIDOU SOULEYMANE,2018).

### **3.6 Facteurs influençant l'adsorption**

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficiles à interpréter. Ces facteurs sont :

#### **3.6.1 Concentration**

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substances dissoutes suit la loi de Freundlich.

#### **3.6.2 Vitesse d'adsorption**

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides.

#### **3.6.3 Nature de l'adsorbant**

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont appelés <hydrophiles>, d'autres part, les adsorbants non polaires sont en général dits <hydrophobes>.

#### **3.6.4 Nature de l'adsorbat**

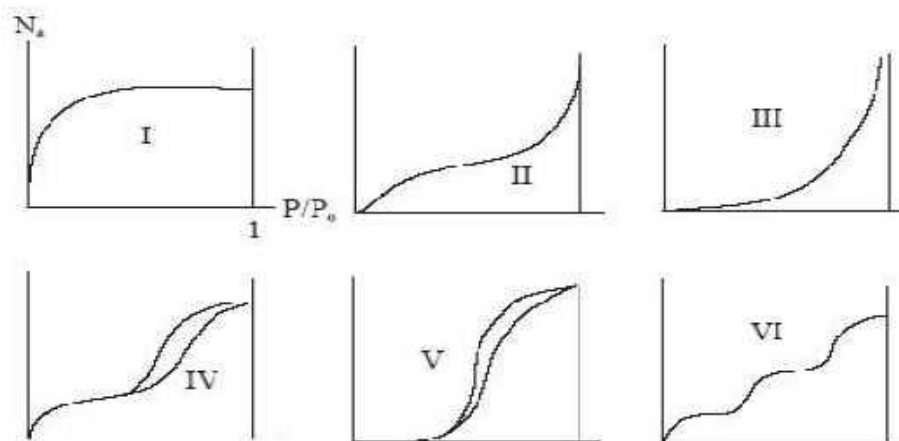
Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, de même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

#### **3.6.5 Effet de PH**

Le pH d'une solution a un effet sur le taux d'adsorption. La capacité d'adsorption augmente pour des valeurs de pH diminuant la solubilité de l'adsorbat. L'adsorption des acides organiques est plus favorable à bas pH alors que les bases le sont à pH élevé. Cependant, le pH optimal d'adsorption doit être déterminé expérimentalement.

### 3.7 Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée  $Q_e$  (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration  $C_e$  (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ( $Q_e = f(C_e)$ ), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbant par masse de solide ou la masse d'adsorbant par masse de solide. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET) (**Brunauer S. Emmet P.H and Teller E.1938**). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure (figure I.5).



**Figure I.5** : Classification des isothermes selon B.E.T

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant ((**Brunauer S. Emmet P.H and Teller E.1938**)).

- Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.
- Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.

- Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

### 3.7.1 MODELE DE LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir (1918) est basé sur l'hypothèse suivante : des sites d'adsorption existent sur la surface de l'adsorbant et que chacun de ces sites est capable d'adsorber une molécule ; donc, la couche adsorbée sera mono moléculaire. En outre, il est supposé que tous les sites d'adsorption aient la même affinité pour les molécules d'adsorbant et la présence de molécules adsorbées sur un site n'affectera pas l'adsorption d'autres molécules sur le site adjacent. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

On admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur la surface du solide adsorbant. L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide. Au point de vue de la thermodynamique tous les sites sont équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées (**N.R. Khalil, Araastoopour, H., and Walhof, L. K.2000**).

Cette isotherme peut être exprimée selon Langmuir par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{KB C_{eq}}{1 + KC_{eq}}$$

La linéarisation de cette équation donnera :

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} + \frac{1}{Kb} + \frac{C_{eq}}{b}$$

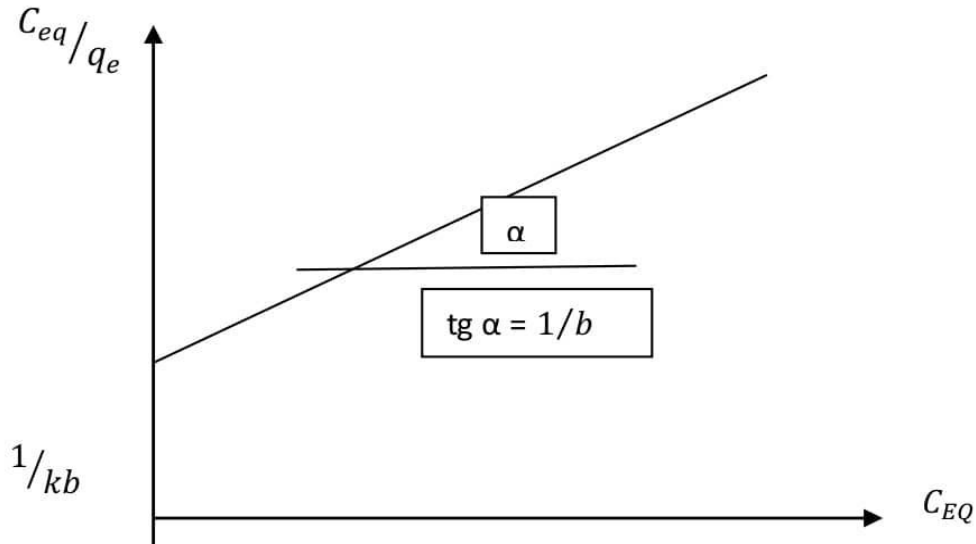
$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre en mg/l.

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.

$K$ : Constante.



$b$ : Capacité maximale d'adsorption en mg/g. Le tracé de  $C_{eq}/q_e$  en fonction de  $C_{eq}$  donne une droite d'ordonnée à l'origine  $1/Kb$  et de pente  $1/b$ .



**Figure I.6** : Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

### 3.7.2 MODELE DE FREUNDLICH

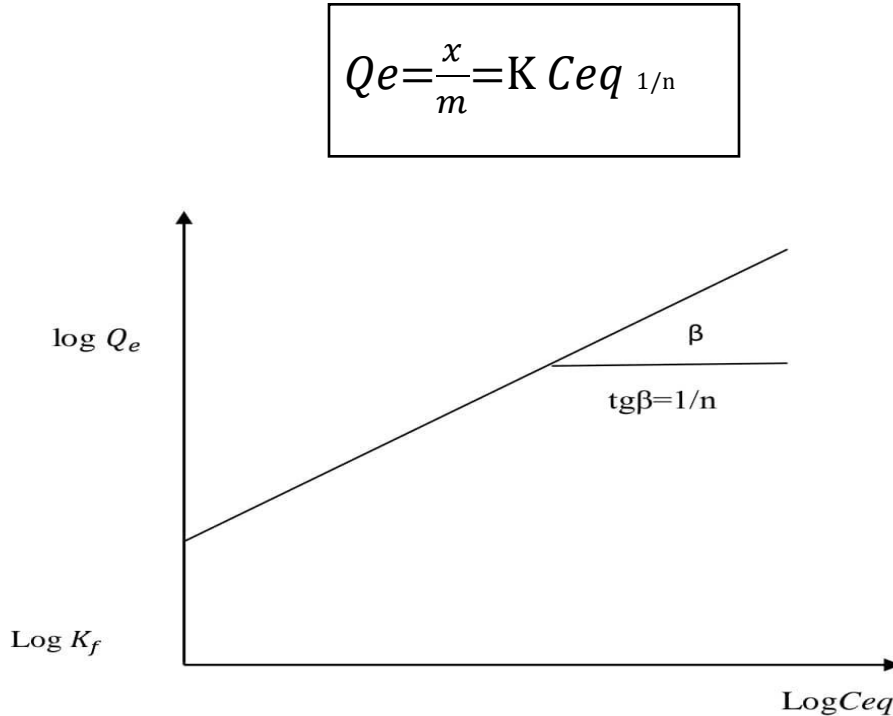
Freundlich (1926) a développé une équation empirique pour décrire le processus d'adsorption. Son raisonnement était basé sur l'hypothèse que l'adsorbant possède une surface hétérogène composée de classes de sites d'adsorption différents, chaque classe de site d'adsorption suivant l'isotherme de Langmuir. Ce modèle est très utilisé dans le traitement des eaux de rejet. C'est un modèle à deux paramètres qui relie la concentration de la phase sorbée ( $q_e$ ) à une concentration à l'équilibre de l'adsorbât ( $C_{eq}$ ).

$$Q_e = K_f C_{eq}^{1/n}$$

L'équation de Freundlich est basiquement empirique mais souvent utile pour la description des données. La forme logarithmique est :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + 1/n \text{ Log } C_{eq}$$

Le tracé de  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_{eq}$  donne une droite d'ordonnée à l'origine la constante  $\log K_f$  qui est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de  $q_e$  lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 ( $\log C_{eq} = 0$ ), et de pente  $1/n$  représentant l'intensité de l'adsorption avec  $n > 1$ .



**Figure I.7 :** Représentation graphique de l'équation de Freundlich.

Avec :

$x$  et  $m$  : sont les masses des substances adsorbées et adsorbants.

$k$  : la constante de l'isotherme à une température  $T$ .

$n$  : une valeur empirique  $>1$  propre au système à étudier.

Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète (C.L. Teng, and Wang F-S.1999).

### 3.8 Utilisation de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Séparations gazeuses : Cette opération permet la des humidifications 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.)  
**(H.M. Mozammel, Marsahiro, O., and SC. B.2002).**

### **3.9 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).**

### **3.10 L'adsorbant**

#### **3.10.1 Structure poreuse et surface spécifique**

La capacité d'adsorption particulièrement importante d'un adsorbant est liée à sa structure poreuse très développée, conduisant à une valeur élevée de surface accessible aux molécules par unité de masse d'adsorbant, dite surface spécifique (exprimée en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Un tel solide peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide, appelé volume poreux ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ).

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classe les pores en trois catégories selon leur taille : micropores (de diamètre  $< 2$  nm), mésopores (entre 2 et 50 nm) et macropores ( $> 50$  nm). Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption (figure I.8).

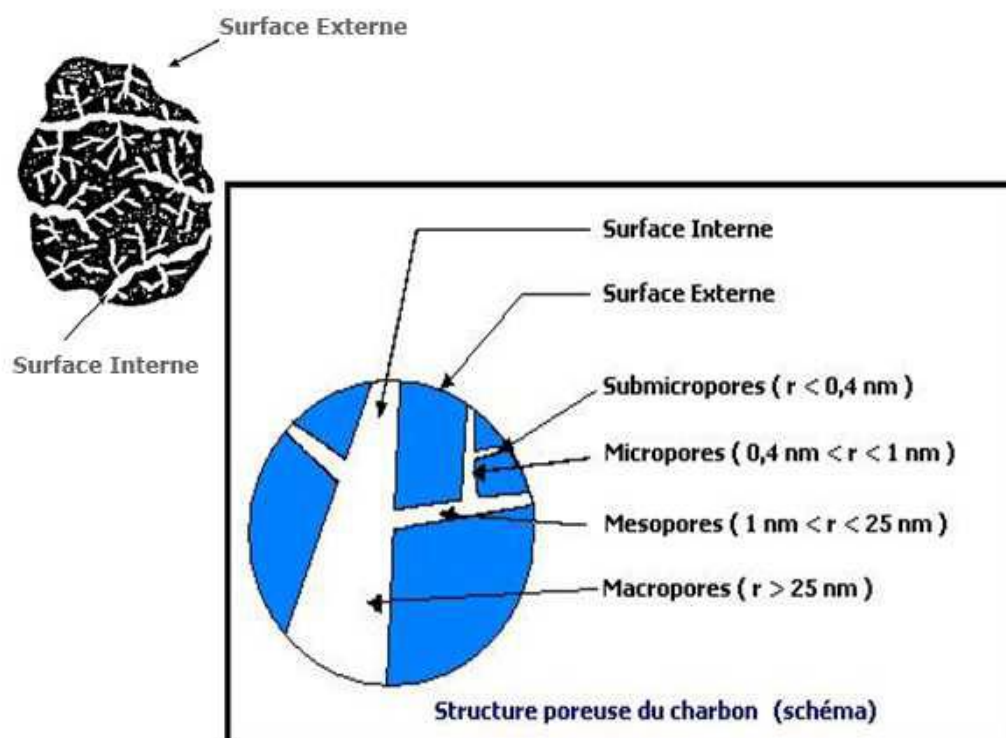


Figure I.8 : Distribution de tailles de pores dans les charbons.

Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Ils contribuent à l'essentiel de la surface offerte à l'adsorption (tableau 04). Les macropores et les mésopores quant à eux constituent les voies de passage vers les micropores (**Rodriguez-Reinoso et Molina Sabio, 1998; Eckhard Worch, 2012**) : les premiers, essentiellement ouverts vers l'extérieur, jouent un très faible rôle, tandis que les seconds influencent la cinétique d'adsorption.

Tableau I.4 : Contribution typique des pores d'un adsorbant (**Dubin, 1979**).

Désignation	Rayon moyen des Pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2-50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

### 3.10.2 Différents types d'adsorbants

La sélection d'un adsorbant dépend de l'application visée et des propriétés de l'adsorbat (taille moléculaire, polarité ...) qui vont orienter le choix de ses propriétés texturales et chimiques de surface. Cependant, les adsorbants ont généralement comme caractéristique commune de présenter des surfaces spécifiques supérieures à 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Les adsorbants industriels les plus courants sont les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les adsorbants carbonés (**Gupta et coll., 2009**).

**Les zéolithes** : Elles sont constituées d'un squelette microporeux cristallin d'aluminosilicate et se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Actuellement, il existe plus de 200 espèces de zéolithes différant de par leur structure cristallographique et leur caractère hydrophobe ou hydrophile, associé au rapport Si/Al. Elles sont surtout connues pour leur sélectivité, liée à leur taille de pores uniforme et proche de celle des molécules. Moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs, les zéolithes présentent une capacité d'adsorption plus limitée et un coût plus élevé.

**Les alumines activées** : Elles sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al (OH)<sub>3</sub> qui conduit à un solide poreux résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est recouverte de groupements Al-OH et l'adsorption se fait préférentiellement par liaisons hydrogènes. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, et possèdent une surface spécifique de l'ordre de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

**Les gels de silice** : Ils sont préparés par précipitation ou synthèse sol-gel. Les groupements Si-OH de surface conduisent à la formation de liaisons hydrogène avec les molécules polaires. La surface spécifique des gels de silice varie de 300 à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

**Les argiles activées** : Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente (**Espantaleóna et coll., 2003**). Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

**Les adsorbants carbonés** : Ils se présentent sous forme de poudre, granulés, extrudés ou encore de tissus. Les matériaux carbonés sont hydrophobes et possèdent souvent une surface spécifique élevée (> 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), atteignant les 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les charbons actifs. Il existe plusieurs centaines d'adsorbants carbonés suivant le précurseur et les conditions de traitement. Leur

chaleur d'adsorption est plus faible que celle des autres adsorbants, ce qui rend leur régénération plus facile à température modérée (évitant leur combustion sous air).

# **Chapitre II**

## **Hydroxyapatite et Chitosane**

L'objectif de ce chapitre est d'effectuer une synthèse bibliographique sur les matériaux utilisés afin de préparer l'adsorbant utilisé pour l'élimination du Nickel.

Ce chapitre est composé de deux parties nous commencerons par une première partie qui comprend une revue sur les oursins *Paracentrotus lividus* et l'hydroxyapatite, suivi d'une deuxième partie où nous allons présenter une revue sur les crustacés, crevette rouge *Aristeus antennatus*, et la chitine et le chitosane.

## 1 PARTIE 01

### 1.1 Généralités sur les bioindicateurs :

Les bioindicateurs sont des éléments situés aux différents niveaux de complexité de l'édifice biologique : au niveau cellulaire et tissulaire (biomarqueur), au niveau des organismes et au niveau des peuplements (indicateurs biocénotiques). Ils appartiennent à l'ensemble plus vaste des indicateurs d'état de l'écosystème aquatique qui comportent des variables chimiques et physiques. Ils trouvent des applications dans la prévision d'impact, dans le constat d'impact à posteriori et dans la surveillance à long terme de l'état des écosystèmes (**Blandin, 1986**). Les bioindicateurs n'ont pas la même pertinence écologique, ni le même temps de réponse, ni la même spécificité, ni le même caractère prédictif. Selon (**Adams, 1990**), les bioindicateurs peuvent être classés selon leur pertinence toxicologique et écologique et selon leur temps de réponse.

Les organismes ou bioindicateurs individuels peuvent être utilisés de deux manières :

Des tests expérimentaux (ou bioessais) peuvent être conduits au laboratoire sur des espèces animales sur lesquelles on éprouve les effets toxiques de polluants connus présents dans des échantillons d'eau ou de sédiment. Ils servent alors à déterminer la nature des effets toxiques et les relations dose-effet. Mis en œuvre dans un contexte expérimental selon des procédures standardisées, les bioessais mesurent la réponse physiologique ou comportementale induite par un polluant sur les organismes sélectionnés d'après leur sensibilité au toxique et la reproductibilité de leur réponse. Il existe actuellement très peu de tests expérimentaux normalisés en milieu marin. D'autre part, cette évaluation n'est pas toujours appropriée à une étude en milieu naturel car elle ne tient pas compte de multiples variables dont divers paramètres écologiques, chimiques (interactions de polluants) ou biologiques (densités, interactions spécifiques etc...).



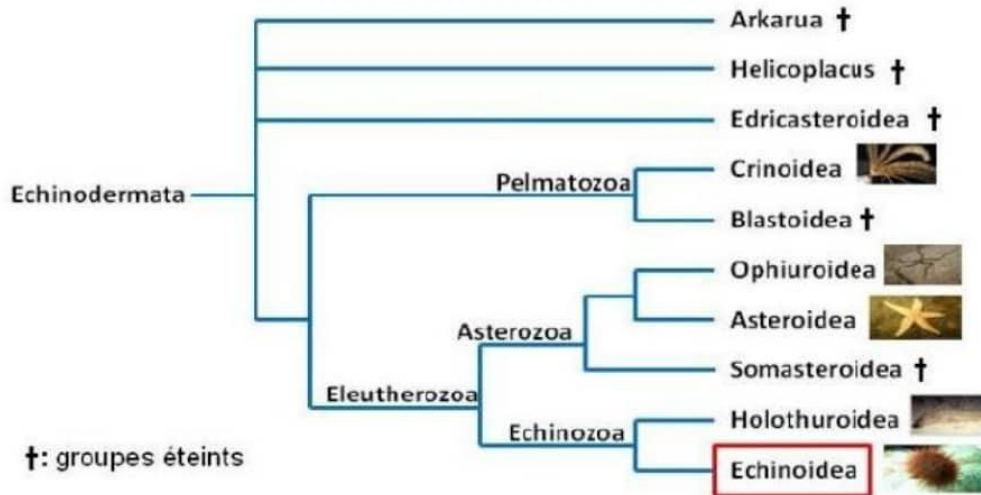
Chez ces espèces bioindicatrices, des biomarqueurs peuvent également être recherchés au niveau cellulaire ou moléculaire. Les biomarqueurs sont des modifications structurales ou fonctionnelles infra individuelle. Elles se situent généralement au niveau tissulaire ou cellulaire et sont une réponse à un stress environnemental ou à une attaque directe par des produits toxiques. Ils donnent le premier signal d'alarme d'un stress environnemental.

Pour constituer un bon bio accumulateur ou indicateur quantitatif (**Philips et Rainbow, 1994**) ou biologico-biochimiques (**Augier, 1987**), l'espèce animale utilisée doit avoir, les qualités suivantes :

- L'organisme doit concentrer le contaminant, sans effet léthal.
- Il doit exister une corrélation entre la teneur en contaminants dans l'organisme et la concentration dans l'eau ou le sédiment environnants, la concentration dans les tissus reflétant ainsi la biodisponibilité du métal dans le milieu.
- Il doit concentrer suffisamment pour permettre des dosages sans préconcentration.
- Il doit être sédentaire afin d'être représentatif de la zone d'échantillonnage.
- Il doit être abondant dans la zone étudiée.
- Il doit avoir une durée de vie suffisamment longue pour permettre l'échantillonnage de plusieurs classes d'âges.
- Il doit avoir une taille suffisante afin de présenter une quantité de tissus adéquate pour l'analyse chimique.
- Il doit être euryhalin.
- Les effets des variations des facteurs naturels dont la salinité et la température doivent être connus sur cette espèce.

## 1.2 Généralités sur les oursins *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816)

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



**Figure II.9 :** Arbre phylogénétique des Echinodermata. (Sylvain couvray.,2014)

### 1.2.1 DEFINITION

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

A l'heure actuelle, les réponses des oursins à différents micro-polluants durant leur phase larvaire ont été quantifiées (pagano *et al* 1988 ; Hagstrom et Lonning ,1973 ;Kabayashi 1971,1984,1991, Beiras *et al.*,2003).Ces bio essais sont préconisés dans la bio surveillance de la pollution par l'environnemental protection Agency (1994) et l'environnement Canada (1997).

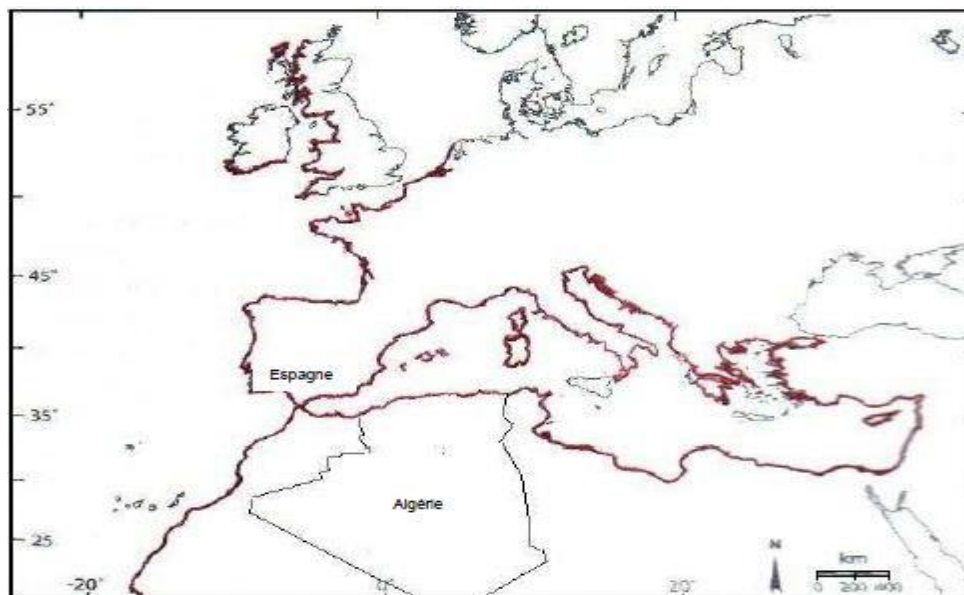
### 1.2.2 SYSTEMATIQUE ET DISTRIBUTION GEOGRAPHIQUE :

La position systématique de *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816) est la suivante, selon (Mortensen, 1927), (Tortonese, 1965) et (Tortonese et Vadon, 1987).

**Tableau II.5** : La classification systématique de l'oursin.

<b>Embranchement :</b>	<b>Echinodermata</b>
<b>Sous-embranchement :</b>	<b>Echinozoa</b>
<b>Classe :</b>	<b>Echinoidea</b>
<b>Sous-classe :</b>	<b>Regularia</b>
<b>Ordre :</b>	<b>Diadematoidea</b>
<b>Sous-ordre :</b>	<b>Camarodonta</b>
<b>Famille :</b>	<b>Echinidae</b>
<b>Genre :</b>	<b>Paracentrotus</b>
<b>Espèce :</b>	<b>lividus (Lamack, 1816)</b>

L'oursin *Paracentrotus lividus* est une espèce Atlantico-Méditerranéenne ; son aire de répartition englobe toute la Méditerranée, ainsi que l'Atlantique Est, des côtes d'Irlande et d'Ecosse jusqu'au Maroc et au Sahara occidental (Açores inclus) (Koehler, 1921 ; Allain, 1975 ; Tortonese et Vadon, 1987). En Méditerranée occidentale, cet oursin est très abondant, ainsi qu'en mer Adriatique ; il devient moins abondant dans la partie la plus orientale du bassin Méditerranéen (Figure II.10).

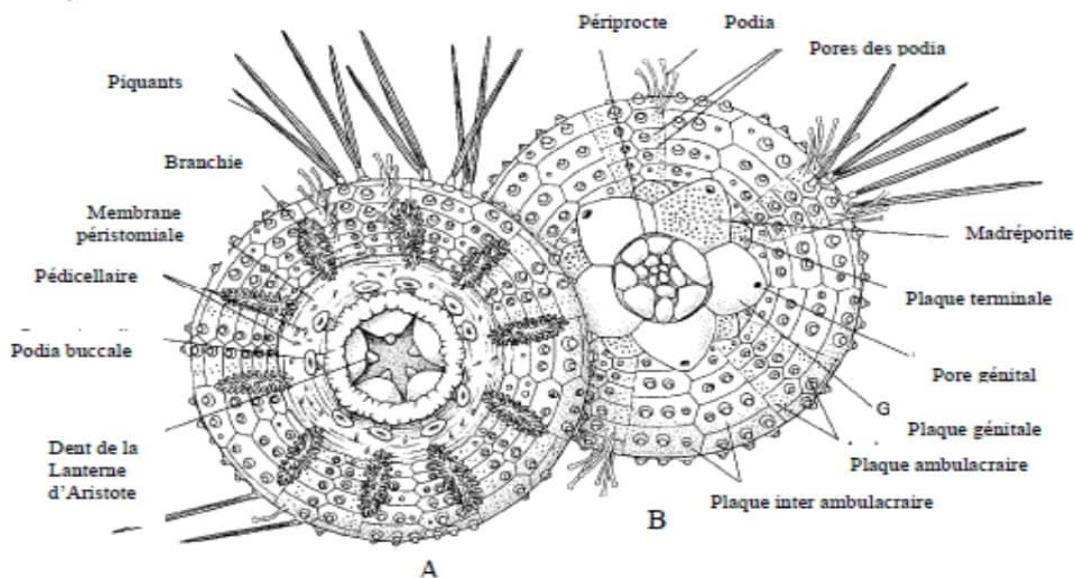
**Figure II.10** : Distribution géographique (en rouge) de l'oursin *P.lividus* (SOUALII, 2008).

### 1.2.3 CARACTERES MORPHOLOGIQUES :

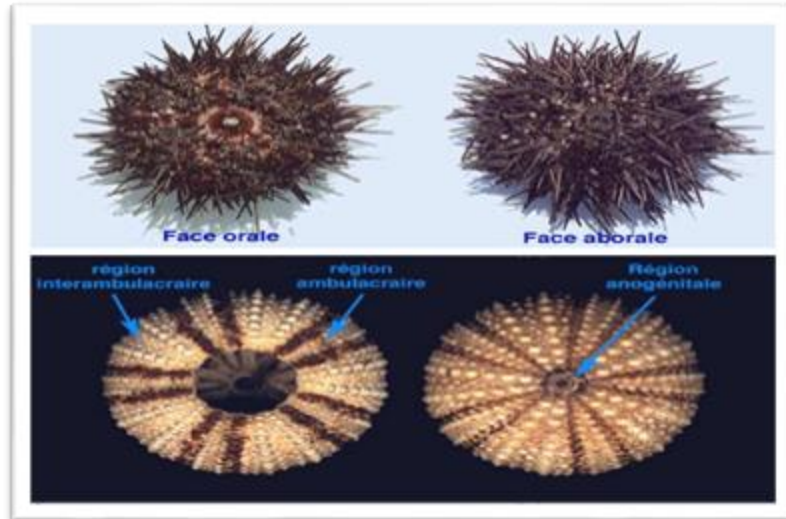
#### Morphologie externe

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

Ce test est divisé en dix régions méridiennes. Chacune de ces régions est formée d'une double série de plaques, cinq régions ambulacraires qui alternent avec cinq régions interambulacraires. Il présente une symétrie pentaradiée superposée à une symétrie bilatérale. Le test est hérissé de piquant robustes, pointus, de formes et de taille très diverses. Leur couleur varie du violet, au vert foncé ou brun. Selon leur taille, les piquants et les tubercules sur lesquels ils s'articulent, sont appelés primaires (grands), secondaires (petits), tertiaires ou miliars (très petits). Sur chaque plaque ambulacraire et interambulacraire se trouve un seul tubercule et un seul piquant primaire. Les plaques ambulacraires ont cinq paires de pores. Sur la face orale, la bouche s'ouvre sur le péristome et est armée d'un puissant appareil masticateur en forme de pyramide pentagonale, c'est la lanterne d'Aristote. Près de la bouche, le péristome porte un cercle de cinq paires de podia modifié, les podia buccaux. Sur la face aborale, l'anus se situe au centre d'une membrane nommée périprocte. Ce dernier est entouré de 4 plaques génitales et de 5 petites plaques ocellaires **Figure II.11**, Le diamètre moyen du test de *P.lividus* est de 5 cm et peut atteindre 7 à 8cm dans les conditions favorables.

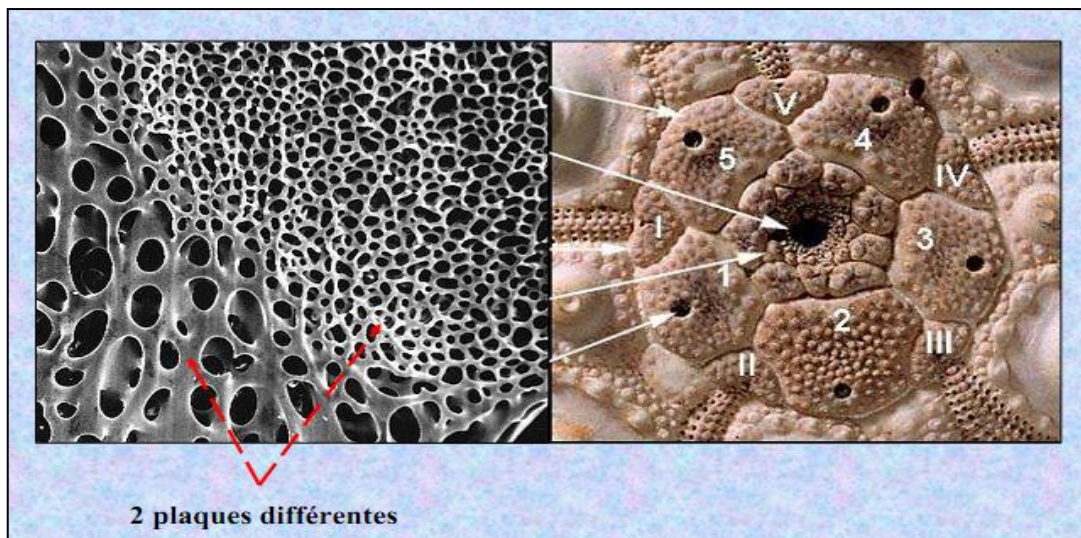


**Figure I.11** : Anatomie externe de l'oursin régulier *P.lividus* **A** : Face orale **B** : Face Aborale (Grosjean. 2001).

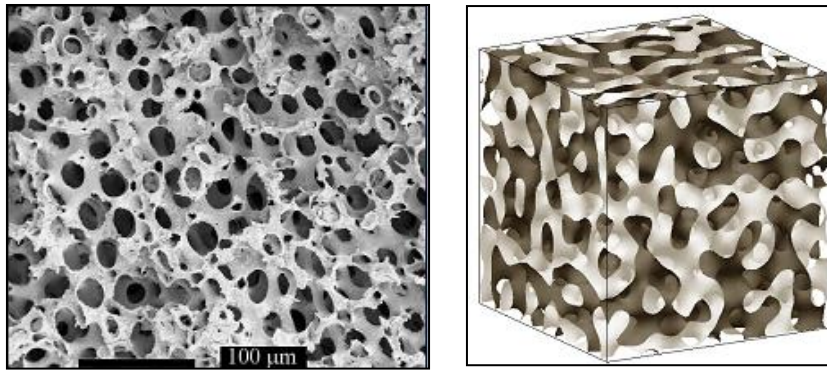


**Figure II.12** : Photos montrant la morphologie externe de l'oursin *Paracentrotus lividus*. **A**: Face aborale et **B**: Face orale. (H.A. Schwarz, *Gesammelte Mathematische Abhandlungen* 1890).

D'après les données récoltées des figures des M.E.B (microscopie électronique à balayage), le test d'oursin est composé d'une matière calcaire c'est le  $\text{CaCO}_3$  et des fibres de collagène qui relie les différentes plaques entre elles.



**Figure II.13** : Test d'oursin forte porosité (H.A. Schwarz, *Gesammelte Mathematische Abhandlungen* 1890).



**Figure II.14** : squelettes d'oursin (H.A. Schwarz, *Gesammelte Mathematische Abhandlungen* 1890).

D'après (H.A. Schwarz, *Gesammelte Mathematische Abhandlungen* 1890), le test de l'oursin à une forte porosité on peut supposer différents pores tel que les micropores, les mésopores ainsi que les macropores visibles au M.E.B. comme c'est indiqué dans les figures II.13 et II.14.

#### 1.2.4 ROLE ECOLOGIQUE :

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

L'espèce *Paracentrotus lividus* se rencontre dans des biotopes variés (Cherbonnier, 1956), il occupe les roches littorales recouvertes de peuplement d'algues, mais s'accommode également dans les herbiers à *Posidonia oceanica*. Sur substrat dur l'espèce vit souvent associée avec l'espèce *Arbacia lixula* et se fixe préférentiellement dans les fissures et sur les blocs rocheux faiblement inclinés. Dans les herbiers de *Posidonia oceanica*, ils ont tendance à se rassembler au voisinage des tiges émergeant du sédiment (Kempf, 1962 ; Harmelin et al., 1980).

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

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

### 1.3 Hydroxyapatites

#### 1.3.1 GENERALITES

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

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

**Me** peut être un cation généralement bivalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ...) pouvant être remplacé par des cations monovalents ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  ...) ou des cations tétravalent ( $U^{4+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $Th^{4+}$  ...). **XO<sub>4</sub>** est un tétraèdre anionique souvent trivalent tel que ( $PO_{4-3}$ ,  $VO_{4-3}$ ,  $AsO_{4-3}$  ...) pouvant être substitué par un groupement tétravalent ( $SiO_4$ ,  $GeO_4$  ...) voir bivalent ( $SO_2$ ,  $HPO_4$ ,  $2-$ ...).

**Y** est un site occupé par un anion souvent monovalent ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$  ...) parfois bivalent ( $O_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,...).

#### 1.3.2 PHOSPHATES DE CALCIUM

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

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

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

### 1.3.3 L'HYDROXYAPATITE

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

La composition chimique de l'HAP est déterminée par le rapport atomique Ca/P pour une hydroxyapatite stœchiométrique (**I. Demnati, 2011**). La formule de l'HAP est très largement modulée par des substitutions ou des lacunes, des défauts peuvent également exister, résultant en une hydroxyapatite déficitaire (**F. N. Sima, 2011**).

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

- la présence de lacunes en site cationique et OH<sup>-</sup>.
- un état de cristallinité d'autant plus médiocre que l'hydroxyapatite est éloigné de la Stœchiométrie.
- une solubilité de plus en plus grande lorsqu'on s'éloigne de la stœchiométrie.

### 1.3.4 LA SUBSTITUTION

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

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



#### 1.3.4.1 Substitution du calcium

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

#### 1.3.4.2 Substitution du phosphore

Le rayon ionique de phosphore  $\text{P}^{5+}$  est de 0,31 Å peut être aussi remplacé par des cations de rayon compris entre 0,26 et 0,53 Å. Les ions  $\text{po}^{43-}$  peuvent être substitués partiellement ou totalement par des groupements divalents, trivalents ou tétravalents (**Bonel. G., 1972**). Quel que soit les substitutions le degré de charge de phosphore (+V) ne change pas, puisque les ions de  $\text{po}^{43-}$  forment le squelette de la structure de base du réseau (**Elliott. J. C., 1994**). Ce qui exige que le nombre de sites cristallographiques soit limité, et l'absence des lacunes dans les sites de ces groupements, contrairement aux autres sites de la structure apatitique. La stœchiométrie engendrée par les multiples substitutions toujours les sites de  $\text{po}^{43-}$  sont saturés au nombre de six par maille (**Hammari. L., 2007**).

#### 1.3.4.3 Substitution du fluor

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

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

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

- Substitution d'un ion par un autre ion de même taille, mais de charge différente. Cette substitution ne change pas les paramètres cristallins.

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

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

### 1.3.5 LES PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSIQUES CARACTERISTIQUES DE L'HYDROXYAPATITE

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

### 1.3.6 SOURCE DES APATITES

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

#### 1.3.6.1 Source biologique

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

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

- **L'os naturel** : la composition massique moyenne de l'os naturel est la suivante : 60% de phase minérale, 15% de phase organique et 25% d'eau.
- **La dent** : elle se compose en masse de 75% de phase minérale, 20% de phase organique et 5% d'eau, c'est le deuxième tissu le plus dur de l'organisme.

### 1.3.6.2 Source naturelle

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

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

### 1.3.7 LE POUVOIR ADSORBANT DES HYDROXYAPATITES EN SOLUTION AQUEUSE

#### ➤ Propriétés d'adsorption des apatites

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

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

➤ **Adsorption des métaux lourds**

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

Des mécanismes ont été avancés pour expliquer la bonne affinité des apatites vis-à-vis des métaux lourds, liée à la fois à la nature du métal et celle de l'apatite. Trois types de métaux toxiques largement présentés dans les déchets industriels, à savoir le plomb le cadmium et le zinc. La détermination du mécanisme d'adsorption de ces métaux lourds sur l'hydroxyapatite continue d'être étudiée pour être élucidée (**S. L. Stipp et al., 1992**).

➤ **Adsorption des macromolécules par les apatites**

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

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

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

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

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

➤ **Adsorption des colorants**

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

**Bensaoud.,2000).** Les capacités d'adsorption maximales ont été remarquées dans le cas du bleu de méthylène, du bleu Maxillon et du rouge de congo ainsi que le colorant Jaune de Supranol (**A.Medjdoub and alla2022**). 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 (**F. Fernane.,2008**).

### 1.3.8 DOMAINE D'UTILISATION

L'hydroxyapatite joue un rôle important dans divers domaines :

#### 1.3.8.1 . Domaine biomédical

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

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

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

#### 1.3.8.2 Domaine industriel

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

#### 1.3.8.3 Domaine environnemental

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

## 2 PARTIE 02

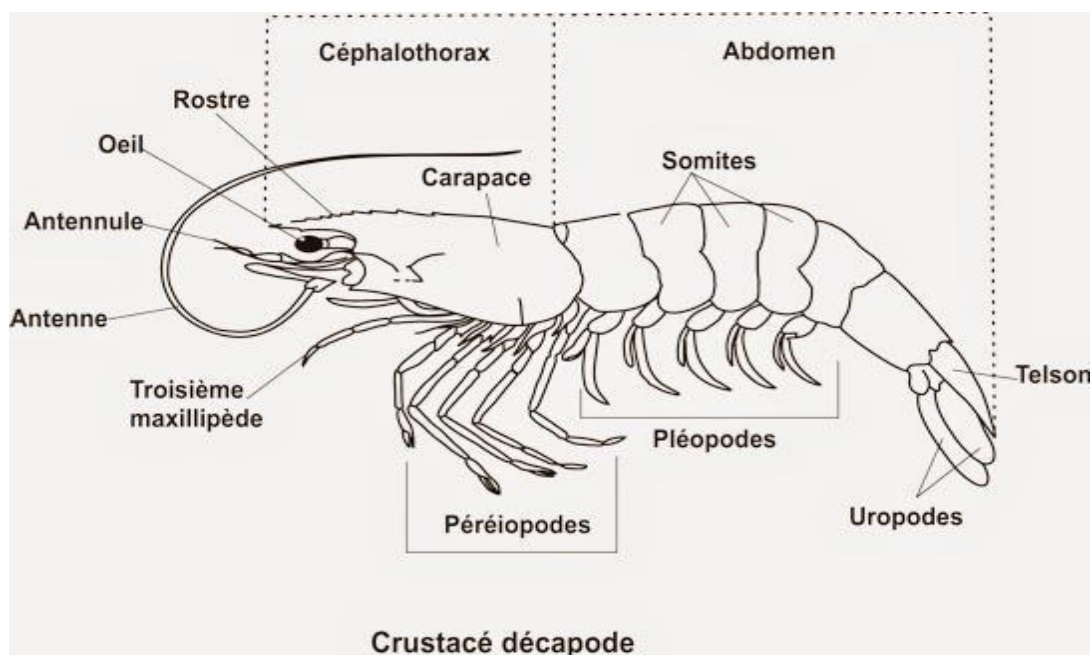
### 2.1 Généralité sur la crevette rouge

Les crustacés constituent l'une des classes de l'embranchement des arthropodes, celle-ci regroupant les animaux au corps segmenté. Les 45 000 espèces qui composent la classe présentent une grande diversité de formes et de modes de vies : on trouve des espèces marines, des espèces d'eau douce et des espèces terrestres. Elles sont libres et mobiles (comme le Tourteau) ou bien fixées sur un support inerte ou vivant (comme le Pouce-pied, la balane). Certains Crustacés sont parasites ou commensales d'autres animaux. **(Kherraz, 2006)**.

Le corps des crustacés, bien qu'il ait subi différentes réductions et fusions, est essentiellement composé d'une tête avec cinq paires d'appendices et d'un tronc avec de nombreux segments. Chaque segment est relié aux autres par des membranes. Ces organismes se distinguent des autres classes par la présence de deux paires d'antennes par de nombreux appendices et par des branchies, pour extraire l'oxygène de l'eau indispensable à leur respiration. **(Grimes et al., 2004)**.

### 2.2 Présentation de l'espèce

La crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) vit sur des fonds de vase très peu sableuse aux profondeurs de 400 à 600 mètres **(Nouar, 2003)**. Cette espèce par sa qualité et son abondance ainsi que par sa grande valeur économique se trouve très recherchée sur les côtes algériennes. La crevette rouges *A.antennatus* est caractérisés par la présence d'une carapaces de nature chitineuse secrétée par l'épiderme et sert aussi d'exosquelette, elle est caractérisés par une teneur élevée en chitine , son corps divise en segments articulés, et une présence d'appendices articulés :les antennes ,les antennules, les mandibules(mâchoire antérieure),les maxilles(mâchoires postérieurs) ,les maxillipèdes (patte mâchoires), les préiopodes, les ptéropodes et l'uropodes **.(Kherraz,2006)**.



**Figure II.15** : Anatomie externe d'*Aristeus antennatus* (Risso, 1816).

### 2.3 Taxonomie et position systématique

*Aristeus Antennatus* fut décrite pour la premier fois par (Risson, 1816), et nommée Pneusantennatus comprise dans la famille des penauide (Rafinesque, 1815), et tien actuellement la position taxinomique décrite ci-dessous proposée par (Bowman et Abeleen., 1982).

**Tableau II.6** : : La classification systématique d'*Aristeus antennatus* (Risso, 1816).

<b>Embranchement :</b>	<b>Arthropodes</b>
<b>Sous-embranchement :</b>	<b>Crustacés</b>
<b>Classe :</b>	<b>Malacostracés</b>
<b>Ordre :</b>	<b>Décapodes (Latreille, 1806)</b>
<b>Famille :</b>	<b>Aristaeidés (Wood-Mason, 1891)</b>
<b>Genre :</b>	<b>Aristeus (Duvernoy, 1840)</b>
<b>Espèce :</b>	<b>Aristeus antennatus (Risso, 1816)</b>

### 2.4 Biologie d'*Aristeus antennatus* (Risso, 1816)

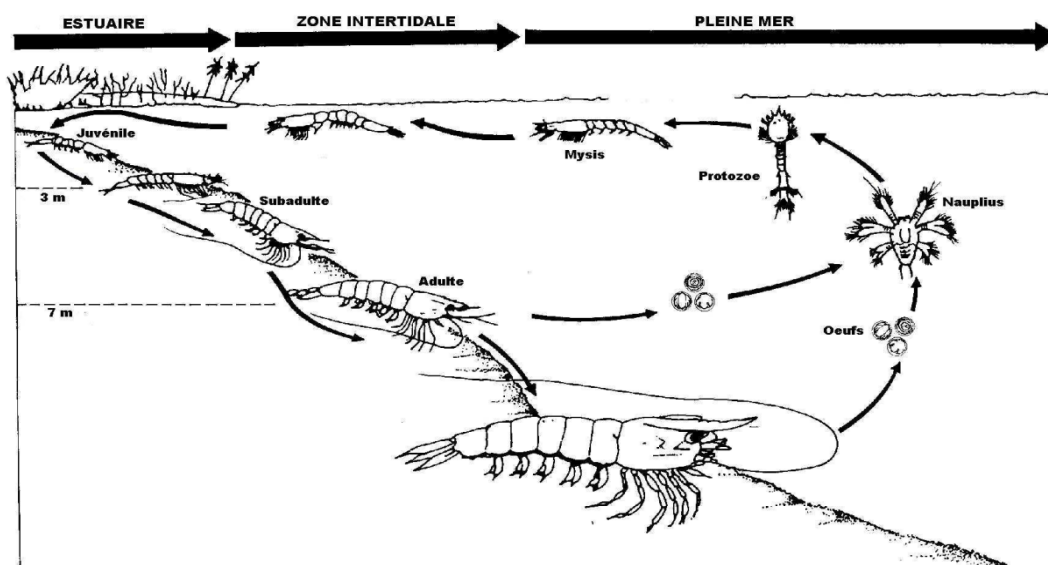
#### 2.4.1 REPRODUCTION

Les sexes sont séparés et les glandes génitales, situées au-dessus de l'intestin, forment de longs cordons recourbés latéralement en rosse et unis au niveau du cœur par une bandelette transversale d'où partent les canaux évacuateurs des produites génitaux : les spermiductes chez

les mâles et les oviductes chez les femelles. Concernant la reproduction, la période de ponte de cette crevette est estivale allant d'avril à septembre. Le pourcentage des femelles est toujours élevé (de l'ordre de 80%). La taille de première maturité sexuelle des femelles est de 23 millimètres de longueur céphalothoracique en moyenne et la fécondité relative est estimée à 8000 œufs / gramme de poids corporel (**Campillo, 1994**).

Le male va déposer, à l'aide de ses pattes, les spermatophores (sortes de petits sacs contenant les spermatozoïdes), dans l'orifice génital de la femelle (thelycium, le réceptacle séminal). Lors de la ponte, les œufs sont fécondés au contact du sperme. La figure 2, présente un schéma descriptif du cycle de vie d'une crevette. A l'éclosion des œufs, les larves (Nauplius) libérées dans le milieu mènent une vie pélagique. Elles peuvent être libres et planctonique dès ce stade (famille des pénéides). Au cours de leur vie larvaire, les larves subissent une succession de mues qui les amènent progressivement, après métamorphose, à leur forme définitive. La larve du stade Nauplius vit sur les réserves vitellines de l'œuf et sa taille est de l'ordre de 200 microns. Au stade zoé, La larve est capable de s'alimenter, les zoés se nourrissent de phytoplancton. La nage est régulière mais toujours près de la surface.

Les larves Mysis deviennent progressivement carnivores. Elles se tiennent la tête vers le bas et se déplacent par des mouvements brusques. Le stade poste-larvaire : à la suite d'une métamorphose, le dernier stade Mysis donne naissance à une jeune crevette. Se déplaçant tout d'abord en pleine eau, les post-larves vont, peu plonger vers les profondeurs marines et devenir benthiques (**Kherraz, 2006**).



**Figure II.16** : Cycle biologique des crevettes rouge (**Rafalimanana, 2003**).



### **2.4.2 RESPIRATION**

L'appareil respiratoire est constitué de lamelles ou de filaments branchiaux enfermés dans une cavité branchiale (en position ventru- latérale dans céphalothorax). La circulation de l'eau est assurée par les battements du scaphognathite de la maxille. Les branchies sont en relation avec l'appareil circulatoire pour réaliser les échanges gazeux (**Schmid-Nielson, 1998**).

### **2.4.3 EXCRETION**

Cet appareil est constitué par une partie de glande antennaires qui s'ouvrent à la base des appendices correspondants. L'essentiel de l'excrétion est toutefois assuré par les branchies qui éliminent l'ammoniaque et les composés uriques (**Sch-Nielson, 1998**).

### **2.4.4 DIGESTION**

La crevette rouge possède un estomac plus ou moins complexe : le moulin gastrique, qui est souvent subdivisé en deux parties appelées estomac pylorique. Il est prolongé par l'intestin moyen et accompagné d'un important hépatopancréas.

La digestion est extra cellulaire, mais les processus chimiques chimique ont surtout lieu dans l'intestin moyen, siège de l'absorption, et dans les diverticules hépatopancréatiques (**Houseman, 2000**).

### **2.4.5 SYSTEM NERVEUX**

Le system nerveux est de type annélide, c'est -à dire qu'il comporte un centre nerveux acromial au niveau de Céphalon, parfois appelé archicérébron, suivi de deux centres nerveux par métamère. La masse nerveuse acroniale est située dorsalement, en position supra oesophagie. En raison de sa position dans la cavité générale, la channe nerveuse est dite ventrale ou sous-intestinal.

Du point de vue histologique, le system nerveux présente des neurones, cellules nerveuses par excellence, formés de périacaryones (les centres nerveux) et de prolongements cellulaires qui sont : soit un axone (unique et peu ramifié), soit des dendrites (nombreuses et très ramifiées) (**Houseman, 2000**).

### **2.4.6 LA METAMORPHOSE**

Au cours de sa croissance, la crevette se retrouve à l'étroit dans cette carapace qui ne grandit pas avec elle. Elle l'abandonne, et cette carapace devient une exuvie ; c'est le phénomène de la mue. En absorbanta le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) contenu dans l'eau, mais aussi dans une moindre mesure a partir du calcium des gastrolâtres contenus dans l'estomac, les crustacés fabriquent leur nouvelle carapaces. La croissance est donc discontinue, par paliers, on note une

brusque augmentation du poids et de la longueur, ce qui correspond à un ralentissement de croissance (Kherraz, 2006).

#### 2.4.7 REGIME ALIMENTAIRE

Les larves se nourrissent d'organisme planctonique par la filtration de l'eau. De caractère généralement benthique, cette espèce est détritocore, sa nourriture est principalement constituée de petits invertébrés (crustacés, polychètes), d'algues Mais aussi déchets animaux, pour la plupart elles sont capables de supporter des Jeunes prolongés.

Toutes les espèces de crevettes semblent subir un fort prédateur, exercé par un grand nombre d'animaux marins, essentiellement la rousset (*Scyliorhinus canicula*), les raies (*Dasyatis centroura* et *Dasyatis patinaca*), et le merlu. Cette crevette se trouve donc à l'échelon secondaire ou tertiaire de la pyramide trophique (Schmid-Nielson, 1998).

#### 2.4.8 HABITAT ET REPARATION D'ARISTEUS ANTENNATUS (RISSO, 1816

La répartition géographique de cette espèce, comprend tout le bassin méditerranéen et les côtes atlantique (Figure II.17). Elle fréquente les fonds de vases, de sables exploités essentiellement par les chalutiers (Grimes *et al.*, 2004).

L'espèce *Aristeus antennatus* est une espèce démersal, qui vit sur des fonds de vase très peu sableux à *Isidella elongata* et *Funiculina quadrangularis* au-dessus de fonds vaseux de 80 à 1440 m ; plus commune entre 200 et 250m. Elle effectue d'importants déplacements (migration nyctémérale) passant de 80-650 m la nuit à 260-820 m le jour.

En Algérie, *A. antennatus* évolue au niveau du bord supérieur du plateau continental et du talus à partir de 100 mètre de profondeur. Elle est fréquente et abondante entre 400 et 600 mètres de jour et 200 à 300 mètres de nuit (GRIMES *et al.*, 2004).



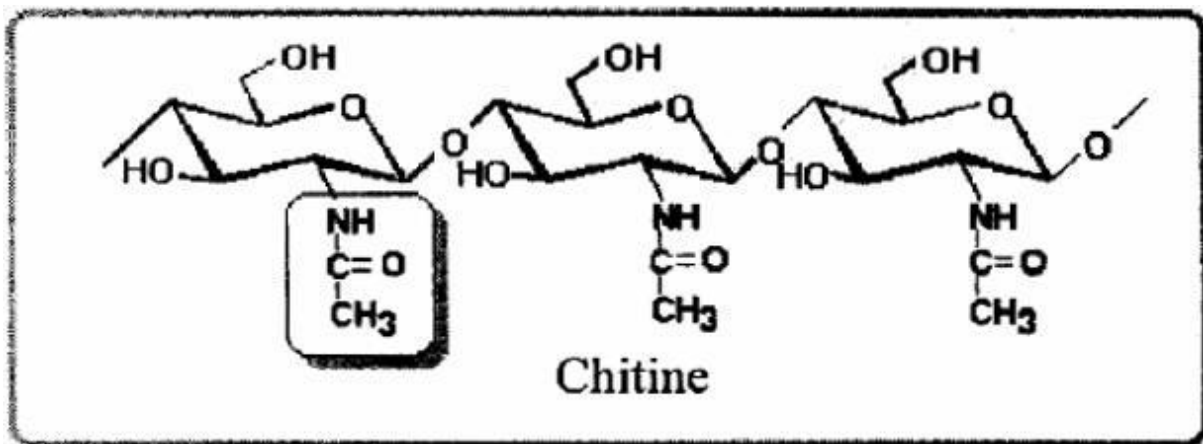
Figure II.17 : répartition géographique d'*Aristeus antennatus* (Risso, 1816)

## 2.5 La chitine et le chitosane

### 2.5.1 LA CHITINE

La chitine est un matériau résistant et souple (ou dur lorsqu'elle est associée à du carbonate de calcium). Elle est synthétisée par des glandes spéciales (glandes à chitines) de nombreuses espèces animales ou fongiques. Elle joue un rôle structural essentiel chez plusieurs taxons d'eucaryotes, notamment les champignons macroscopiques et levures<sup>2</sup>, chez les mycorhizes<sup>3</sup> et les lichens<sup>4</sup> et chez les arthropodes.

On retrouve la chitine dans les carapaces des animaux marins invertébrés, tel que la crevette et le homard, les carapaces des insectes de même que dans les champignons et les levures (**Rinaudo, 2006**). La chitine, combinée à du carbonate de calcium et à certaines protéines, forment un exosquelette solide pour plusieurs invertébrés. Celui-ci est composé généralement de 30%-40% de protéines, de 30%-50% de carbonate de calcium et de 20% - 30% de chitine sur une base sèche (**Percot *et al.*, 2002**). Dans sa structure, la chitine est souvent liée aux autres constituants majeurs de la carapace, formant des liens covalents avec les protéines et une matrice complexe renfermant du carbonate et du phosphate de calcium (**Muzzarelli, 1977**). La présence de certains pigments, particulièrement de l'astaxanthine, donne la couleur rose-orangée des carapaces.



**Figure II.18** : Structure chimique de la chitine (**Le Roux, 2012**)

### 2.5.2 SOURCE DE LA CHITINE

La chitine est le deuxième composant très abondant dans la nature après la cellulose, elle n'existe que sous la forme de complexe avec des protéines et des minéraux. Ce biopolymère est présente principalement dans l'exosquelette des arthropodes (crustacés), l'endosquelette des céphalopodes (calamars) et les cuticules des insectes. La chitine se trouve, aussi, dans la paroi de la plupart des champignons et de certaines algues chlorophycées, levures et bactéries. En

plus de sans rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.

Bien que les sources potentielles de chitine soient très nombreuses, elle est essentiellement produite aujourd'hui à partir des carapaces de crevettes. Pendant longtemps, ces déchets n'étaient pas récupérés et étaient simplement rejetés à la mer après décorticage.

La production de chitine permet de valoriser les déchets de l'industrie agroalimentaire en évitant qu'ils soient rejetés à la mer. Ce qui engendre des problèmes de pollution car les carcasses de crustacés contiennent environ 30-40 de protéine, 30-50 de carbonate de calcium, et 20-30 de chitine par rapport au poids sec. Selon **(Durand, 2010)**, la chitine provient principalement de la carapace de la crevette, dont la composition en masse moyenne est la suivante :

- 75 d'eau.
- 12 de protéine.
- 09 de sels minéraux.
- 04 de chitine.
- traces de lipides et de pigments organiques.

### 2.5.3 PRODUCTION DE LA CHITINE

La grande disponibilité des carapaces de crevettes et leur teneur élevée en chitine en font la source principale de ce produit. L'extraction de la chitine de la carapace nécessite au moins deux étapes distinctes lorsque l'on procède par méthode chimique : la déminéralisation en milieu acide et la déprotéination en milieu basique. **(Percot et al., 2002)**.

Une deuxième méthode enzymatique qui a deux étapes, déminéralisation, pour éliminer les minéraux et déprotéinisation aussi pour l'élimination des protéines.

### 2.5.4 LES PROPRIETES DE LA CHITINE

Parmi les dérivés de la chitine, on retrouve principalement le chitosane, la forme d'acétylation de la chitine, qui a attiré l'attention de plusieurs chercheurs et industriels depuis une trentaine d'année à cause de ses propriétés physicochimiques et biologique **(Muzzarelli, 1977 ; Mathur and narang., 1990 ; li et al., 1992 ; Percot et al., 2003 ; Kurita et al., 2005)**. La chitine est fortement hydrophobe et insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organique **(mario et al., 2007)**. C'est un polysaccharide azoté, basique cationique, de couleur blanchâtre et non toxique **(Majeti et al., 2000 ; Morimoto et al., 2002 ; Mrunal, 2004)**. Elle est caractérisée par

le degré de N-acétylation ; le degré de substitution, le poids moléculaire et la solubilité (Majeti *et al.*, 2000 ; Kitture, 2002).

### 2.5.5 LE CHITOSANE

Chitosane est un copolymère linéaire  $\beta$  (1-4) de N-acétyl D-glucosamine et de D-glucosamine (klouj, 2012 ; Felt *et al.*, 1999 ; No *et al.*, 2003) (Figure II.19), obtenu par désacétylation de la chitine à partir de la carapace des crustacés (crabes, crevettes) par des processus chimiques ou microbiologiques (Tayel *et al.*, 2010). Donc la nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilité alternative pour des modifications covalente et ionique qui permettent l'justement étendu des propriétés mécaniques et biologique.

Le chitosane est une macromolécule pressante sur la carapace des crustacés et des crabes ainsi que sur certains champignons. Le chitosane est utilisé pour régénère les tissus, particulièrement les tissus osseux.

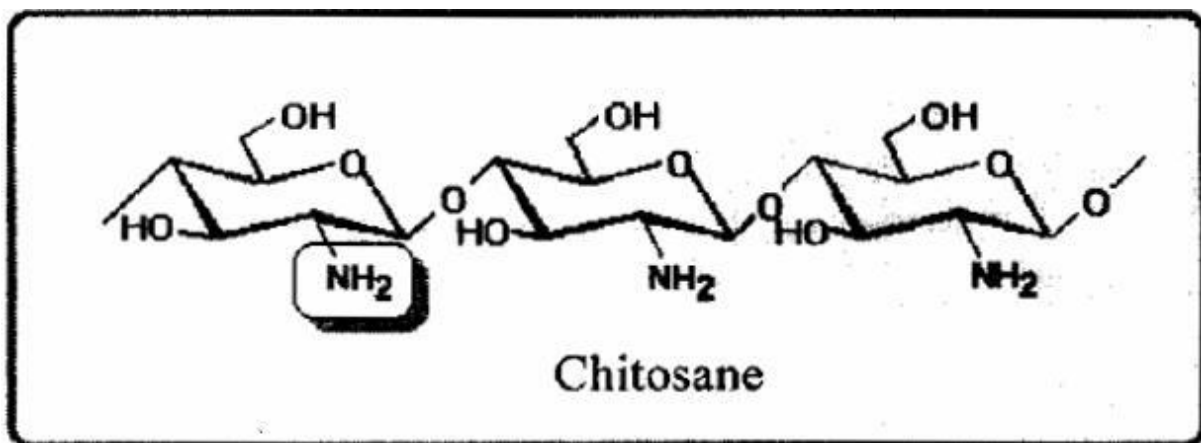


Figure II.19 : la structure chimique du chitosane (le Roux,2012)

### 2.5.6 Production de châtaïne à partir de la chitine (processus de désacétylation)

Le chitosane est obtenu par désacétylation de la chitine (No et Meyers, 1995). La désacétylation est la réaction de transformation de la chitine en chitosane qui consiste à enlever suffisamment de groupes acétyle (CH<sub>3</sub>-CO) de la chitine pour permettre au chitosane d'être soluble dans la plupart des acides organiques dilués. Cette opération libère les groupes amines (NH) et confère au chitosane un caractère cationique particulièrement intéressant en milieu acide. La différence dans les méthodes de préparation du chitosane est susceptible d'influencer le degré de désacétylation, la distribution des groupements acétyle et la conformité de la structure du

chitosane (Tsai *et al.* 2002). Ceci peut engendrer des changements au niveau de la solubilité, de l'activité antimicrobienne et d'autres propriétés du chitosane (Devlieghere *et al.* 2004). Le terme chitosane est utilisé lorsque 60 à 70% des monomères de chitine sont désacétylés (Li *et al.* 2005) ou lorsque le produit de cette désacétylation est soluble en milieu acide dilué (Muzzarelli, 1983).

## 2.5.7 PROPRIÉTÉ PHYSICO- CHIMIQUES DU CHITOSANE

### 2.5.7.1 Degré d'acétylation (DA)

La chitine et le chitosane sont principalement caractérisés par leur degré d'acétylation (DA). Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé. De nombreuses méthodes sont proposées afin de déterminer le DA sur des échantillons solides : la spectroscopie IR (Brugnerotto *et al.*, 2001), l'analyse élémentaire (Kasaai *et al.*, 2000), la RMN solide (Heux *et al.* 2000), ou sur des échantillons en solution : dosage UV (Maghami et Roberts., 1988), titrage colloïdal (Chen *et al.* 1997), RMN liquide (Yang et Montgomery, 2000).

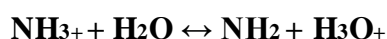
### 2.5.7.2 Viscosité

La viscosité du chitosane dépend du DD de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin du PH (plus il est bas plus la viscosité est élevée) (Berth *et al.*, 1998). Il existe différentes méthodes pour déterminer la viscosité, la plus employée est la viscosimètre (Amiali, 1999).

### 2.5.7.3 Solubilité du chitosane

La poudre du chitosane est pratiquement totalement insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, ou organique (Kurita, 2006), mais soluble dans l'acide acétique à 1 %. En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur de degré désacétylation (DD), de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire (Rinaudo, 2006).

Le chitosane est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines suivant l'équilibre :



Plus le milieu est acide, plus les groupements amines sont protonés, donc cela favorise la solubilité du chitosane. Dans ce travail le pH du mélange chitosane acide acétique est de 1%. Le chitosane est un matériau non-poreux, très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi infinie. En solution, il est relativement fragile et dégradé. Il possède un degré élevé de réactivité chimique dû à son groupe amine primaire libre qui lui confère une forte densité de charges positives (transformation de  $\text{NH}_2$  en  $\text{NH}_3^+$  en milieu acide) (Rinaudo, 2006).

## 2.5.8 PROPRIÉTÉS BIOLOGIQUES DU CHITOSANE

### 2.5.8.1 Biodégradabilité

La biodégradation est assurée par des enzymes hydrolysant le chitosane en oligomères. Cependant, les mécanismes d'action ne sont pas encore clairement définis. Chez l'homme et les mammifères, ce rôle est assumé principalement par des lysozymes (Varum *et al.*, 1991) qui dégradent les liaisons  $\beta$  (1-4) glycosidiques des unités du chitosane en des résidus N-acétylglucosamine et D-glucosamine, métabolisés ensuite dans l'organisme. Un chitosane de DA 50% est ainsi facilement dégradé *in vivo* (lysozymes) dans le sang et les tissus, sans accumulation dans le corps (Onishi et Machida., 1999). La dégradation dépend de l'origine et des propriétés du polysaccharide (DA, masse molaire...) (Ratajska et Boryniec., 1998). L'influence du DA est également constatée, *in vivo* (implantation sous cutanée) (Tomihata et Ikada., 1997).

### 2.5.8.2 Biocompatibilité

La biocompatibilité d'un polymère est d'une importance fondamentale pour son utilisation thérapeutique potentielle (Rinova, 1996). Elle est caractérisée principalement par trois propriétés : sa non toxicité, sa cytocompatibilité et son hémocompatibilité. Le chitosane présente l'avantage de réunir également d'autres propriétés très intéressantes, il agit comme un bactériostatique et un fongistatique (Peh *et al.*, 2006 ; Shi *et al.*, 2006).

## 2.5.9 LES APPLICATIONS DU CHITOSANE

Le chitosane est un biopolymère d'une importance croissante pour l'industrie et qui a des impacts significatifs sur la recherche et le développement dans des domaines aussi variés que la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement (Muzzarelli et Muzzarelli, 2003). Nous présentons ici les plus prometteuses :

### 2.5.9.1 Domaine agricole

Le chitosane est reconnu principalement pour être un éliciteur de résistance contre les agents pathogènes chez les plantes (**Benhamou et Lafontaine., 1995**). La présence de chitosane comme fertilisant accélère la croissance des plantes et améliore le rendement des cultures (**Kumar, 2000**). Le chitosane pourrait devenir l'engrais naturel et le pesticide du futur en tant que « biopesticide ». En effet, l'enrobage de semences des céréales avec le chitosane leur permettent de résister aux attaques de champignons et de bactéries pathogènes (**Rabea et al., 2003**). De plus, le chitosane permet de conserver les aliments pour bétail et protège les animaux contre des problèmes bactériologiques ou viraux. Il permet également de lutter contre les infections respiratoires qui affectent les troupeaux bovins. Il peut être aussi appliqué sous forme de spray oculaire (**Rabea et al., 2003**).

### 2.5.9.2 Domaine cosmétique

Le chitosane forme à la surface de la peau un film capable de fixer d'autres principes actifs pour la peau tels que des molécules hydratantes, des filtres solaires, des acides organiques...etc. La chitine présente des propriétés similaires. Cela fait d'eux de bons candidats pour des formulations de crèmes et de gels (**Crini et al..2009 ; Jarroux, 2011**).

### 2.5.9.3 Les applications alimentaires

L'application du chitosane dans le domaine alimentaire est très prometteuse à cause de sa biocompatibilité et sa non-toxicité. En 1992, le département de santé japonais a autorisé l'utilisation de la chitine et de ses dérivés notamment du chitosane en tant qu'ingrédient alimentaire fonctionnel. Ainsi, il a été utilisé au Japon dans des produits alimentaires grâce à ses effets diététiques (**Jeon et al., 2002**).

Les applications du chitosane dans le domaine agroalimentaire sont décrites par Crini (2009) :

- Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation).
- Clarification, désacidification et détoxification on des boissons et des liquides alimentaires.
- Activité antibactérienne (préservation des aliments) enrobage alimentaire.
- Effet antioxydant (prévention de l'oxydation).
- Ingrédient fonctionnel (agent fixateur, capacité prébiotique).
- Formation de films (emballage).

### 2.5.9.4 Domaines biomédicaux et pharmaceutique

Les nombreuses propriétés biologiques du chitosane (biocompatibilité, bio activité...) en font un candidat de choix pour les applications pharmaceutiques, biomédicales et cliniques : agent



antimicrobien, hémostatique, pansement cicatrisant... Il est également utilisé comme système de libération contrôlée d'agents thérapeutiques par voie orale, transdermique, oculaire et nasale (**Chaussard., 2002**). Il présente en effet de bonnes propriétés muco-adhésives et une absence de toxicité qui le prédisposent à des utilisations en thérapie génique et pour la vaccination (**Bacon et al., 2000**).

#### **2.5.9.5 Traitement des eaux**

La plus grande utilisation du chitosane est pour la coagulation / floculation et pour l'absorption de métaux lourds. Pour capter les métaux lourds en solution dans l'eau, il est souvent conditionné sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre, et il joue alors un rôle plus ou moins identique à celui des résines échangeuses d'ions (**Crini et al., 2009 ; Wu et al., 2010**). Par rapport à ces dernières, les billes de chitosane ont le pouvoir de capturer les métaux lourds même dans des eaux salées, mais elles ont le défaut de ne pas être aussi sélectives vis-à-vis des métaux et surtout de ne pas être recyclables. Aussi, après un seul usage, peu importe le degré de contamination, elles doivent être entreposées ou traitées convenablement. De plus, leur résistance mécanique est plus faible que celle des résines synthétiques ou des zéolites. Actuellement, il se développe, surtout en Asie, toute une recherche pour contourner ces défauts en associant le chitosane à des absorbants classiques comme les argiles, l'alumine, les bentonites...etc. Le chitosane est aussi utilisé pour l'adsorption de colorants (**Crini, 2008**).

# **Chapitre III**

## **Matériels et méthodes**

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des protocoles expérimentaux et des expériences à effectuées. Celles-ci concernent :

- Synthèse des hydroxyapatites à base du test d'oursin *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816) vue leur disponibilité sous forme d'un rejet de la mer et surtout pour leur différentes porosités.
- Synthèse de chitosane à base des carapaces des crevette *Aristeus antennatus* (Risso, 1816).
- Préparation du composite (CS/HAP). Les matériaux préparés sont utilisés autant qu'adsorbant qui ont une capacité d'adsorption plus importante en tant que matériaux synthétisés qu'à l'état naturel.
- Etude de l'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse d'adsorbants, la température, et le pH sur l'élimination du Nickel (Ni<sup>2+</sup>) à partir de processus d'adsorption ont été étudiés.
- Application d'isotherme d'adsorption.

## 1 MATERIEL

### 1.1 Matériel biologique

#### 1.1.1 COLLECTE DES CARAPACES DE CREVETTE ET DE TEST ET EPINES DES OURSINS

Dans notre étude, nous avons utilisé comme espèces la crevette rouge *Aristeus antennatus* (Lamarck, 1816) et les oursins *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816).

Les échantillons des crevettes ont été achetés du grand marché (poissonnerie) de la ville de Mostaganem, nommé (marché couvert). Ces crevettes sont généralement pêchées dans la zone de l'ouest Algérien (Figure III.20).



**Figure III.20 :** Echantillons de crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816).

Les échantillons des oursins ont été prélevé au niveau de la plage de Sidi Mejdoub durant le mois (février 2022) de la côte de la région de Sidi Mejdoub Wilaya de Mostaganem. (Figure III.21).



**Figure III.21** : Récolte des spécimens d'oursins *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816).

## 1.2 Matériel d'analyse

### 1.2.1 SOLVANT ET REACTIFS UTILISES

Les solvants et les réactifs utilisés dans ce protocole sont les suivants :

- Sel de Nickel (Nickel (II) chloride Hexahydrate) :  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- Phosphate monoammonique  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dissous.
- Ethanol.
- Acide acétique 2%.
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) : DP 37 %.
- Solution Hydroxyde de sodium (NaOH) concentré a 10M.
- Solution Dimethyl sulfoxide  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ .
- Solution persulfate.

### 1.2.2 VERRERIE DE LABORATOIRE

- Fiole jaugée : 10, 20, 25, 100, 250, 1000 ml.
- Béchers : 50, 100, 250, 500 ml.
- Pipettes : 1, 5, 10, 25 ml.

- Erlenmeyers : 100, 200, 1000 ml.
- Parafilm.
- Papier aluminium.
- Broyeur.
- Tamis (diamètre 0.071mm).
- Papier filtre de Wattman.

### 1.2.3 APPAREILLAGE

La nature des appareils d'analyse et de mesure utilisés dans cette expérience est la suivante :

- Spectrophotomètre UV-vis.
- Centrifugeuse.
- PH mètre.
- Balance électronique de précision à quatre chiffres.
- Etuve Memmert.
- Agitateur magnétique.
- Bain thermostaté.

## 2 METHODES

### 2.1 Préparation d'adsorbant

#### 2.1.1 SYNTHÈSE DES HYDROXYAPATITES

Une fois notre échantillon a été transporté au laboratoire, les oursins *Paracentrotus lividus* ont été trié manuellement comme suivant :

- Séparation des épines et des tests d'oursins.
- Laver ces derniers avec de l'eau de robinet après avec de l'eau distillée chaude à plusieurs reprises afin d'éliminer les impuretés.
- Les sécher à l'air libre puis dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 60°C.
- Broyer dans un mortier.
- Figure III.22 représente les différentes étapes du traitement des échantillons au niveau de laboratoire.



**Figure III.22 :** Préparation des échantillons d'oursins *Paracentrotus lividus* au niveau de laboratoire.

### 2.1.1.1 Traitement chimique

50 ml d'une suspension contenant 20,3167g du matériau à base de test et d'épines d'oursin sont introduit dans un bécher contenant 13,8954g de phosphate monoammonique  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dissous dans 50ml d'eau distillée.

La solution est vigoureusement agitée à température ambiante sous la pression atmosphérique pendant 72 heures.

Le mélange est ensuite filtré puis rincé à l'eau distillée.

Le solide collecté est séché à 60°C dans étuve. Enfin broyer et tamiser en utilisant un tamis de diamètre égal à 0,071 mm.



**Figure III.23** : Traitement chimique à base de Phosphate monoammonique  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .



**Figure III.24** : Filtrage et rinçage du mélange après agitation.

#### 2.1.1.2 Activation thermique

Le matériau ainsi obtenu est pyrolysé à  $900\text{C}^\circ$  durant un temps limite de trois heures. La poudre fine obtenue est ensuite lavée à l'eau distillée, afin de dissoudre l'oxyde  $\text{CaO}$ , jusqu'à pH neutre puis introduit dans l'étuve pendant 24 heures à une température de  $60\text{C}^\circ$  et enfin broyer et tamiser en utilisant un tamis de diamètre égale à  $0,071\text{ mm}$ .

Le protocole opératoire est résumé selon le schéma ci-dessous (Figure III.25).

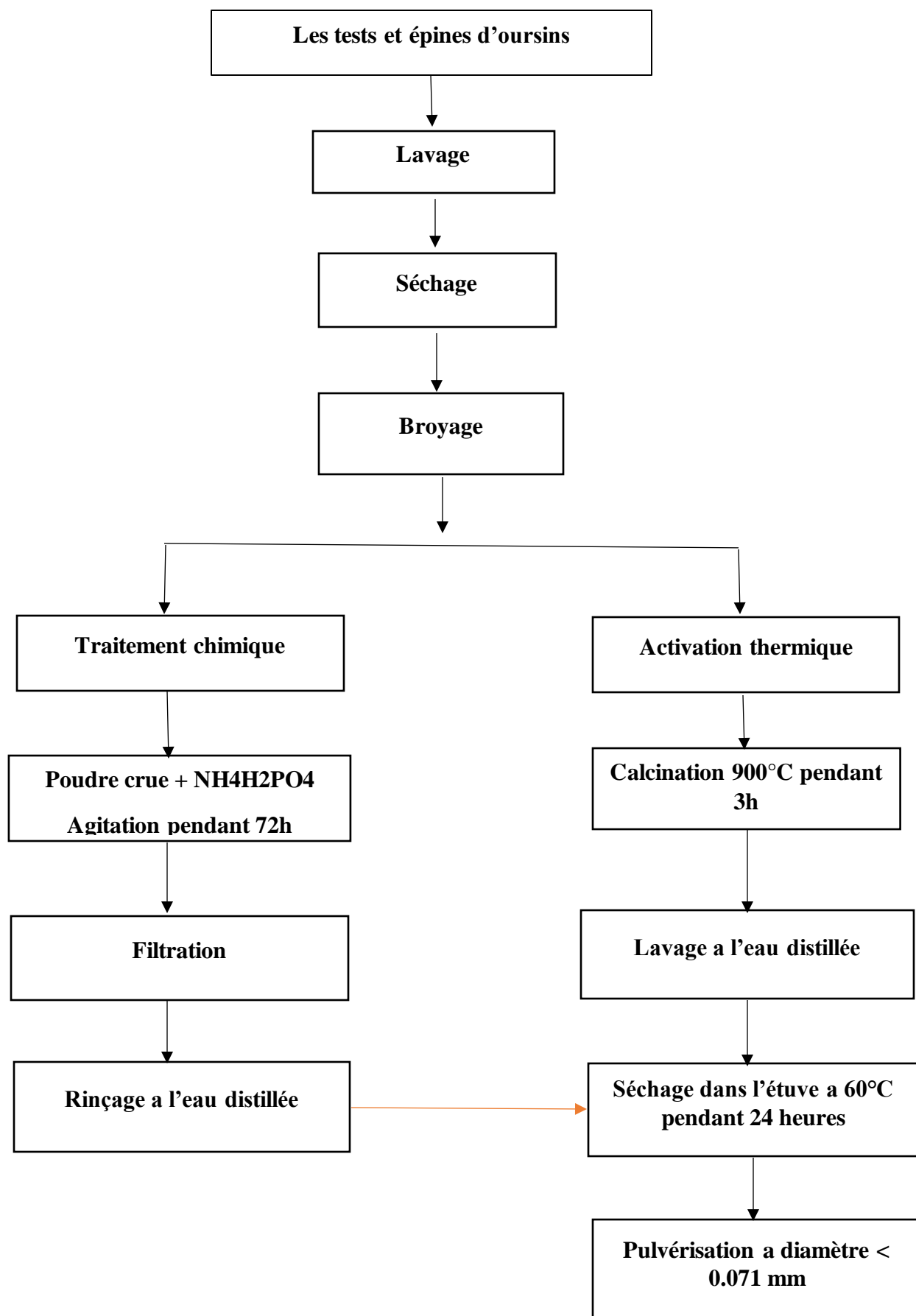


Figure III.25 : Schéma du protocole de préparation d'hydroxyapatite avec du NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.



### 2.1.2 SYNTHÈSE DE CHITOSANE

Une fois notre échantillon a été transporté au laboratoire, les coproduits de crevettes *Aristeus antennatus* constitués principalement par la tête entière et les carapaces et les appendices obtenus après la décortication, ces derniers ont été trié manuellement comme suivant :

- Lavage avec de l'eau de robinet après avec de l'eau distillée chaude à plusieurs reprises afin d'éliminer les impuretés.
- Séchage à température ambiante.
- Broyer à l'aide d'un broyeur pour obtenir une poudre.



**Figure III.26 :** Coproduits des crevettes *Aristeus antennatus* (carapace, têtes, appendices).



**Figure III.27 :** broyage des crevettes *Aristeus antennatus*.



**Figure III.28** : Tamisage de la poudre broyer.

### 2.1.2.1 Traitement chimique

Cette partie consiste à l'extraction de la chitine puis la préparation du chitosane.

Pour la préparation de la chitine de nombreuses méthodes ont été développées à partir des coproduits des crevettes. De manière générale, elles consistent à éliminer les minéraux (démminéralisation), les protéines (déprotéinisation) et les pigments (décoloration).

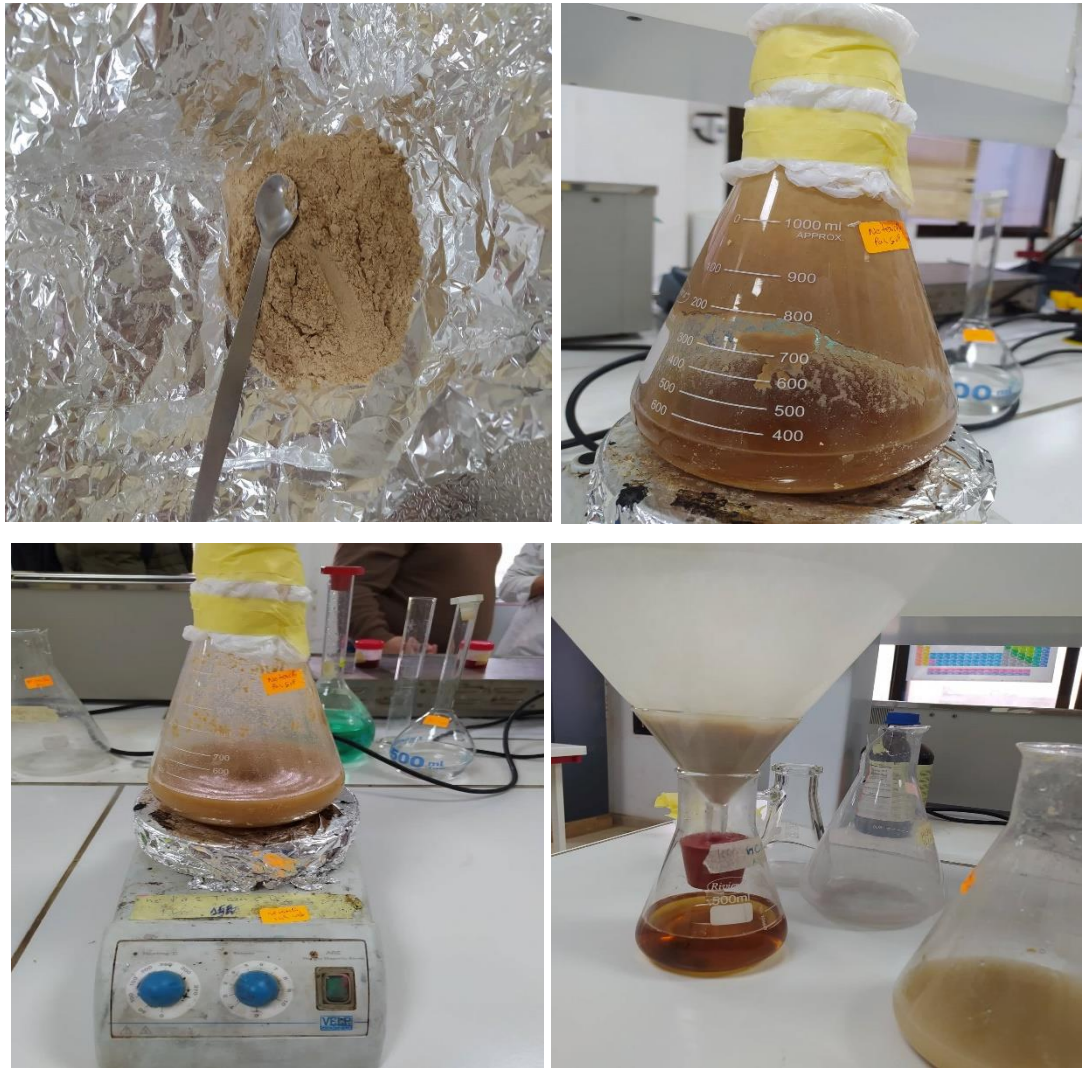
#### Démminéralisation

La démmnéralisation est réalisée généralement par un traitement acide sous agitation constante pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium.

Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique. Les carapaces sèches en poudre sont traitées avec 1 N HCL et le rapport du solide au solvant est de 1 :15 (p/v), c'est-à-dire 1 g de carapaces en poudres pour 15 ml de solvant (HCL).

Une masse de 33g de poudre de crevettes est placé dans une fiole de 500 ml en ajoutant 80 ml du solvant HCL, puis la mettre sous agitation constante, pendant 12 heures, à température ambiante.

Le produit ainsi obtenu est lavé par l'eau distillé plusieurs fois jusqu'à la neutralité du PH, ensuite séché à l'étuve à 30 °C pendant une nuit.



**Figure III.29** : Différentes étapes de déminéralisation et filtrage.

### Déprotéinisation

La déprotéinisation est fait par un traitement NaOH 2,5N au ratio 1 :10 (p/v), c'est-à-dire 1 g de produit déminéralisé sec pour 10 ml NaOH 2,5N, à 70 °C, pendant 6 heures.

La chitine retenue est lavée en continu, afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité.

La chitine ainsi obtenue est séchée à l'étuve à 30°C pendant une nuit.

### Décoloration

Le blanchiment de la chitine est réalisé par un traitement avec des agents oxydants tel que le  $H_2O_2$  (2,5N) en masse dans un rapport 1/10 (solide /liquide ; g/ml) à une température de 30 °C, pendant 3 heures.

Le mélange est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les composants restants afin d'obtenir un milieu neutre.

La chitine est et ensuite séchée à l'étuve à une Température de 30 °C, pendant une nuit.

### **Processus de déacétylation**

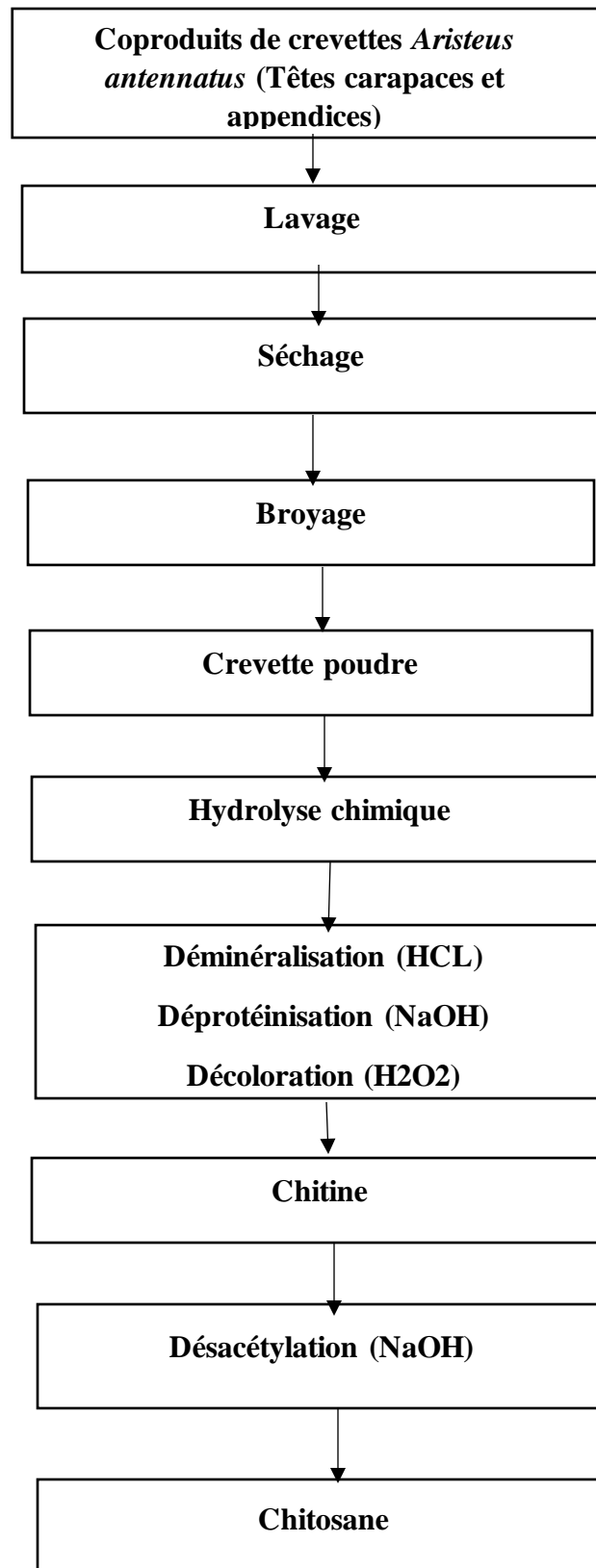
Le chitosane est obtenu par déacétylation de la chitine. 10g de chitine est chauffée à 60 °C, dans une solution de NaOH concentrée à 50 %, selon un ratio (p/v) de 1 :20, pendant au moins 8 heures.

Le chitosane produit est ensuite filtré et lavé afin d'éliminer la soude résiduelle et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité, puis étuvés à 30 °C pendant une nuit.



**Figure III.30** : Aspect du chitosane après désacétylation. NaOH à 50%.

Le protocole opératoire est résumé selon le schéma ci-dessous (Figure III.31).

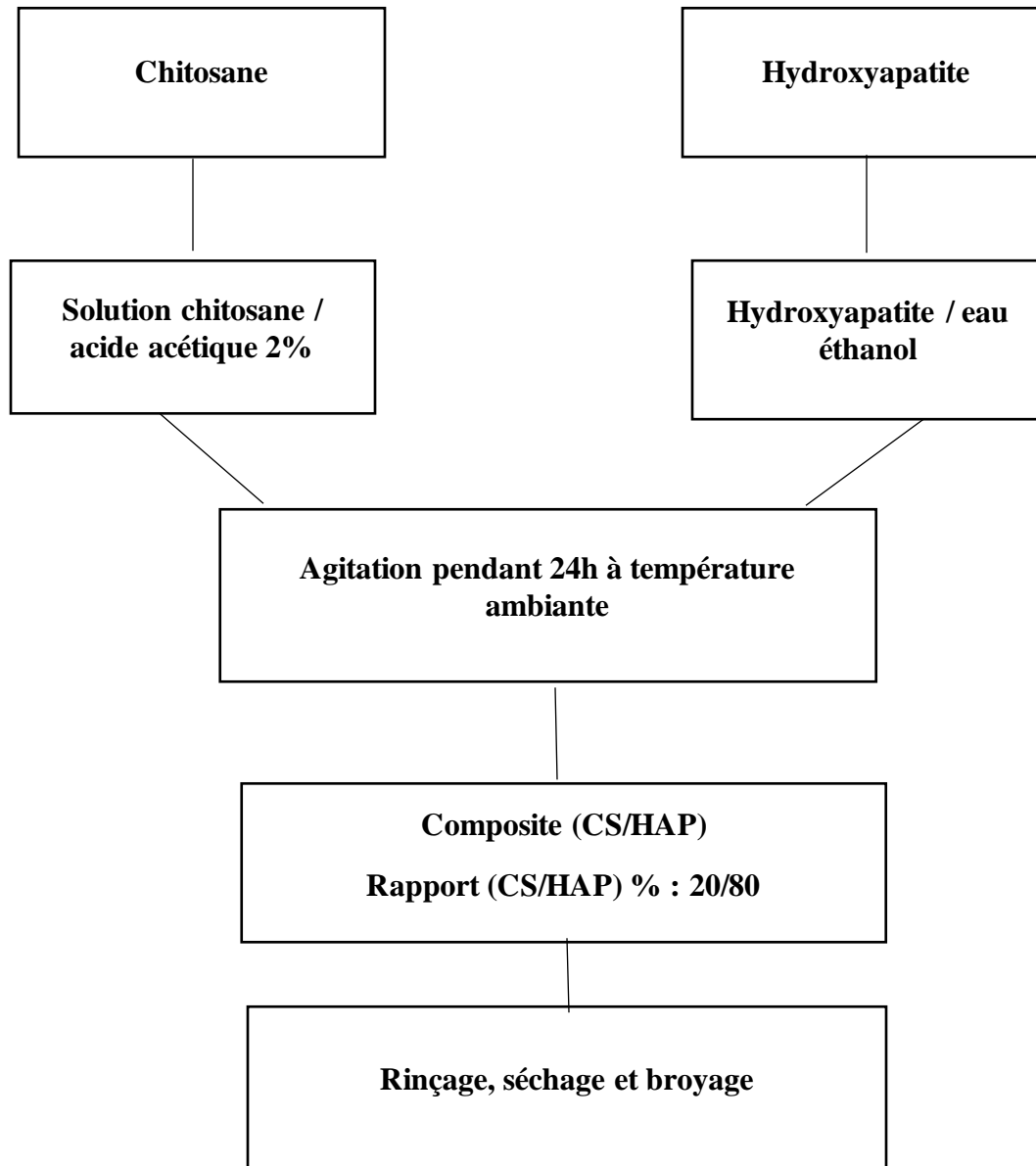


**Figure III.31** : Schéma du protocole de préparation du chitosane à partir de la chitine.

### 2.1.3 PREPARATION DU COMPOSITE

Pour la préparation du composite (CS/HAP) ont est passer par les étapes suivantes

Le protocole opératoire est résumé selon le schéma ci-dessous (Figure III.32) (**Rozita Ahmad Ramli1 et al,2011**).



**Figure III.32** : Schéma du protocole de préparation du composite (CS/HAP).

## 2.2 Caractérisation de composite (CS/HAP)

### 2.2.1 ANALYSE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE FTIR

Le composite obtenu a été analysé à l'aide du spectrophotomètre IFR rouge, qui permet d'analyser la surface de ce matériau riche en groupements fonctionnels, qui s'est avéré très réactif vis-à-vis des espèces étudiées en raison de la présence de doubles liaisons qui favorisent l'adsorption.

### 2.2.2 DETERMINATION DU PH AU POINT DE CHARGE NULLE

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH<sub>pcz</sub> de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH<sub>pcz</sub>. Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH<sub>pcz</sub> correspond une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH<sub>pcz</sub> inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande.

## 2.3 Application de l'adsorption

Les paramètres influençant l'adsorption des métaux ont été étudiés, tel que le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH de solution et la température (thermodynamique). Les solutions aqueuses du polluant (Ni<sup>2+</sup>) de concentration connue ont été préparées par dissolution des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée. Le NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (sel de Mohr) a été utilisé pour préparer les ions métalliques. Des dilutions successives ont été utilisées pour obtenir des solutions aux concentrations souhaitées. Des produits chimiques Analytique de qualité réactive ont été utilisés pour la préparation des solutions. Les mesures spectrophotométriques ont été faites à une longueur d'onde  $\lambda = 465$  nm pour mesurer les concentrations de Ni<sup>2+</sup>. Le diméthylglyoxime est un réactif formant des complexes largement utilisé pour la détermination des traces de nickel.

### 2.3.1 ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE

Pour établir la courbe d'étalonnage du nickel (Ni<sup>2+</sup>), nous avons tout d'abord préparé par dilutions successives une série de solutions étalons de concentration connue (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 mg/l) à partir d'un sel de nickel. Dans une série de fioles de 25 ml, nous avons introduit les réactifs suivants en agitant après chaque addition : 3 mL d'acide chlorhydrique (0,5 M) ; 2 mL de solution de diméthylglyoxime (2,5 %) ; 1 mL de solution de NaOH (10 M) ; 0,3 mL de solution de persulfate d'ammonium (10 %). Ces volumes connus de solution étalon de nickel, sont laissés au repos pendant dix minutes puis ajustés à 25 mL avec

de l'eau distillée. Les mesures spectrophotométriques ont été faites à une longueur d'onde  $\lambda = 465$  nm.

### 2.3.2 EFFET DE LA DOSE D'ADSORBANT

La dose du matériau synthétisé est un autre facteur qui détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisé pour prédire le coût du matériau synthétisé par unité de solution traitée. Dans le but de déterminer la dose de l'adsorbant, un volume de 25 ml de solution des ions métallique de concentrations connue a été mélangé et agité respectivement avec 2–20 mg / plage des matériaux étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Les échantillons ont ensuite été centrifugés et la concentration en colorant du surnageant a été déterminée.

### 2.3.3 DETERMINATION DU TEMPS D'EQUILIBRE D'ADSORPTION

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 ml prélevés des solutions des ions métalliques de concentrations connues ont été successivement mise en contact avec 0,1 g de chacun des adsorbants utilisés. Les mélanges ont été agités pendant des temps allant de 30 à 360 min, puis centrifugés à 4000 tr / min pendant 15 min et la concentration résiduelle des ions métalliques estimée à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale,  $\lambda_{max}$ , à l'aide d'un spectrophotomètre (Shimadzu UV- mini 1240).

### 2.3.4 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés inorganiques par les adsorbants, des flacons contenant 25 ml de solution à étudier de concentration connue auxquelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant donné et qui sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

### 2.3.5 EFFET DU PH

Le pH est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption (**M.P. Tavlieva et al.,2013**) il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (**B.K.Nandi et al.,2009**). Dans une série de béchers, on a introduit successivement 25 ml de solution des ions métallique de concentration connue, ajusté les valeurs de pH allant de 2 jusqu'à 12 avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique de concentration (0,1 N) auxquelles nous avons ajouté une masse optimale des matériaux synthétisés préparé à partir de biomasse marine. Cette gamme de pH a été choisie



afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

### **2.3.6 ISOTHERME D'ADSORPTION DES SUBSTANCES ETUDIÉES**

Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (g) de matériau synthétisé qui est mise en contact avec 25 ml de la solution de concentration initiale connue, en fixant le pH optimum pour chaque concentration choisie, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé et à la température adéquate. Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich qui sont largement utilisés, grâce essentiellement à leurs simplicités mathématiques. La représentativité d'un modèle théorique vis à vis des données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de détermination,  $R^2$ , si sa valeur s'approche de l'unité, le modèle est applicable. Nous nous intéresserons particulièrement aux isothermes d'adsorption du polluant choisi par les biomatériaux que nous avons élaborés et synthétisés dans notre laboratoire SEA2M.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussion**

Ce chapitre présente les résultats obtenus de l'élaboration d'un biomatériau (composite) à base de l'Hydroxyapatite et de chitosane qui a été utilisé pour l'adsorption des ions métallique  $Ni^{2+}$ .

## 1 CARACTERISATION DE COMPOSITE (CS/HAP)

### 1.1 Résultat d'analyse Spectroscopie infrarouge FTIR

La figure III.33 montre la structure chimique du composite (CS/HAP) tel que synthétisé. Représenté par les spectres à IRTF du composite d'hydroxyapatite et du chitosane synthétisé. En se basant sur les propriétés structurales de chitosane, l'analyse des spectres IRTF montrent :

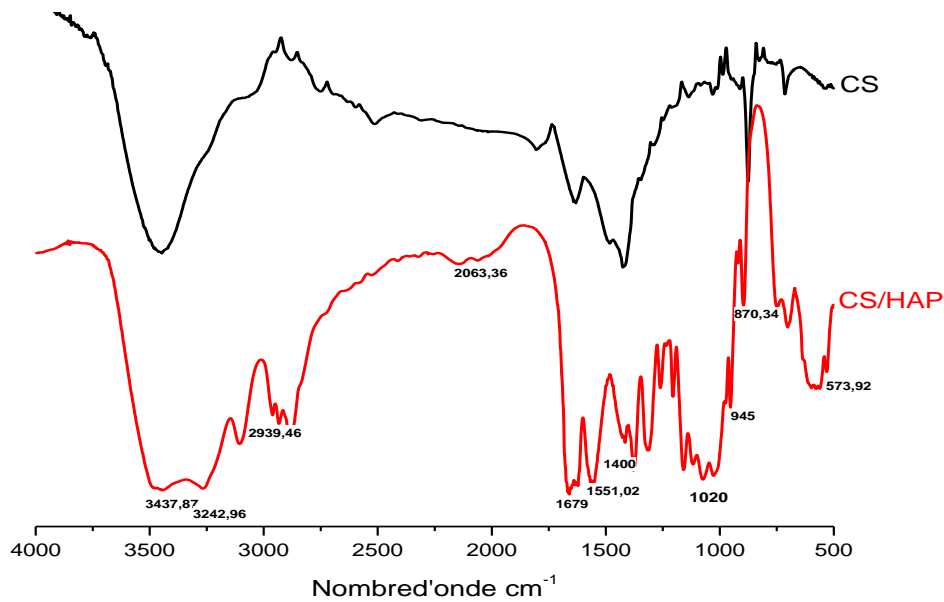
- Les bandes à 3437- 3200  $cm^{-1}$  et 1551  $cm^{-1}$  sont due à la vibration d'élongation et déformation du groupe N-H du chitosane, respectivement, ce qui a été superposé avec les bandes du groupement hydroxyle (OH) dans le composite (CS/HAP).
- Les bandes autour de 2900-2800  $cm^{-1}$  sont associée aux vibrations d'élongation CH symétrique et asymétrique du groupement  $-CH_2$  (Sarra Bourahla, *et al.*,2018).

Les bandes d'absorption des liaisons C-O des carbonates à 1418 et à 870  $cm^{-1}$  qui correspondent aux modes vibrationnels  $\nu_3$  et  $\nu_2$  respectivement des carbonates indiquant que l'HAP est  $\beta$ -carbonatée (H. Delali, *et al.*,2018).

- Les bandes à 1074 et 1029  $cm^{-1}$  correspondent au mode de vibration d'élongation  $\nu_3$  des ions et une bande à 573  $cm^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation symétrique  $\nu_4$  de la liaison P-O des ions (A. Salhi a, *et al.*).

Le spectre CS/HAP montre une bande à 1030  $cm^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation de C-O-C du chitosane, confirmant ainsi la formation du composite (M.A. Nazeer, *et al.*,2017).

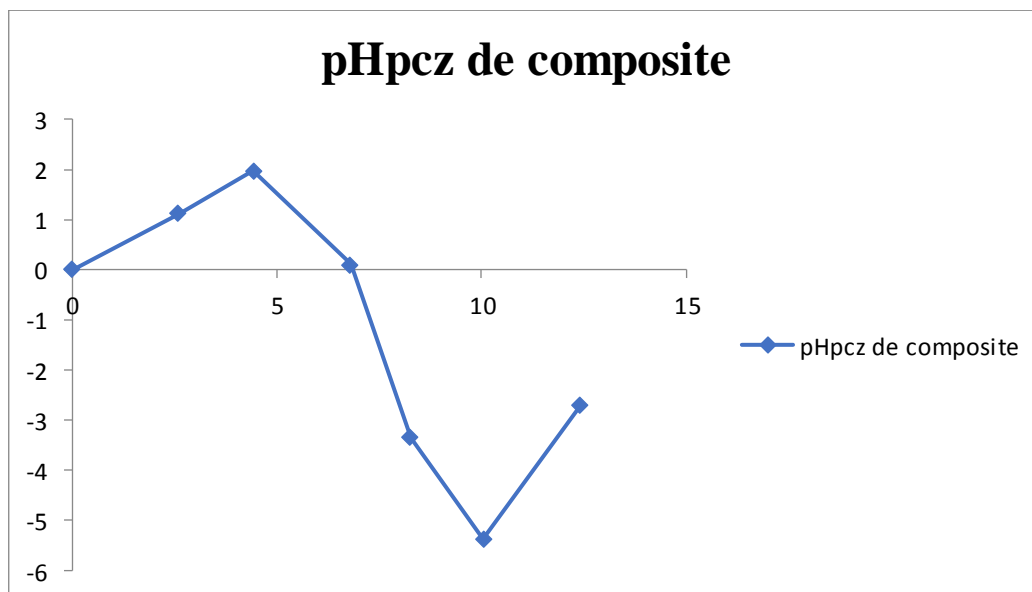
- La bande vers 1660  $cm^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation C=O des amides
- I



**Figure IV.33** : Spectre à infrarouge du composite (CS/HAP) analysé.

## 1.2 Détermination du pH au point de charge nulle

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH<sub>pcz</sub> de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH<sub>pcz</sub>. Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH<sub>pcz</sub> correspond une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH<sub>pcz</sub> inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. La figure montre que la valeur de pH<sub>pcz</sub> de notre composite est égale à 7.



**Figure IV.34** : Représentation graphique de pH<sub>pcz</sub>.

## 2 ETUDE DE L'ADSORPTION DES IONS DE NICKEL PAR LE COMPOSITE (CS/HAP)

Nous avons étudié l'adsorption des ions métallique par le composite synthétisé à base de biomasse marine, le choix a été porté sur le Ni<sup>2+</sup>, d'une part pour son caractère polluant et nocif sur l'environnement et d'autre part, il constitue un métal exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance du notre composite préparé au laboratoire.

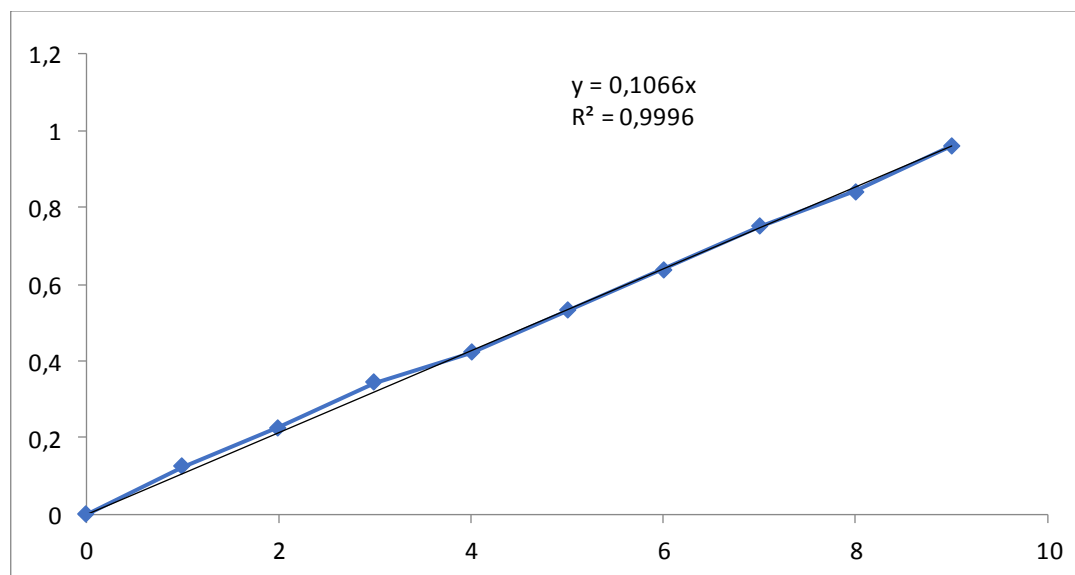
Les résultats sont présentés comme suit :

### 2.1 Résultat d'établissement de la courbe d'étalonnage

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.7 et représentés graphiquement sur la figure IV.35.

**Tableau IV.7 :** Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Nickel.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C0(mg/l)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorbance	0	0.124	0.226	0.345	0.421	0.530	0.638	0.750	0.840	0.960



**Figure IV.35 :** Courbe d'étalonnage du Nickel.

La régression linéaire a donné  $Y=0.1066x$  avec un coefficient de détermination  $R^2=0,9996$  ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

## 2.2 Résultats d'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant (composite) pour l'adsorption du Nickel

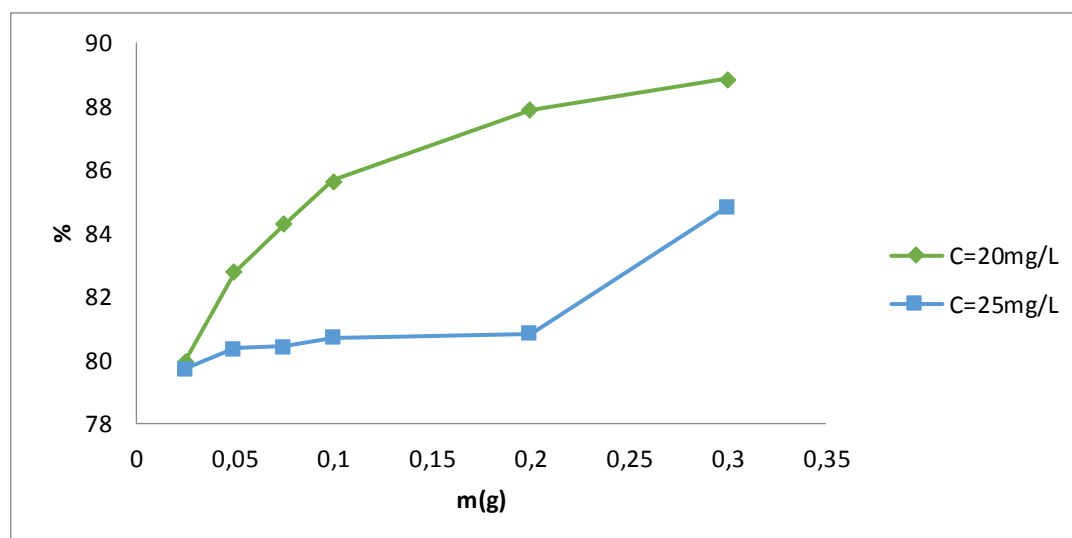
Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux IV.8 et IV.9 et représentés graphiquement sur la figure IV.36.

**Tableau IV.8 :** Effet de la dose sur l'adsorption du Nickel par le matériau ( $C_0= 20$  mg/l).

Echantillons	1	2	3	4	5	6
Masse de l'adsorbant (g)	0.025	0.05	0.075	0.1	0.2	0.3
Abs	0.424	0.365	0.333	0.304	0.257	0.236
Ceq (mg/L)	4	3.44339623	3.14150943	2.86792453	2.4245283	2.22641509
X/m (mg/g)	16	8.27830189	5,61949686	4,28301887	2,19693396	1,48113208
Taux d'élimination	80	82,7830189	84,2924528	85,6603774	87,8773585	88,8679245

**Tableau IV.9 :** Effet de la dose sur l'adsorption du Nickel par le matériau ( $C_0= 25$  mg/l).

Echantillons	1	2	3	4	5	6
Masse de l'adsorbant (g)	0.025	0.05	0.075	0.1	0.2	0.3
Abs	0,537	0,52	0,519	0,511	0,508	0,402
Ceq (mg/L)	5,06603774	4,90566038	4,89622642	4,82075472	4,79245283	3,79245283
X/m (mg/g)	19,9339623	10,0471698	6,70125786	5,04481132	2,5259434	1,7672956
Taux d'élimination	79,7358491	80,3773585	80,4150943	80,7169811	80,8301887	84,8301887



**Figure IV.36 :** Effet de la dose du matériau sur l'adsorption du Nickel par le composite (CS/HAP) ( $C_0=20\text{mg/L}$  et  $C_0=25\text{mg/l}$ ).

Les résultats de la figure ci-dessus montrent une augmentation du taux d'adsorption du nickel  $\text{Ni}^{2+}$  avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Le rendement de quantité d'adsorption optimale est de 88,86% pour la masse 0,3g. L'augmentation du taux de rétention de NICKEL en fonction de l'augmentation de la masse de l'adsorbant est principalement due à un accroissement conséquent du nombre de site actifs d'adsorption à la surface de l'adsorbant.

### 2.3 Résultats de détermination du temps d'équilibre du Nickel

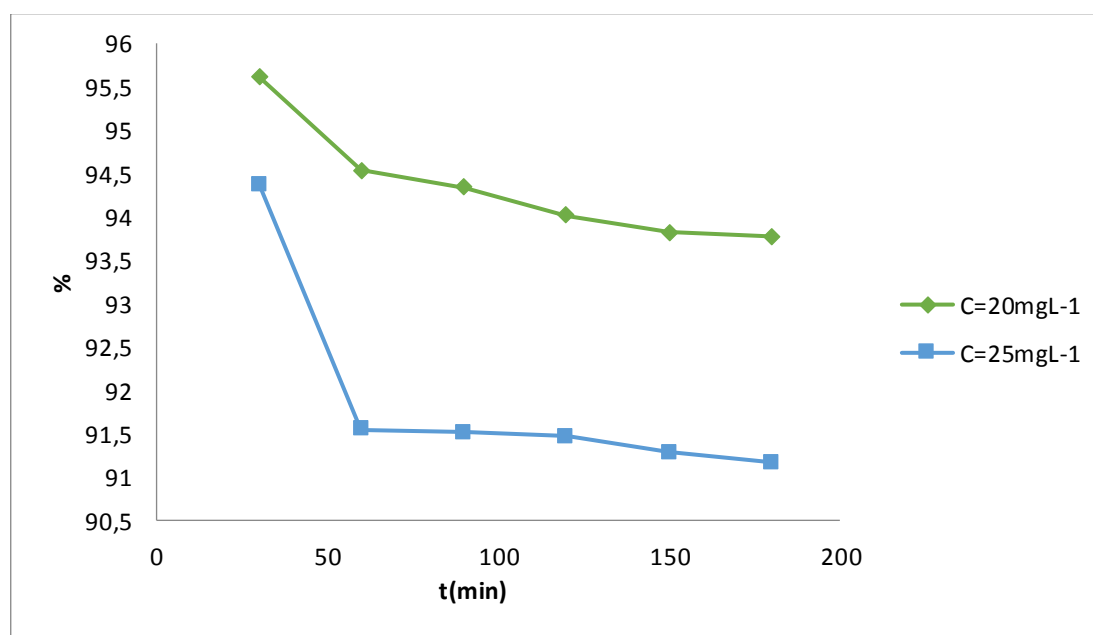
Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux IV.10 et IV.11 et représentés graphiquement sur la figure IV.37.

**Tableau IV.10 :** Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Nickel par le biosorbant ( $C_0=20\text{ mg/l}$ ).

Echantillons	1	2	3	4	5	6
Temps (min)	30	60	90	120	150	180
Abs	0.093	0.116	0.12	0.127	0.131	0.132
Ceq (mg/L)	0,87735849	1,09433962	1,13207547	1,19811321	1,23584906	1,24528302
X/m (mg/g)	1,59355346	1,5754717	1,57232704	1,5668239	1,56367925	1,56289308
Taux d'élimination	95,6132075	94,5283019	94,3396226	94,009434	93,8207547	93,7735849

**Tableau IV.11** : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Nickel par le biosorbant ( $C_0=25$  mg/l).

Echantillons	1	2	3	4	5	6
Temps (min)	30	60	90	120	150	180
Abs	0.149	0.224	0.225	0.226	0.231	0.234
Ceq (mg/L)	1,40566038	2,11320755	2,12264151	2,13207547	2,17924528	2,20754717
X/m (mg/g)	1,96619497	1,9072327	1,90644654	1,90566038	1,90172956	1,89937107
Taux d'élimination	94,3773585	91,5471698	91,509434	91,4716981	91,2830189	91,1698113



**Figure IV.37** : Taux d'élimination du Nickel en fonction du temps par le composite (CS/HAP) ( $C_0=20$  mg/l et  $C_0=25$  mg/l).

On constate d'après ces résultats que le taux d'élimination diminue avec le temps jusqu'à un palier d'équilibre, donc le temps d'équilibre du composite est de 30 minute, on en conclut que ce dernier est atteint rapidement.

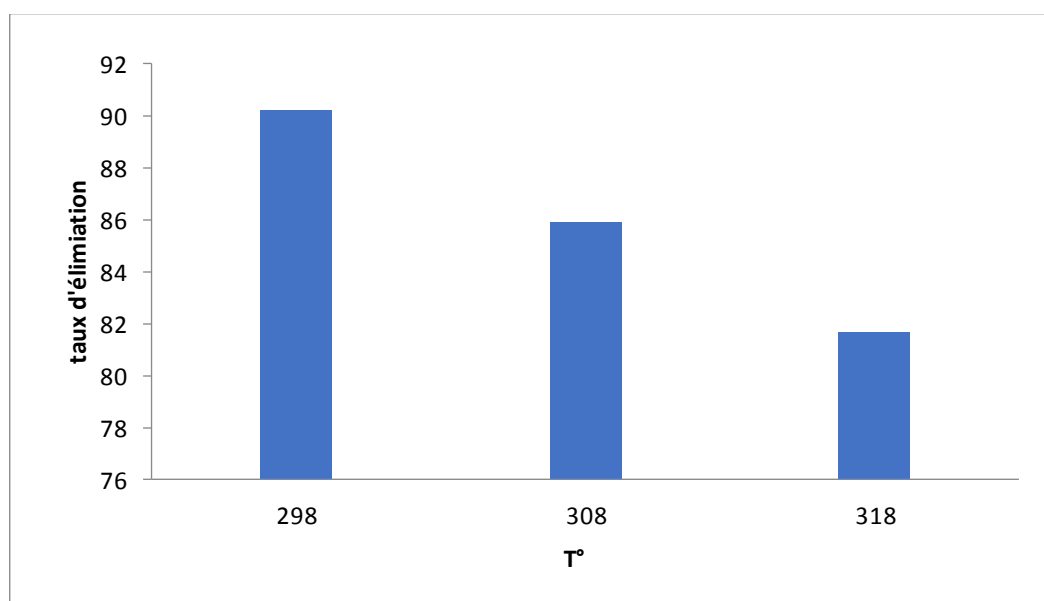


## 2.4 Résultats de l'étude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Nickel

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.12 et représentés graphiquement sur la figure IV.38.

**Tableau IV.12 :** Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Nickel par le biosorbant Étudié avec ( $C_0= 20 \text{ mg/L}$ ).

Echantillons	1	2	3
Température °c	298	308	318
Abs	0.208	0.299	0.3894
Ceq (mg/L)	1,962264151	2,820754717	3,673584906
X/m (mg/g)	1,503144654	1,431603774	1,360534591
Taux d'élimination	90,18867925	85,89622642	81,63207547



**Figure IV.38 :** Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Ni<sup>2+</sup> par le biosorbant (composite) à différentes températures.

Cette étude a permis de constater que la température a un effet sur l'adsorption du NICKEL. On observe une diminution de taux d'élimination lorsque la température dépasse de 25°C et

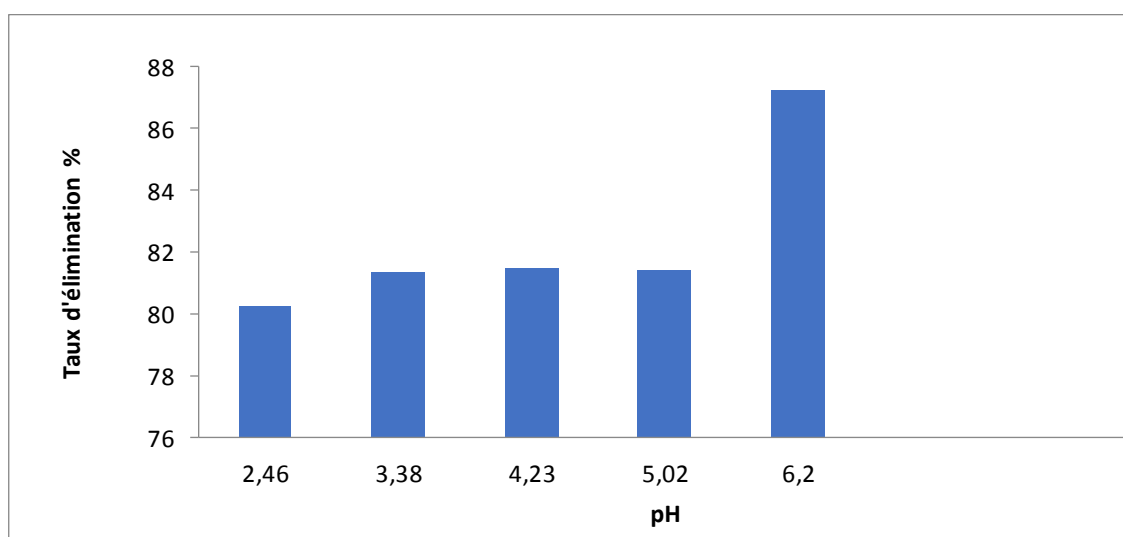
cela peut être dû à l'affaiblissement des forces des liaisons existantes entre les cations métalliques et les sites actifs présents à la surface de l'adsorbant. Et de ce fait la température a été fixée à 25°C pour le reste de l'étude.

## 2.5 Résultats de l'étude de l'effet de pH sur l'adsorption du Nickel

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.13 et représentés graphiquement sur la figure IV.39.

**Tableau IV.13 :** Effet du pH sur l'adsorption du Nickel par le biosorbant ( $C_0 = 20$  mg/L)

Echantillons	1	2	3	4	5
PH	2.46	3.38	4.23	5.02	6.2
Abs	0.418	0.396	0.392	0.394	0.27
Ceq (mg/L)	3,94339623	3,73584906	3,69811321	3,71698113	2,54716981
X/m (mg/g)	1,33805031	1,35534591	1,35849057	1,35691824	1,45440252
Taux d'élimination	80,2830189	81,3207547	81,509434	81,4150943	87,2641509



**Figure IV.39 :** Représentation graphique de l'effet de pH de l'adsorption du Nickel par le composite (CS/HAP) ( $C_0 = 20$  mg/L).

les résultats obtenus nous constatons que l'adsorption du Nickel est d'un taux élevé aux pH 6.2 donc un acide ; le pH supérieure à 6 n'a pas été utilisé afin d'éviter la précipitation des ions

métalliques qui induit des erreurs lors de la lecture. De ce fait le pH 6.2 est maintenu pour la suite des opérations.

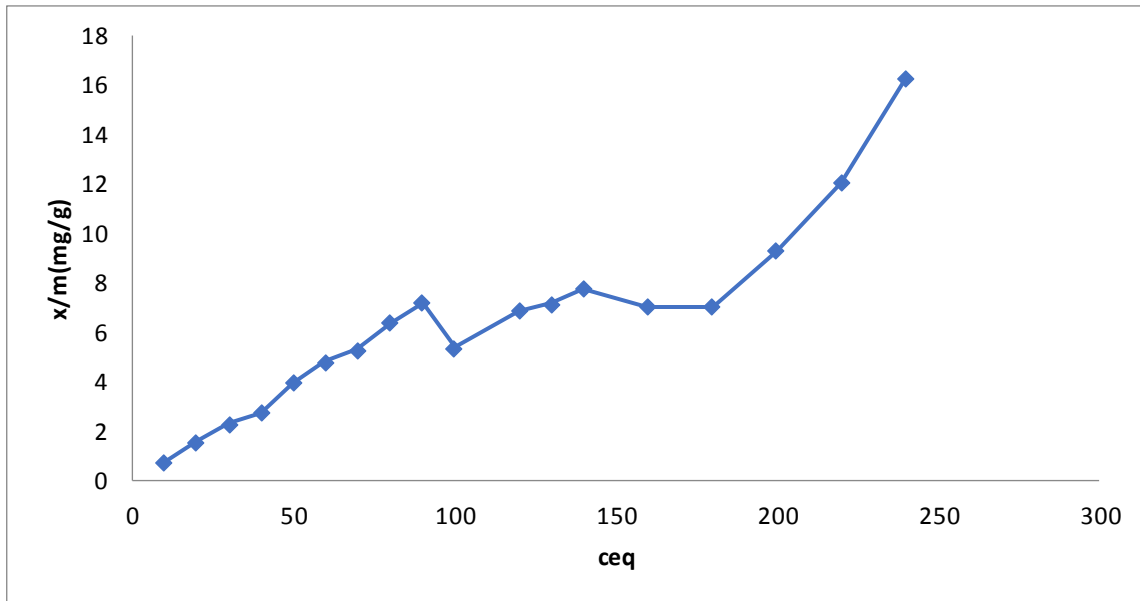
## 2.6 Résultats de l'isotherme d'adsorption du nickel

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.14 et représentés graphiquement sur les figures IV.40, IV.41 et IV.42.

**Tableau IV.14 :** Isotherme d'adsorption du Nickel par le composite (CS/HAP).

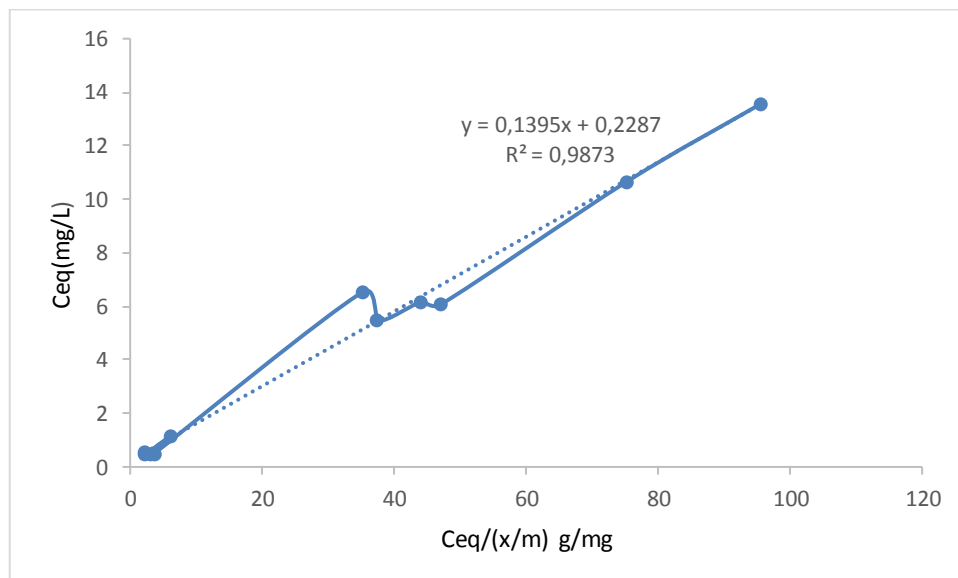
Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C0(mg/l)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Abs	0,104	0,134	0,026	0,072	0,023	0,024	0,065	0,033	0,019
Ceq(mg/l)	0,981	1,264	2,452	6,867	2,188	2,292	6,207	3,141	3,698
X/m(mg/g)	0,751	1,561	2,295	2,761	3,984	4,808	5,316	6,404	7,191
Ceq(x/m) (g/l)	1,305	0,809	1,068	2,487	0,549	0,476	1,167	0,490	0,514
Log(x/m)	-0.124	0.193	0.360	0.441	0.600	0.682	0.725	0.806	0.856
Log (Ceq)	-0.008	0.101	0.389	0.836	0.340	0.360	0.792	0.497	0.567
Ceq/C0	0.098	0.063	0.081	0.171	0.043	0.038	0.088	0.039	0.041
Ceq/(C0-Ceq*x/m)	0.144	0.043	0.038	0.075	0.011	0.008	0.018	0.006	0.005

Echantillon	10	11	12	13	14	15	16	17	18
C0(mg/l)	100	120	130	140	160	180	200	220	240
Abs	0,187	0,199	0,234	0,249	0,399	0,506	0,469	0,399	0,237
Ceq(mg/l)	35,28	37,54	44,15	46,98	75,28	95,47	88,49	75,28	44,71
X/m(mg/g)	5,393	6,871	7,154	7,751	7,059	7,044	9,292	12,05	16,27
Ceq(x/m) (g/l)	6,542	6,464	6,171	6,060	10,66	13,55	9,522	6,242	2,747
Log(x/m)	0.731	0.837	0.854	0.889	0.848	0.847	0.968	1.081	1.211
Log (Ceq)	1.547	1.574	1.644	1.671	1.876	1.979	1.946	1.876	1.650
Ceq/C0	0.352	0.312	0.339	0.335	0.470	0.530	0.442	0.342	0.186
Ceq/(C0-Ceq*x/m)	0.101	0.066	0.071	0.065	0.125	0.160	0.085	0.043	0.014

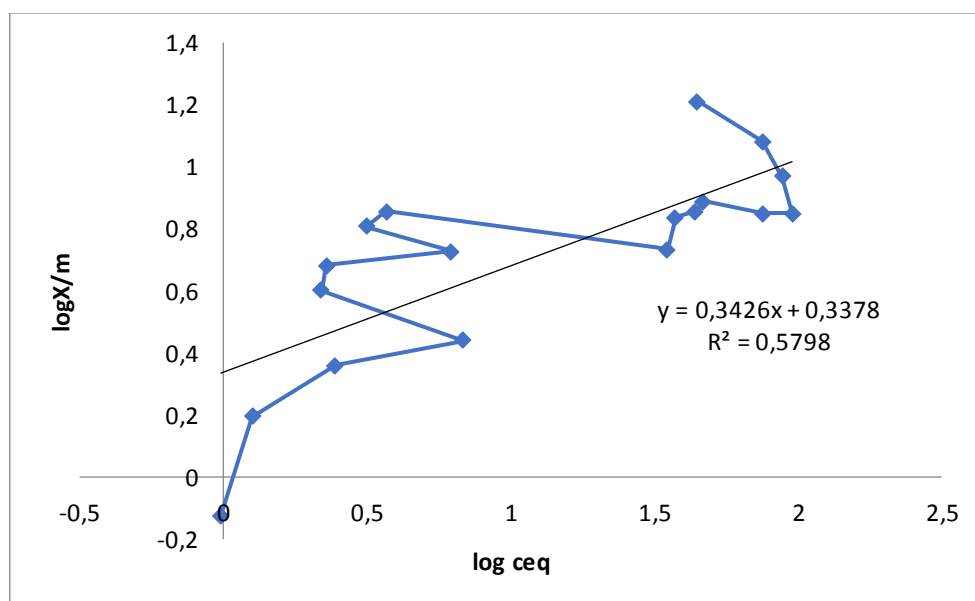


**Figure IV.40 :** représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du Nickel par le composite (CS/HAP).

D'après cette figure on constate que la quantité en mg/g d'adsorbant (Nickel) fixée sur la surface du composite croît en fonction de la concentration du nickel puis jusqu'à atteindre un palier qui signifie la saturation.



**Figure IV.41 :** Représentation graphique de l'adsorption du Nickel par le composite selon le modèle de Langmuir de modèle Langmuir.



**Figure IV.42** : Représentation graphique de l'adsorption du Nickel par le composite selon le modèle de Freundlich

A partir de la figure la droite  $Y=0,1395x+0,2287$  est obtenue avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,98$  indiquant ainsi que l'isotherme d'adsorption du nickel suit parfaitement le modèle de Langmuir qui exprime et confirme le palier de saturation de l'adsorbant (Composite). Alors que l'équation de Freundlich son coefficient est bien inférieur qui est de l'ordre de 0.5798 et qui ne peut être considéré.

L'équation de modèle Langmuir nous permet de calculer la capacité maximale d'adsorption  $b=16.27\text{mg/g}$ . Ce résultat prouve que le composite (CS/HAP) utilisée et étudiée présente un rendement d'adsorption assez intéressant vis-à-vis du Nickel qui est un métal lourd considéré comme une grande molécule qui en général s'adsorbe difficilement.

Les essais d'adsorption de nickel par le biomatériau (composite) synthétisé à base des biomasses marines ont montré une meilleure efficacité d'adsorption des métaux par le biofilm formé par *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) et *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816). Cette technique de dépollution est directement proportionnelle à la concentration des métaux dans la solution aqueuse jusqu'à un certain seuil au-delà duquel elle a tendance à diminuer.

# **Conclusion**

## **CONCLUSION :**

La problématique de l'élimination des polluants inorganiques est un sujet critique. Le défi est de développer des technologies qui, d'une part, réduisent les coûts, d'autre part, minimisent la génération et le rejet de déchets solides, et utilisent les ressources locales, afin de réduire les coûts d'exploitation des systèmes et/ou infrastructures mis en place. Tout en garantissant leur pérennité.

L'objectif principal de cette étude était de mettre en évidence la possibilité de l'utilisation du chitosane et de l'hydroxyapatite pour le traitement des effluents contenant des polluants inorganiques (métaux lourds), dans le cadre d'une démarche globale de recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées.

Ainsi la capacité de ressources marines 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'idée de choisir le chitosane et l'hydroxyapatite comme adsorbants avait pour objectif de valoriser les déchets de carapaces de crustacées et d'oursins au niveau des pêcheries du littoral algérien particulièrement la Wilaya de Mostaganem.

Dans le cadre d'une démarche potentiellement applicable au traitement des eaux usées. Les crevettes et les oursins choisies étant largement disponible localement sur notre côte.

La première étape a été consacrée à la préparation du composite à partir de carapace de crevette et tests et épines des oursins et à sa caractérisation.

La deuxième étape consistait à l'étude du comportement du phénomène d'adsorption du Nickel par le biosorbant préparé à partir des crevettes et d'oursins, qui a donné un résultat meilleur et une capacité maximale intéressante vis-à-vis de chacune des substances étudiées.

Le temps nécessaire pour l'adsorption du Nickel est de 30min, la masse nécessaire pour l'adsorption de nickel 0.3g, Le meilleur pH 6.2, La température est un paramètre d'un potentiel important, car plus on augmente la température meilleure est le taux d'adsorption et ceci pour les différentes substances étudiées ; cette dernière a été fixée à 25° pour la suite des applications.

Le modèle de Langmuir et Freundlich ont été choisis pour décrire l'adsorption de Nickel par l'adsorbant à base des crevettes et d'oursins. Le phénomène d'adsorption du Nickel suit

parfaitement surtout le modèle de Langmuir qui traduit l'hétérogénéité de la surface de notre adsorbant étudié vu que le coefficient de régression est de 0,9571 et qui représente une capacité maximale d'adsorption de  $b=16.27\text{mg/g}$ .

Globalement, on peut dire que l'adsorbant préparé (composite) a des propriétés d'adsorption très remarquables. Ce composite peut être utilisé avec succès pour éliminer les contaminants toxiques.

Des recherches supplémentaires sont nécessaires à l'avenir pour réaliser la valeur ajoutée prometteuse de ce matériau, qui peut rivaliser avec les adsorbants commerciaux dans le traitement des eaux usées, en particulier les eaux usées industrielles, pour maintenir un environnement sain et habitable.



**Références**

**Bibliographiques**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **A., Swiatkowski, M. Pakula.** "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions".(2004). vol. 42, pp. 3057-3069. (1)
- **Academique, M. (2019).** Optimisation par le plan factoriel complet de la préparation d ' un charbon actif. 2018–2019.
- **Adams S.M., 1990.** Status and use of biological indicators for evaluating the effects of stress on fish. Am. Fish. Soc. Symp., 8: 1-8
- **Allain J.Y., 1975.** Structure des populations de *Paracentrotus lividus* (Lamarck) (Echinodermata, Echinoidea) soumises à la pêche sur la côte Nord de Bretagne. Rev. Trav. Inst. Pêches Marit., 39: 171-209.
- **Augier H., 1987.** Bio-indicateurs et indicateurs biologico-biochimiques en pollution marine.Rev. Int. Oceanogr. Méd., 85-86: 147-150.
- **Azzolina J.F., 1988.** Contribution à l'étude de la dynamique de populations de l'oursin comestible *Paracentrotus lividus* (Lmck). Croissance, recrutement, mortalité, migrations. Thèse Doct 3ème cycle, Univ Aix-Marseille II, 225p.
- **B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait.** Adsorption characteristics of brilliant green
- **Bacon, A., Makin, J., Sizer, P.J., Jabbal-Gill, I., Hinchcliffe, M., Ilum, L., Chatfield, S. & Roberts M. (2000):** Carbohydrate biopolymers enhance antibody responses to mucosally delivered vaccine antigens., *Infection and Immunity* (68) :5764-5770.
- **BEN CHERIFAA, A. NOUNAHB, J.L. LACOUTC, M. JEMALA. ;(2005) .«** Synthèse et thermochimie de phosphates au cadmium Partie II: Enthalpie standard de formation de fluorapatites ».
- **Benhamou, N. & Lafontaine, P. J. (1995) :** Ultrastructural and cytochemical characterization of elicitorinduced structural responses in tomato root tissues infected by *Fusarium oxysporum* f. sp., *Radici-lycopersici*. *Planta* (197) : 89-102.
- **BENMOUSSA. H., MIKOU. M., LACOUT. J. L.; (1999).** Synthesis and physicochemical study.
- **Berthe, F. C. J., Pernas, M., Zerabib, M., Haffner, P., Thébault, A. & Figueras, A. J. (1998):** Experimental transmission of *Marteilia refringens* with special consideration of the life cycle., *Diseases of Aquatic Organisms* (34) : 135-144.

- **Blandin P., 1986.** Bioindicateurs et diagnostic des systèmes écologiques. Bull. Ecol., 17(4): 215-307.
- **Brissaud et al., 1982** Transferts dispersifs et propagation de pesticides dans un sol de rizière inondée ; Journal of Hydrology Volume 57, P 233–245
- **Brugnerottoa, J., Lizardib, J., Goycooleab, F.M., ArguÈelles-Monalc, W., DesbrieÁresa, J. & Rinaudo, M. (2001):** An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization., *Polymer* (42) : 356- 3580.
- **Brunauer S. Emmet P.H and Teller E. (1938).** Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319.
- **C. BENAQQA, ;(2003).** « Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l’hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique », Ecole Doctorale Matériaux de Lyon.
- **C.L. Teng, and Wang F-S.** Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent # 5,976,484. (1999).
- **CAMPILLO,A .,1994** : Bio-écologie of *Aristeus antennatus* in the frech Mediterranean.N.T.R.-L.T.P.P., Special publication,3 :88 p.
- **Chaussard, G. (2002)** : Elaboration de biomatériaux innovants à partir de chitine et chitosane issus de plumes de calmar en vue d'une application biomédicale. Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1.
- **CHEBIRA, A. S. E. (2008).** Etude Expérimentale de l ’ Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales ,Thèse De Doctorat ,Université de Constantine , 2008. *Thèse De Doctorat.*
- **CHEBLII .L, 1979.** surf.sci, Vol 167, p51-58
- **Chen, M.C., Yeh, G.H.C. & Chiang, B. H. (1996):** Antimicrobial and physicochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservative., *J. Food Proc Preserv* 20(5): 379 - 390.
- **CHEVRE et N. ERKMAN,** Alerte aux micropolluants, pesticides, biocides, détergents, médicaments et autres substances chimiques dans l’environnement, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2011.

- **Chitoure S.E. (1981).**"Chimie des surfaces introduction à la catalyse" ,2eme adition, "Chimie physique des phénomènes de surface".
- **Choumane Fatema Zohra (2014).** Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, thèse de doctorat Université de Tlemcen.
- **Chouti et al Appl. Biosci. 2010.**
  
- **Crini, G., Badot, P.M., Guibal, E. (2009).** Chitine et Chitosane. Du polymère à l'application: Presses universitaires de Franche-Comté.
- **Crini, G., Badot, P.M., Guibal, E. (2009).** Chitine et Chitosane. Du polymère à l'application: Presses universitaires de Franche-Comté.
  
- **D. Gaujous,** La pollution des milieux aquatiques: aide- mémoire. Edition Lavoisier . (1993)
  
- **Dafni J., 1980.** Abnormal growth patterns in the sea urchin *Tripneustes CT. gratilla* (L.) under pollution (Echinodermata, Echinoidea). *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 47: 259-279.
- **Devlieghere, F., Vermeiren, L. & Debevere, J. (2004):** New Preservation Technologies : Possibilities and Limitations., *Int. J. Dairy* (14) : 273-285.
- **DJEBBAR, M.** argile de Maghnia, purification et adsorption de polluants.. Thèse de doctorat. Université d'Oran, Algérie. 2014.
- **Dumas, L. (2019).** TACHE 1 . 2 DESCRIPTION DES SOURCES ET INVENTAIRE DES LEVIERS D' ACTION Enjeux globaux. *dye on kaolin, Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
  
- **EL ASRI. S. ; (2009).** «Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales», Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal.
- **ELLIOTT. J. C.; (1994).** Structure and chemistry of the apatites and other orthophosphates, *Studies in inorganic chemistry* 18, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- **ELLIOTT. J. C.; (1994).** Structure and chemistry of the apatites and other orthophosphates, *Studies in inorganic chemistry* 18, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo.

et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de Doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc) (2006).

- **F. KHETAL, S. KHELI ; (2008).** « Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia.
- **F. N. SIMA. ; (2011).** « Synthèse de nanostructures hybrides biomimétiques (phosphates de calcium+ protéines) par techniques laser avancées : études structurales, biochimiques et biologiques», Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace.
- **F. N. SIMA. ; (2011).** « Synthèse de nanostructures hybrides biomimétiques (phosphates de calcium+ protéines) par techniques laser avancées : études structurales, biochimiques et biologiques», Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace.
- **F.FERNANE, S. BOUDIA, Y. LATEB, H. SAOULI, J. P. SHARROCK,** « Les apatites naturelles et leurs interactions avec les cations métalliques en milieu aqueux», Laboratoire de chimie analytique et de génie chimique (LCAGC) – UMMTO 2 LERISM – UPS - Toulouse.
- **F.FERNANE, S. BOUDIA, Y. LATEB, H. SAOULI, J. P. SHARROCK,** « Les apatites naturelles et leurs interactions avec les cations métalliques en milieu aqueux», Laboratoire de chimie analytique et de génie chimique (LCAGC) – UMMTO 2 LERISM – UPS - Toulouse.
- **F.Nemchi ; 2012** Thèse de Doctorat ; “ élimination des polluants organiques et inorganiques
- **FANNY MONTEIL-RIVERA, MICHEL FEDOROFF, JANINE JEANJEAN, LEA MINEL, MARIE- BARTHES, MARIE-GENEVIEVE DUMONCEAU, JACQUES.** Sorption of Selenite (SeO<sub>3</sub>-2) on Hydroxyapatite : An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2000)291-300.
- **Fujishima, X. Zhang et al. 2007** *International Journal of Hydrogen Energy* 32(14): 2664-2672.
- **Goery D., 2014,** "La pollution marine", in Woessner Raymond (dir.), Mers et océans, Paris : Atlante, Clefs concours. green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid* .
- **GRIMES, M et al. 2004** : BIODIVERSITE MARINE ET LITTORALE ALGERIENNE-Ed. SONATRACH-Ed. DIWAN, Alger-362p.

- **GUIGNARD, Danielle.** L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours. 1992.
- **Gupta D.B. (1992).** The importance of water resources for urban socioeconomic development. International Conference on Water and the Environment. 5:1-19.
- **H.El Bakouri.** Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides
- **H.M. Mozammel, Marsahiro, O., and SC. B.** Activated charcoal from coconut shell using ZnCl<sub>2</sub> activation. Biomass and Bioenergy 22 : 397-400. (2002).
- **HADE, 2002 .**Nos lacs – les connaître pour mieux les protéger. Éditions Fides.p 360
- **HOUSEMAN ,J.G.,2000 :**Crustacés et diversifié des Arthropodes. université d'ottawa. 7 p.
- **Huchon R. (2006).** "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteurs
- **IDEMNATI, (2011).** «Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux »,Thèse de Doctorat, Université de Toulouse,
- **IFREMER, 2003** Comportement des polluants. Rapp. Annuel.Interface.Science 409 (2013) 112–122.
- **Islam et Tanaka, 2004** Impact of pollution on coastal and marine ecosystems including
- **Jeon, Y. J., Kamil, J., Shahidi, F. (2002):** Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod., *J. Agr. Food Chem* (50) : 5167-5178. JOURNAL OF PHYSICAL THERAPY SCIENCE · JANUARY 2011.
- **Kasaai, M. R., Arul, J. & Charlet, C. (2000):** Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for chitosan., *J. Polym. Sci. Pt B-Polym Phys* 38(19):2591-2598.
- **KAISER, J. (2001).** Bioindicators and biomarkers of environmental pollutions and risk assessment. (Plymouth : Science Publishers).
- **Kempf M., 1962.** Recherches d'écologie comparée sur *Paracentrotus lividus* (Lmk.) et *Arbacia lixula* (L.). Rec. Trav. Stn. mar. Endoume, Marseille, 25(39): 47-116.
- **KHERRAZ ,A .2006 :**Premières Données sur la crevette Rouge, *aristeus antennatus* (Risso,1816) de la région Oranaise. Biologie-Ecologie. P : 58-69.

- **Klouj, A. (2012)** : Potentialités des emballages bioactifs pour assurer la sécurité des aliments. The promise of bioactive packaging to ensure food safety.
- **Koehler R., 1921.** Faune de France. In, Lechevalier P., (ed), Echinodermes., Paris.
- **KOLLER, Emilian.** Aide-mémoire de génie chimique-4e éd. Dunod, 2013.
- **KREIDLER. E.R., HUMMEL. F.A. (1970).** The Crystal Chemistry of Apatite: Structure: Fields of Fluor- and Chlorapatite, American Mineralogist, Vol. 55, 171.
- **Kumar, M. N. V. R. (2000):** A review of chitin and chitosan applications., *React. Funct. Polym* (46):1–27.
- **Kurita, K. (2006).** Chitin and chitosane : functional biopolymers from marine crustaceans., *Marine Biotechnology* (8) : 203-226.
- **L. EL HAMMARI, A. LAGHZIZIL, A. SAOIABI, P. BARBOUX, M. MEYER, S. BRANDES, R.GUILARD,** Adsorption Science & Technology 24(2006), 506.
- **L. EL HAMMARI.( 2007)** «Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption », Thèse de doctorat, Université Mohammed V- Agdal.
- **Lacaze, 1996** Les biocénoses marines et littorales de Méditerranée. Synthèse, menaces et perspectives
- **Laffranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. (1993)** *Phytoma*, 449, 49-51.
- **Lagstone ,1999** Flore et Faune marines du Maroc. Biodiversité, Biologie, Ecologie, Biogéographie, Royaume du Maroc (Rabat), EXPO' 98 Marrocos, Lisboa (Portugal), *Editions OKAD.*, 68p
- **Lahaye, 1991** algae as source of fibres : determination of soluble and insoluble dietary fibre content in some “ sea-vegetables”. *Journal Sciences Food Agricole* 5: 587-94.
- **M. BANU, (2005).** « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse,
- **M. HADIOUI, (2007).**«Synthèses d'hydroxyapatite et de silice greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse». Thèse de doctorat.Université Paul Sabatier. France.
- **M.Larbi. Bouguerra.** Des Batailles de L'eau. Pour Un Bien De L'humanité. Edition Luc Pire, Belgique, 2003.
- **M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant**

- Maghami, G. G., & Roberts, G. A. F. (1988)** : Evaluation of the viscometric constants for chitosan., *Die Makromolekulare Chemie*, 189 (1) : 195-200.
- **Majeti, N. V. & Kumar, R. (2000)**: A review of chitin and chitosan applications., *React. & Func. Pol* 46 (1): 1-27. MasudiSynthesis and characterisation of pure nanoporous hydroxyapatite ARTICLE in
  - **Mortensen T., 1927.** Handbook of the Echinoderms of the British Isles. Clarendon press publ., Oxford, U.K.
  - **Muzzarelli, R.A.A. & Peter, M.G. (1997)**: The chitinHandbook. In : Grottoammare., Ed. Atec, Haly , pp 528.
  - **Muzzarelli, R.A.A. & Peter, M.G. (1997)**: The chitinHandbook. In : Grottoammare., Ed. Atec, Haly , pp 528.
  - **N. Benderdouche**, Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption du cuivre, nickel et acide acetique, these de doctorat, U.S.T.O. 2004.
  - **N. YAHIAOUI, (2012)**, «Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif», Mémoire magistrale Université de Mouloud MAMMERI Tizi ouzou.
  - **N.R. Khalil, Araastoopour,H., and Walhof, L. K.2000.** Synthesizing carbon from sludge.US Patent 6,030,922.
  - **NOUAR, 1.,2001** : Boi. écologie de *A.antennatus* (Risso,1816) et de *parapenaeuslongirostris* (Lucas,1846) des cotes Algeriennes.RAPP. Comm.Int Mer., 36 :304
  - **O. BRITEL,(2007)**. « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ;
  - **O.ZAMOUME, S.THIBAUT, G.REGNITE, M.O.MECHERRI, M.FIALLO,P.SHARROCK.** Macroporouscalcium phosphate ceramic implants for sustained drug delivery.Materials Science and Engineering C.31(2011),1352-
  - **Onishi, H. & Machida, Y. (1999)**. Biodegradation and distribution of water-soluble chitosan in mice. *Biomaterials* (20) : 175-182.
  - **Oued, E. (2018)**. MEMOIRE DE FIN D ' ETUDE Remerciements.
  - **P.Gilles, E.et al. 2007**



- **p.No,H,K,&Mayers (1998):**Préparation an charaterization of chitine and chitosane journal of Aquatic Food Product Technologie U,S,P-1995 : p25-52
- **Pagano G.G., Dinnel P.A., 1988.** A sea urchin test system for marine environmental monitoring. In, Burke R.D., Mladenov P.V., Lambeet P., Parsley R.L., (eds), Echinoderm Biology, Balkema, Rotterdam, 611-619.
- **Pancucci M.A, Panayotidis P., Zenetos A., 1993.** Morphological changes in sea-urchin populations as a response to environmental stress. In, Aldrich J.C., (ed), Quantified phenotypic responses in morphology and physiology. JAPAGA, Ashford, 247-257.
- **Peh, K. S. H., Sodhi, N. S., De Jong, J., Sekercioglu, C. H., Yap, C. A. M. & Lim, S. L. H. (2006):** Conservation value of degraded habitats for forest birds in southern Peninsular Malaysia., *Diversity and Distributions* (12) : 572-581.
- **Pesson et al. ,1976** pollution des eaux continentales, Édition bordas,paris.p 285.
- **Phillips D.J.H., Rainbow P.S., 1994.** Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Aldenn Press. Ltd, Oxford. pilote".Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon.
- **PNUE (1991).** Pollution des eaux douces. Bibliothèque de l'environnement PNUE/GEMS. Nairobi. N° 6.
- **Rabea, E. I., Badawy, M. E. T., Stevens, C. V., Smagge, G. & Steurbaut, W. (2003):** Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action., *Biomacromolecules* (4) : 1457-1465.
- **Ratajska, M. & Boryniec, S. (1998):** Physical and chemical aspects of biodegradation of natural polymers., *Reactive and fonctionnal polymers* (38): 35-49.
- **Rinaudo, M. (2001):** An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization., *Polymer* (42) : 356- 3580.
- **Rinaudo,M. (2006) :** Chitin and chitosan : Properties and application.,*Prog.polym.Sci* 31 (7) : 603-632.
- **Roquer, 1980** Fondements théoriques du traitement biologique des eaux, volume 1, 2eme édition, Technique et Documentation, Lavoisier Paris, 132-145

- **Rozita Ahmad Ramli<sup>1</sup>, Rohana Adnan<sup>1\*</sup>, Mohamad Abu Bakar<sup>1</sup> and Sam'an Malik**
- **S. BEN ABDELKADERA, I. KHATTECHA, C. REYB, M. JEMALA, (2001).** « Synthèse, caractérisation et thermochimie d'apatites calco-magnésiennes hydroxylées et fluorées».
- **S. I. STIPP, G. W. CIEGLER, Journal. Biom. Mater. Res. 26 (1992) 169.**
- **S. MESKI, (2012).** « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation d'procède de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences », Thèse de Doctorat université de Bejaia.
- **S. RAICEVIC, T. KALUDJEROVIC-RADOICIC, A. I. ZOUBOULIS, (2005).** Journal of Hazardous Materials B 117 , 41.
- **S. SOULET, (2000).** « Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique», Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay.
- **S.BAILLIEZ.,2003.** «Removal of lead Pb by Hydroxyapatite sorbent».Journal process and Environmental Protection ,V82.p175-180.
- **SAOULI. H EPOUSE KEMACHE. ;(2010).**«Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium», Mémoire de magister, Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- **SCHMIDT.NILSON.K.,1998** :Physiologie animale Adaptation et milieu de vi. Ed. DUNOD , PARIS :363 p.
- **SCHMIDT.NILSON.K.,1998** :Physiologie animale Adaptation et milieu de vi. Ed. DUNOD , PARIS :363 p.
- **Schmitzberger K.,(2008).**La prévention des pollution ,la pollution de l'eau ,édition agence de l'eau,rhin-Meuse,p127-130
- **Schrock, 2006** these de doctorat Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonnemaisoniales) université de bretagne occidentale
- **Soualili D. L. ; 2008.** Les populations naturelles d'oursins: un outil évaluateur de l'état de santé de la baie d'Alger. *Thèse Doct. Sciences. Ecol. Mar .;* ISB.U.S.T.H.B. Alger. 160p + Annexes.
- **T. KAWASAKI, W. KOBAYASHI, K. IKEDA, S. TAKAHASHI, H. MONMA, Eur.J. Biochem. 157, 291. (1986).**

- **T. MORIGUCHI, K. YANO, S. NAKAGAWA, F. KAJI**, Journal of Colloid and Interface Science.
- **T. SUZIKI, K. ISHIGAKI**, *Chem. Eng. Commun.* **34(1985)**, 143.
- **Tayel, A.A., Moussa, S., Opwis, K., Knittel, D., Schollmeyer, E. & Nickisch-Hartfiel, A. (2010)**: Inhibition of microbial pathogens by fungal chitosan., *International Journal of Biological Macromolecules* (47) 10-14.
- **Tomihata, K. & Ikada, Y. (1997)**: *In vitro* and *in vivo* degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives., *Biomaterials*. (18) : 567-575.
- **Tomlin C. D. S. (1997)**.The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition.
- **Tortonese E., 1965**. Fauna d'Italia. VI. Echinodermata. Calderini, Bologna.
- **Tortonese E., Vadon C., 1987**. Fiches FAO d'identification des espèces pour les besoins de la pêche. Méditerranée et mer d'Europe. Echinodermes. Zone de pêche 37, Révision 1, 1: 715–739.
- **Tsai, G. J., Su, W. H., Chen, H. C. & Pan, C. L. (2002)**: Antimicrobial activity of shrimp chitin and chitosan from different treatments and applications of fish preservation., *Fish. Sci* (68) : 170-177.
- **Varum, K. M., Antohonsen, M. W., Grasdalen, H. & Smidsrod, O. (1991)**. Determination of the degree of N-acetylation and the distribution of N-acetyl groups in partially N-deacetylated chitins (chitosans) by high-field n.m.L spectroscopy., *Carbohydrate Research* (211) : 17-23.
- **W. LEMLIKCHI, (2012)**. « Elimination de la pollution des eaux industriel par différents procédures d'oxydation et de co-précipitation », Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi ousou .
- **Williams et Knapp. 2010**. Beyond Cladistics: The Branching of a Paradigm.
- **Yang, B.Y. & Montgomery, R. (2000)**: Degree of acetylation of hetero polysaccharides., *Carbohydr. Res* (323) : 156-162.