



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MER ET DE
L'AQUACULTURE



Mémoire de fin d'études

Présenté par

BENHARRAT Zahra et BENYAMNA Manel

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

En Hydrobiologie Continentale et Marine

Spécialité Ressources Halieutiques

Thème

**SYNTHESE D'UNE HYDROXYAPATHITE A
PARTIR DE TEST Et D'EPINE D'OURSIN
(*Paracentrotus lividus*) (Lamarck 1816)**

Devant le Jury

Président :

Mme BORSALI .S

Maître de conférence "B", Université de
MOSTAGANEM

Examineur :

Mme BENZIDANE .D

Maître Assistant, Université de
MOSTAGANEM

Rapporteur :

Mme BELHAKEM .F

Maître de conférence "A", Université de
MOSTAGANEM

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre dévouement et gratitude à Dieu qui nous a inspiré volonté et foi durant l'élaboration de ce mémoire

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Structure Elaboration et Application des matériaux moléculaires (S.E.A.M.M) de l'université de Mostaganem. Au cours de ce semestre, nous avons eu la chance d'être encadré par **M^{me} BELHAKEM FADILA***

*Nos remerciements très chaleureux vont à **Mme BELHAKEM FADILA** mon encadreur et Maitre de Assistante , au département des Sciences de la Mer et de l'aquaculture de l'Université de Mostaganem, Nous la remercions vivement, pour sa disponibilité et sa compréhension, et surtout pour nous avoir orientées et enrichies par ses conseils. Son soutien moral et ses encouragements nous ont été d'un grand apport. , nous espérons que vous serez toujours fière de nos.*

*Nous adressons nos plus sincères remerciements à **Mme BORSALI SOFIA** ,Enseignante au département science de la mer et l'aquaculture de l'Université de Mostaganem, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de notre mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.*

*Tous nos sincères remerciements vont à **Mme BENZIDANE DHIBA**, Enseignante au département des Sciences de la Mer et de l'aquaculture de l'Université de Mostaganem, pour s'être intéressé à notre travail et pour avoir accepté pour sa part d'examiner en siégeant au sein de ce jury. Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre sincère gratitude.*

*Nous voudrions également remercier toute l'équipe de SEAMM avec laquelle nous avons passé les plus beaux moments de ma vie. Durant ces quatre mois, nous avons ppri le sens de la fraternité de l'amitié, de la complicité, savoir écouter, aider, se sacrifier, être généreux, compter les uns sur les autres, les durs moments avant les meilleurs, être une petite famille, merci à **Mme .Bourahla Sara***

*Un grand merci aux ingénieurs du laboratoire notamment **Mme HASNA** et Mademoiselle **RABIA** pour leurs soutient précieux*

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

Dédicaces

*Pour tous ceux que j'aime, je dédie ce mémoire, ce fruit de plusieurs semaines à
ma mère ma source de tendresse et de courage.*

*A mon très cher père que j'estime beaucoup pour sa tendresse
Et sa compréhension pour son soutien moral et matériel*

*A ma grand-mère maternelle que dieu la garde
A mes frères Karim, Youssef, Houssem*

La vie de mon frère ALI et que dieu l'accepte dans son vaste paradis

*A toute ma famille Mes oncles
A mon amie et binôme Manel*

A tous mes amies Hanen, Nassira, Zahra, Amel, Ahlem

Tous ceux qui connaissent et aiment ZOZO

De près ou de loin.

ZOZO

Dédicaces

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant,
Qui m'adonné la volonté de poursuivre le long chemin de mes
études, j'ai pu réaliser,
Ce modeste mémoire que je dédie*

*Aux deux personnes les plus chères à mon Cœur mes parents
Je ne saurais jamais vous exprimer ma profonde gratitude.*

A mes sœurs Hayet et Fatiha.

A mes frères Abd-El kader, EL hadje et Oussama.

*A mon binôme de mémoire zozo je lui souhaite beaucoup de
réussite dans sa vie.*

*A mes chères amies Khadidja, Zahra, Nouna, Dalal, Nacira,
Ahlem, Amel.*

Et à toutes les personnes qui ont connue.

Merci.

Manel

Résumé

Dans notre travail nous avons étudié la capacité d'adsorption de test et d'épine d'oursin marine (*Paracentrotus Lividus*), modifiées chimiquement et thermiquement dans le but de synthétiser une hydroxyapatite. Les résultats obtenus à partir des méthodes d'activation appliquées à ces matériaux, montrent une bonne capacité d'adsorption du colorant Jaune de Supranol (4GL). Les adsorbants ont été étudiés en fonction du temps de contact, de la dose et du pH ainsi que l'effet de la température. Les conditions optimales pour un maximum d'élimination du Jaune de Supranol sont pH 2, une dose d'adsorbant de 4, 8, 12 et 16 g/L et un temps de contact de 2h et 1h pour les tests, les épines traitées non calcinées et les tests, les épines traitées et calcinées respectivement. Le modèle de Freundlich et BET appliquées aux résultats d'expériences réalisées en procédé (batch) ont permis d'obtenir des capacités maximales d'adsorption par les matériaux synthétisés de 1984mg/L, 1951 mg/L, 1962 mg/L, 1960mg/L pour les tests, les épines traitées non calcinées et les tests, les épines traitées et calcinées respectivement. Ces nouveaux adsorbants peuvent être utilisés avec succès dans la dépollution et la décoloration des eaux de rejets des industries textiles.

Mots clés Oursin (*Paracentrotus lividus*), Adsorption, adsorbant, l'hydroxyapatite colorant jaune de Supranol (4GL) et capacité d'adsorption.

Summary

In the present work, we are study the adsorption capacity of test and the spines of sea urchin (*Paracentrotus lividus*), were chemically midified. Experimental results showed that the activated sea urchin proved very effective in wastewater treatment. Adsorption of the Yellow of Supranol (4GL) by the adsorbent has been studied as a function of contact time, dose and pH. The optimum conditions for maximum removal of Yellow of Supranol are pH 2, an adsorbent dose of 4,8,12 and 16 g / L and a contact time of 2h and 1h for tests, the spines treaty not calcined and tests ,the spines treaty and calcined respectively. The BET and Freundlich model applied to the results of experiments in process (Batch) have yielded a maximum adsorption capacity of the marine biomass by 1984mg/L,1951mg/L,1962mg/L for tests, the spines treaty not calcined and tests , the spines treaty calcined respectively.

These new adsorbents can be used successfully in the depollution and discoloration waste water textiled industries.

Keywords urchin (*Paracentrotus lividus*), Adsorption, Yellow of Supranol (4GL), adsorption capacity.

ملخص

في عملنا هذا درسنا قدرة الامتصاص للقوقعة وشوكة قنفذ البحر (*lividusParacentrotus*) معدلة كيميائية النتائج التي تم الحصول عليها من طرق التنشيط المطبقة على هذه المواد تظهر قدرة امتصاص جيدة للملون الأصفر السوبرانول تمت دراسة الممتصات وفقا للوقت و الجرعة و درجة الحموضة الظروف المثلى لإزالة الحد الأقصى من الملون الأصفر هي 2PH, جرعة الامتصاص 4,8,12,16 غال و الوقت مناسب هو 2سا و 1سا من اجل القوقعة والأشواك المعالجة غير محروقة والقوقعة والأشواك المعالجة المحروقة على التوالي . النموذج Freundlich و BET المطبق على النتائج تجربة التي أجريت على عملية (Batch) أسفرة على الحصول على أقصى قدرة امتصاص من الكتلة الحيوية البحرية 1984 مغال ,1960,1962,1951 من اجل القوقعة و الأشواك المعالجة الغير محروقة و القوقعة و الأشواك المعالجة و المحروقة على التوالي هذه الممتصات الجديدة يمكن استخدامها بنجاح لإزالة التلوث و تطهير المياه الصناعية .

الكلمات المفتاحية : قنفذ البحر ، الإدمصاص ، الملون الأصفر سوبرانول ، قدرة الإدمصاص

Les abréviations

Hap : hydroxyapatite phosphocalcique

4GL: jaune de supranole

x/m : capacité d'adsorption

IFR: infrarouge

Abs : Adsorption

Ceq : concentration d'équilibre

Liste des figures

Figure 1 : sources des principaux polluants des milieux aquatiques.....	7
Figure 2 : Spectre, positions et intensités des bandes IR de l'HAP	16
Figure 3 : Paracentrotus lividus (original 2019).	21
Figure 4 : Distribution géographique (en rouge) de l'oursin Paracentrotus lividus.....	22
Figure 5 : Photos montrant la morphologie externe de l'oursin Paracentrotus lividus	23
Figure 6 : Test d'oursin fort porosité.....	24
Figure 7 : squelettes d'oursins	24
Figure 8 : Piquant et son tubercule	25
Figure 9 : Piquants (primaires et secondaires), podia et pédicellaires (globifères, otridentés et trifoliés) (De Ridder, 1986).....	26
Figure 10 : Localisation du site de prélèvements dans la région de mostaganem.	29
Figure 11 : Localisation de la zone d'échantillonnage au niveau du site de Salamandre (extérieur du port).....	30
Figure 12 : Point d'échantillonnage à l'extérieur du port de Salamandre.	30
Figure 13 : Traitement d'échantillons au niveau de laboratoire.....	35
Figure 14 : Traitement chimique à base de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	36
Figure 15 : les poudres obtenus après traitement et après calcination	36
Figure 16 : Schéma du protocole de préparation d'adsorbant avec du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	37
Figure 17 : Les appareils utilisés pour la réalisation des pastilles.....	38
Figure 18 : Spectre à infra rouge du adsorbant issu des tests traités non calcinés, tests et épines traités calciné d'oursin analysé.	39
Figure 19 : Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.....	41
Figure 20 :Préparation des solutions mère et filles du 4GL.....	42
Figure 21 : Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol.	43
Figure 22 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du 4GL.....	44
Figure 23 : Représentation graphique du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base test d'oursin traité non calciné.	45
Figure 24 : Représentation graphique de l'effet de la dose du l'adsorbant à base test d'oursin traité non calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol ($C=100$ et 150mg/L).	47
Figure 25 :Représentation graphique de l'effet de Ph de l'adorbant à base de test d'oursin traité chimiquement sans calcination, pour l'adsorption du Jaune de Supranol.	49
Figure 26 :l'influence de la température sur L'adsorption du Jaune de Supranol.	50

Figure 27: Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base test d'oursin traité chimiquement sans calcination.	51
Figure 28: Préparation des concentrations Des l'isothermes.	53
Figure 29: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement non calciné.	55
Figure 30: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base test traité chimiquement non calciné.	56
Figure 31: Représentation linéaire du modèle de B.E.T pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement non calciné.	56
Figure 32: Représentation graphique du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine d'oursin traités chimiquement non calciné.	58
Figure 33: Représentation graphique de l'effet de la dose du l'adsorbant à base d'épine d'oursin traités chimiquement, pour l'adsorption du Jaune de Supranol (C=100 et 150mg/L).	60
Figure 34: Représentation graphique de l'effet de pH de l'adsorbant à base D'épine d'oursin traités chimiquement, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=400mg/l et C=450mg/L)	62
Figure 35: Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épines d'oursins traités chimiquement.	63
Figure 36: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité.	65
Figure 37: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité non calciné.	65
Figure 38: Représentation linéaire du modèle de B.E.T pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité non calciné.	66
Figure 39: Représentation graphique du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test d'oursin traité chimiquement et calciné.	67
Figure 40: Représentation graphique de l'effet de la dose de l'adsorbant à base de test d'oursin traité et calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=100 et 150mg/L).	69
Figure 41: Représentation graphique de l'effet de pH de l'adsorbant à base de test traité et calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=500mg/l et C=450mg/L)	71
Figure 42: Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base test d'oursin traité et calciné.	72
Figure 43: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traitées et calcinées.	73

Figure 44: Représentation linéaire du modèle de Frundlich pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traitées et calcinées.....	74
Figure 45: Représentation graphique du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base épine d'oursin traité et calciné.....	76
Figure 46: Représentation graphique de l'effet de la dose de l'adsorbant à base d'épine traité et calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=100 et 150mg/L).	77
Figure 47: Représentation graphique de l'effet de pH de l'adsorbant à base d'épine traité et calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=450mg/l et C=500mg/L).	79
Figure 48: Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné.	80
Figure 49 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et calciné.....	82
Figure 50: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et calciné.....	82
Figure 51: Représentation linéaire du modèle de B.E.T pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et calciné.....	83

Liste des tableaux

Tableau 1: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol ($\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$).....	42
Tableau 2 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par test d'oursin traité ($C=100\text{mg/L}$) :.....	44
Tableau 3 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par test d'oursin traité sans calcination ($C=150\text{mg/L}$)	45
Tableau 4: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test d'oursin traité non calciné ($C=100\text{mg/L}$).	46
Tableau 5 : Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test d'oursin traité non calciné ($C=150\text{mg/L}$).....	47
Tableau 6 : Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant synthétisé à base de test d'oursin ($C=450\text{mg/L}$).	48
Tableau 7: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité chimiquement non calciné ($C=500\text{mg/L}$).	49
Tableau 8 : Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base test d'oursin traité chimiquement ($C=450\text{mg/L}$).	51
Tableau 9: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base test d'oursin ($C=500\text{mg/L}$).	51
Tableau 10 : Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement non calciné.	53
Tableau 11: Suite Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement non calciné.	55
Tableau 12: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine d'oursin traités chimiquement ($C =100\text{mg/L}$).....	57
Tableau 13: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine d'oursin ($C =150\text{mg/L}$).	58
Tableau 14: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par le biosorbant à base d'épine d'oursin ($C=100\text{mg/L}$).	59
Tableau 15: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine d'oursin ($C=150\text{mg/L}$).	59

Tableau 16: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine d'oursin traités chimiquement (C=400mg/L).....	61
Tableau 17: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine d'oursin traités chimiquement(C=450mg/L).....	61
Tableau 18: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base d'épine d'oursin (C=400mg/L)	63
Tableau 19: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base d'épine d'oursin (C=450mg/L).	63
Tableau 20: Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et non calciné.....	64
Tableau 21: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement et calciné (C =100mg/L).....	66
Tableau 22: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement et calciné (C =150mg/L).....	67
Tableau 23: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité chimiquement et calciné (C=100mg/L).....	68
Tableau 24: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité chimiquement et calciné (C=150mg/L).....	68
Tableau 25: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité et calciné (C=450mg/L).	70
Tableau 26 : Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité et calciné (C=500mg/L).	70
Tableau 27: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base de test d'oursin traité et calciné (C=450mg/L).....	71
Tableau 28: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base de test d'oursin traité et calciné (C=500mg/L).....	72
Tableau 29: Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité et calciné.	73
Tableau 30: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traitée et calcinée (C =100mg/L).....	75
Tableau 31: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et calciné (C =150mg/L).	75
Tableau 32: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné (C=100mg/L).....	76

Tableau 33: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné (C=150mg/L).....	77
Tableau 34: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné (C=450mg/L).....	78
Tableau 35: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné (C=500mg/L).....	78
Tableau 36: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base d'épine traité et calciné (C=450mg/L).....	79
Tableau 37: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base d'épine traité et calciné (C=450mg/L).....	80
Tableau 38: Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et calciné.	81

Table de matière

1 Pollution.....	5
1.1 Définition de la pollution	5
1.2 Définition admise par le comité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement en 1965	5
1.3 Origine de la pollution.....	5
1.4 Sources de pollution	6
1.5 Différentes types de pollution.....	7
1.5.1 La pollution physique.....	7
1.5.2 La pollution biologique	7
1.5.3 La pollution chimique	8
1.6 Les types de polluants	8
1.6.1 Les macros polluantes	8
1.6.2 Les micropolluants	8
1.7 Conséquences de la pollution.....	9
1.7.1 Conséquences sanitaires.....	9
1.7.2 Conséquences écologiques	9
1.7.3 Conséquences esthétiques	9
1.7.4 Conséquences agricoles	10
1.7.5 Conséquences industrielles	10
1.8 Dépollution d'effluents	10
1.8.1 Techniques de dépollution	10
1 L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP)	13
1.1 Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatites en solution aqueuse	13
1.1.1. Propriétés d'adsorption des apatites	13
1.1.2. Adsorption des métaux lourds.....	13
1.1.3. Adsorption des colorants	14
1.1.4. Adsorption des macromolécules sur les apatites.....	14
1.2. Les propriétés chimiques et physiques caractéristiques de l'hydroxyapatite	14
1.2.1. Stabilité thermique	15

1.2.2 Stabilité chimique	15
1.2.3 Surface spécifique	15
1.2.4 Stabilité chimique	15
1.3 Applications de l'hydroxyapatite	16
2 Généralités sur l'espèce <i>Paracentrotus lividus</i>	20
2.1 Les échinodermes	20
2.2 Systématique de <i>Paracentrotus lividus</i>	21
2.3 Distribution géographique	22
2.4 Caractères morphologiques	22
2.4.1 Morphologie externe	22
2.4.2 Les piquants	25
2.4.3 Les podia	25
2.4.4 Les pédicellaires	26
2.5 Biologie et écologie de <i>Paracentrotus lividus</i>	27
2.5.1 Habitat	27
2.5.2 Intérêt économique des oursins	27
3 Présentation de la zone d'étude	29
3.1 Présentation de la baie de Mostaganem	29
3.2 La station d'étude	29
3.2.1 Le site de Salamandre (extérieur du port)	29
4 Méthode d'échantillonnage	30
4.1 Echantillonnage sur terrain	30
5 Le phénomène d'adsorption	31
5.1 Définition de l'adsorption	31
5.2 Importance de l'adsorption	31
5.3 Modes d'adsorption	31
5.3.1 Adsorption physique	31
5.3.2 Adsorption chimique	32
6 Modèles d'adsorption	32
6.1 Modèle de Freundlich	32
6.2 Modèle de Langmuir	32
6.3 Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) (S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller 1938)	32

1 Préparation de l'adsorbant :	35
1.1 Traitement chimique :	35
2 Analyse FTIR :	38
2.1 La spectrométrie infrarouge :	38
2.2 Protocole expérimental :	38
2.3 Discussion de l' IFR des matériaux synthétisés.....	39
3 Préparation des solutions :	40
3.1 Jaune de Supranol (4GL) :	40
3.2 Dosage par spectrophotométrie :	40
3.3 Adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base test et épine d'oursin :	41
3.3.1 Etablissement des courbes d'étalonnage :	41
3.3.2 Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol :	42
4 L'étude de l'adsorption du Jaune de Supranol dans la solution simple :	43
4.1 Application du matériau traité avec du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (non calciné) pour l'adsorption du 4GL.....	43
4.1.1 Effet de temps	43
4.1.2 Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Jaune de Supranol :	46
4.1.3 Etude de l'effet de pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol :	48
4.1.4 Etude de l'influence de la température sur L'adsorption du Jaune de Supranol	50
4.1.5 Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol	52
4.1.5.1 Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	52
4.2 Etude sur épine traité chimiquement et (non calciné)	57
4.2.1 Effet de temps :	57
4.2.2 Effet de la dose de l'adsorbant pour l'adsorption du Jaune de Supranol :	59
4.2.3 Etude de l'effet de pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol :	60
4.2.4 Etude de l'influence de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol	62
4.2.5 Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol.....	64
4.3 Etude sur test traité chimiquement et calciné	66
4.3.1 Effet de temps	66
4.3.2 Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Jaune de Supranol	67
4.3.3 Etude de l'effet de pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol	69
4.3.4 Etude de l'influence de la température sur L'adsorption du Jaune de Supranol.....	71
4.3.5 Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol	73

4.4 Etude sur épine traité et calciné	74
4.4.1 Effet de temps	74
4.4.2 Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Jaune de Supranol	76
4.4.3 Etude de l'effet de pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol	78
4.4.4 Etude de l'influence de la température sur L'adsorption du Jaune de Supranol	79
4.4.5 Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol	81
Conclusion	85

Introduction

Introduction

La résolution des problèmes d'épuration exige une multitude de procédés physico-chimiques et biologiques de dépollution des eaux contaminées ; notamment par des colorants. Parmi toutes les méthodes de décontamination envisageables ; les procédés d'adsorption sont l'une des techniques les plus répandues. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau adsorbant. Il est largement reconnu que l'adsorption sur charbon actif est devenue une méthode de choix, simple dans son utilisation et efficace. Cependant les charbons actifs (CA) commerciaux sont relativement chers ; ce qui a conduit de nombreux chercheurs à remplacer les CA par d'autres matériaux adsorbants telque l'hydroxyapatite qui est un matériau synthétisé à partir de matériaux riche en CaCO_3 et qui ont fait l'objet de nombreuses études, en raison de leurs grandes capacités à complexer et à fixer une large gamme de polluants environnementaux allant des matières en suspension aux ions métalliques. Parmi ces produits ; les colorants synthétiques largement utilisés dans les industries textiles et généralement rejetés dans les eaux résiduaires. Leur présence est visible, toxique et indésirable. Notre travail se situe dans ce contexte et consiste à préparer des échantillons à base des d'un matériau : le test et épine d'oursin afin de les tester dans la décoloration d'une eau polluée par les colorants tels que le jaune de supranol, utilisés dans l'industrie textile au niveau du complexe Soitex de la wilaya de Tlemcen.

Nous pensons que notre étude est une contribution encourageante à mieux comprendre un certain nombre de paramètres géant l'utilisation de ces biomatériaux en traitement des eaux.

Ce mémoire comporte quatre principaux chapitres: dans le premier chapitre nous présentons quelques généralités sur les différents types de pollutions ainsi que les procédés mis en œuvre pour l'éliminer.

Le deuxième chapitre est consacré à l'hydroxyapatite testés dans cette étude, à savoir : Test et les épines traités chimiquement et non calcinés et dans second volet ces derniers sont traités et calcinés. Nous donnons les sources potentielles de ces matériaux ainsi synthétisés ainsi que les méthodes de leurs préparations. La versatilité de ces hydroxyapatites permet leur utilisation dans différents domaines ; nous en donnerons quelques-uns parmi les plus importants.

Le troisième chapitre traite les généralités sur l'oursin et les phénomènes d'adsorption ; nous présentons, les différents types d'adsorption ainsi que les isothermes utilisées. Dans la même partie nous essayons de justifier le choix de ces matériaux (test et épines d'oursins

traités et calcinés) comme adsorbants ; par énumération des résultats de travaux effectués dans ce domaine et des paramètres affectant leur utilisation.

Le quatrième chapitre concerne la partie expérimentale et la partie pratique ; nous donnons, en premier lieu, les caractéristiques physico chimiques des matériaux utilisés et du colorant utilisé. Ensuite nous présentons le protocole de préparation des hydroxyapatites à partir de matériaux traité et calcinés, et leurs caractérisations pour tester enfin leurs capacités à piéger ces polluants.

Nous présentons les modes d'adsorption requis pour notre cas et les grandeurs thermodynamiques liées à cette adsorption. Nous finirons par une conclusion qui englobera la totalité des résultats et des perspectives pour un futur propre et sain.

Chapitre I

Généralités sur pollution

1 Pollution

1.1 Définition de la pollution

La pollution est définie comme l'introduction par l'homme directement ou indirectement, dans un milieu, de substance ou d'énergie, provoquant des effets nuisibles tels que dommage aux ressources biologiques (Gray, 1992)

1.2 Définition admise par le comité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement en 1965

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature. La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

1.3 Origine de la pollution

Une substance d'origine anthropique rejetée dans le milieu est un contaminant, si elle exerce des effets défavorables sur le plan biologique. Il s'agit alors d'un polluant (Moriarty, 1990) ou d'un xénobiotique (Butler et Lowe, 1978). Ce dernier terme désigne toute substance qui n'existe pas à l'état naturel et qui se caractérise par une forte toxicité à des faibles concentrations (Ramade, 1998). Les contaminants rejetés dans l'environnement finissent par se retrouver plus ou moins rapidement dans les milieux aquatiques, en particulier estuariens et côtiers, où ils peuvent avoir des effets à court et à long terme (Burton, 1992).

1.4 Sources de pollution

Actuellement, la pollution est devenue une préoccupation du fait de l'observation de conséquences défavorables sur les écosystèmes et les organismes. Malgré cette prise de conscience, la dégradation de l'environnement continue à s'intensifier.

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

En effet, la production et les émissions de pollution sont souvent dérivées des activités humaines, telles que

- l'agriculture (ex les fertilisants, pesticides et produits agrochimiques).
- l'industrie (ex les métaux lourds, les éléments traces et les composés organiques).
- l'urbanisme (ex agents pathogènes, substance organique, métaux lourds et élément traces Contenus dans les eaux usées).
- le tourisme (ex détritiques plastiques sur les côtes), ...etc

Les sources de pollution de l'environnement marin sont donc multiples. Elles englobent aussi

1) les sédiments sur lesquels divers polluant peuvent s'adsorber

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

- Pollution par les métaux lourds

Les oligo-éléments sont toujours présents dans l'eau à une quantité très faible. Leur présence est indispensable au développement des êtres vivants, leur absence entraîne des carences. A plus forte concentration, ils deviennent toxiques. Ces éléments sont soumis à des normes en eau potable, en rejets industriels, pour les boues d'épuration valorisables en agriculture (**Gaujous, 1995**). Dès leur arrivée dans l'eau de mer, les métaux traversent les masses d'eau et vont être capturés et accumulés par les espèces marines selon différentes voies (respiratoires par exemple).Ce transfert est assuré par l'action métabolique des microorganismes (**Benguedda-Rahal.1993**).



Figure 1 : sources des principaux polluants des milieux aquatiques (INRA ,2004).

1.5 Différentes types de pollution

1.5.1 La pollution physique

On parle de la pollution physique lorsque le milieu marin est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Il peut s'agir d'un rejet d'eau douce qui fera baisser la salinité d'un lieu (par une centrale hydroélectrique). D'un rejet d'eau réchauffée ou refroidie (par une centrale électrique ou usine de regazéification de gaz liquide), d'un rejet liquide ou solide de substances modifiant la turbidité du milieu (boue , limon ,macro-déchets), d'une source de radioactivité (Gis,1996 ;Gravez et Bernard,2006).

1.5.2 La pollution biologique

Il peut s'agir de pollution par des micro-organismes (bactéries ; virus ; champignons) provenant des égouts qui peuvent proliférer à leur arrivée dans le milieu aquatique et marin même s'il est vrai qu'il s'agit d'un milieu qui ne favorise pas la vie de la plupart des agents pathogènes (Gravez et Beruard ,2006). Cette pollution peut résulter du rejet dans les eaux continentales ou littorales d'une grande variété de substances organiques fermentescible d'origine diverse (effluents urbains, matière fécale, industries, élevages) et se traduit par une forte contamination bactériologique. Elle soulève dans bien des cas de redoutable problème d'hygiène publique Qualité des eaux potables, salubrité des plages, qui ne sont pas limités aux

seuls pays du tiers monde. Cette extension de la pollution microbiologique des eaux continentales et littorales a pour conséquence une recrudescence d'affections pathogènes (colibacilles hépatites, virus entérique ...) (**vicent, 2006**). Il peut également s'agir de l'introduction d'une espèce marine dans une zone où elle est normalement absente et dans laquelle elle a un impact non négligeable (ex la caulerpe caulerpa taxifolia) (**Gravez & Beruard, 2006**).

1.5.3 La pollution chimique

C'est une pollution dues au déversement de substance chimiques telles que les hydrocarbures, les détergents, les biocides, les pesticides (DDT, Lindane...), les métaux lourds (Pb, Cd, Hg) (**Chermloul et Medjadji 1997, GIS 1996**). Elle constitue une véritable menace pour la santé. En effet, les réserves en eau souterraine indispensable à notre existence sont particulièrement sensibles à ce type de pollution qui les rend impropres à toute consommation (**Gis , 1996**).

1.6 Les types de polluants

Le polluant, tout agent physique, chimique ou biologique dans un hydrosystème , qui y provoque, par sa concentration dans l'eau, des perturbation préjudiciable au bon équilibre de l'écosystème et en réduit les possibilités d'usage d'eau.

Le comportement dans l'environnement d'une substance est difficile à appréhender car il dépend de ses propriétés et de la nature du milieu dans lequel elle se trouve. Par exemple, sa capacité à se trouver dans l'atmosphère dépend à la fois de son degré de volatilité et de sa solubilité dans l'eau (**RNB ,1999**).

Selon **Mouchel et Thévenot(2003)** on distingue :

1.6.1 Les macros polluantes

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

1.6.2 Les micropolluants

Produit actif minéral ou organique susceptible d'avoir une action toxique à des concentrations infimes (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ ou moins).

Les micropolluants sont susceptibles de contaminer les différents compartiments eau/sol puisqu'ils sont directement introduits au sein même de l'écosystème.

Les mécanismes de transfert de ces polluants, depuis leur émission et les zones de traitement jusqu'aux sols, aux eaux de surface et aux souterraines, font intervenir leur cycle de vie couplé à l'eau par leurs propriétés intrinsèques, les micropolluants sont dangereux. L'intensité

et la durée de leur présence dans les eaux (facteurs d'exposition) conditionnent le risque pour les milieux aquatiques et les écosystèmes, ainsi que pour la santé humaine.

Ces polluants, en raison même de leur impact sur le milieu, font de plus en plus l'objet d'un suivi régulier. Cependant, leur détection dans les cours d'eau est difficile, en raison de la multiplicité des substances, la variation des contaminations et leur très faible concentration **(RNB, 1999)**.

1.7 Conséquences de la pollution

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en plusieurs catégories principales sanitaires, écologiques, esthétiques, agricoles, industrielles.

1.7.1 Conséquences sanitaires

Les conséquences sanitaires sont celles à prendre en compte en priorité. Elles peuvent être liées à l'ingestion d'eau, de poissons intoxiqués...etc., mais aussi, au simple contact avec le milieu aquatique (cas de nombreux parasites). On peut noter qu'il ne s'agit pas toujours de problèmes de toxicité immédiate, les conséquences sanitaires pouvant intervenir au travers de phénomènes complexes, que nous ne développerons pas ici. 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.)

(Gaujous, 1993).

1.7.2 Conséquences écologiques

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

1.7.3 Conséquences esthétiques

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

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

1.7.4 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 (**Gaujous, 1993**) ; en cas d'épandage.

1.7.5 Conséquences industrielles

L'industrie est un gros consommateur d'eau il faut par exemple 1m³ 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 (**Gaujous, 1993**).

1.8 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. (**Nemchi ; 2012**)

1.8.1 Techniques de dépollution

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), en traitement continu ou en discontinu (batch) des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...). Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles ; (**Gilles, et al2007**).

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

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

- **Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide**

Électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.

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

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

Mises à part les techniques entraînant la destruction complète de polluants organiques par minéralisation, la dépollution des effluents entraîne la formation de déchets secondaires sous la forme de boues ou de solutions très concentrées en polluants, qu'il s'agit de rassembler puis de détruire ou de revaloriser. L'élimination des déchets secondaires, effectuée le plus souvent par incinération (**Guibelin et Gay Techniques de l'ingénieur(2002). Hoffmann et al1995**), 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 (**Fujishima, Zhang et al.,2007**) en vue de leur optimisation et de la diminution des coûts des matériaux préparés. Dans le domaine de l'adsorption, les efforts de recherche portent sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux (chitosane, alginate, amidon...) ou produits à partir des déchets agricoles (**Crini 2006**), ainsi que sur le développement de adsorbants sélectifs (**Crini et Badot 2008; Aksu 2005**). L'étude de la fixation de polluants dits récalcitrants, c'est-à-dire stables face à des réactions d'oxydation ou de biodégradation, par exemple des composés organiques polycycliques azotés et chlorés, est particulièrement développée (**Kurniawan 2006**).

Dans ce contexte de dépollution, notre étude s'est basé sur l'utilisation d'un matériau d'origine naturelle qui est l'oursin *Paracentritus lividus* en traitant chimiquement et thermiquement tous ses éléments test et épines pour l'adsorption d'un colorant textile dans le but de synthétiser une hydroxyapatite.

Chapitre II

Hydroxyapatite

1 L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP)

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille Des apatites ainsi qu'à celle des phosphates de calcium, son rapport atomique théorique est 10 /6 soit environ 1,67. Etant le principal constituant inorganique des os et des dents, HA a Largement été étudié durant les cinq dernières décennies (**Cabanes 2006**).

1.1 Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatites en solution aqueuse

1.1.1 Propriétés d'adsorption des apatites

L'intérêt supporté 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} (**Suzuki, El Hammari, et al 2006**), et différents molécules organiques toxiques comme les colorants (**T. Moriguchi et al 2003**) et les pesticides (**Raicevic , Laghzizil et al 2005**). Sa capacité d'adsorption a été aussi utilisée dans des réactions de catalyse. (**Kawasaki 1986**).

1.1.2 Adsorption des métaux lourds

En générale, la structure chimique des apatites change grâce aux nombreuses possibilités de substitutions dans son réseau apatitique. Cette propriété leur confère un grand intérêt dans de nombreux domaines d'applications, en particulier dans les domaines des biomatériaux et la protection de l'environnement. Des mécanismes ont été avancés pour expliquer la bonne affinité des apatites vis-à-vis des métaux lourds, liée à la fois à la nature du métal et celle de l'apatite. Trois types de métaux toxiques largement présentés dans les déchets industriels, à savoir le plomb le cadmium et le zinc. La détermination du mécanisme d'adsorption de ces métaux lourds sur l'hydroxyapatite continue d'être étudiée pour être élucidée (**Stipp et al1992**).

1.1.3 Adsorption des colorants

Les essais de décoloration des eaux usées de l'industrie de textile et quelques solutions colorées par le bleu de méthylène (indicateur coloré), bleu Maxillon (colorant cationique), rouge du congo et jaune Drimaren (colorants anioniques) ainsi que leurs mélanges par L'utilisation de l'apatite naturelle a montré que l'adsorption du colorant sur cette apatite Dépend amplement de la masse, de la granulométrie, du type du traitement du matériau utilisé, du pH du milieu, de la concentration des solutions à traiter et de la température des eaux colorées (**Bensaoud, 2000**). Les capacités d'adsorption maximales ont été remarquées dans le cas du bleu de méthylène, du bleu Maxillon et du rouge de congo. Une étude de l'adsorption du colorant (Alizarin Red S) sur la surface de l'hydroxyapatite a été réalisée. Le mécanisme d'adsorption proposé est dû essentiellement à L'établissement d'une liaison entre les ions Ca^{+2} et les deux groupements hydroxyles de ce colorant (**Dong et al, 2003**).

1.1.4 Adsorption des macromolécules sur les apatites

L'apatite n'est pas seulement un bon échangeur d'ions, mais aussi un adsorbant qui est testé pour l'élimination des colorants et la séparation des protéines. La réactivité surfacique des apatites mal cristallisées a fait l'objet d'une attention particulière grâce à leurs propriétés physico-chimiques analogues à celles du minéral osseux. Plusieurs études relatives à l'adsorption des macromolécules à intérêt biologique à savoir les acides aminés, les protéines et les acides carboxyliques sur ces apatites ont été menées par plusieurs auteurs. Dans le but d'avoir de nouvelles familles de matériaux utilisables dans la formulation des os artificiels, des essais concernant l'adsorption de l'o-phosphoserine, le poly (L-lysine), le poly (L-acide glutamique), le poly (acrylate de sodium) sur l'apatite ont été effectués (**Stipp et al 1992**).

1.2 Les propriétés chimiques et physiques caractéristiques de l'hydroxyapatite

Les propriétés physiques de l'hydroxyapatite ont été largement étudiées. Ainsi, l'absorption IR de l'hydroxyapatite est due aux vibrations des groupements PO_4^{-3} et OH^- . Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par deux pics pour OH^- a 3562 cm^{-1} et 631 cm^{-1} et un groupe de pics pour PO_4^{-3} a 474, 570, 601, 954, 1030 et 1081 cm^{-1} comme le montre la **figure N° 2** (**Fernane , Hadioui 2007 ,2008**).

1.2.1 Stabilité thermique

Les apatites peuvent être préparées à haute température Leur stabilité, du moins à température inférieure à 1200°C, est connue. Cette stabilité est fortement dépendante de la composition de l'apatite (**Bailliez, 2003**).

1.2.2 Stabilité chimique

La plupart des apatites naturelles sont des composés sédimentaires et sont donc relativement peu solubles (**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 (**Monteil-Rivera et Fedoroff, 2002**).

1.2.3 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 m²/g, mais pour les apatites synthétiques elle est de l'ordre de 70 m²/g et dépend de la méthode de synthèse utilisée. (**Fernane , Hadioui 2007 ,2008**).

1.2.4 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 .(**Monteil-Rivera et Fedoroff 2002**).

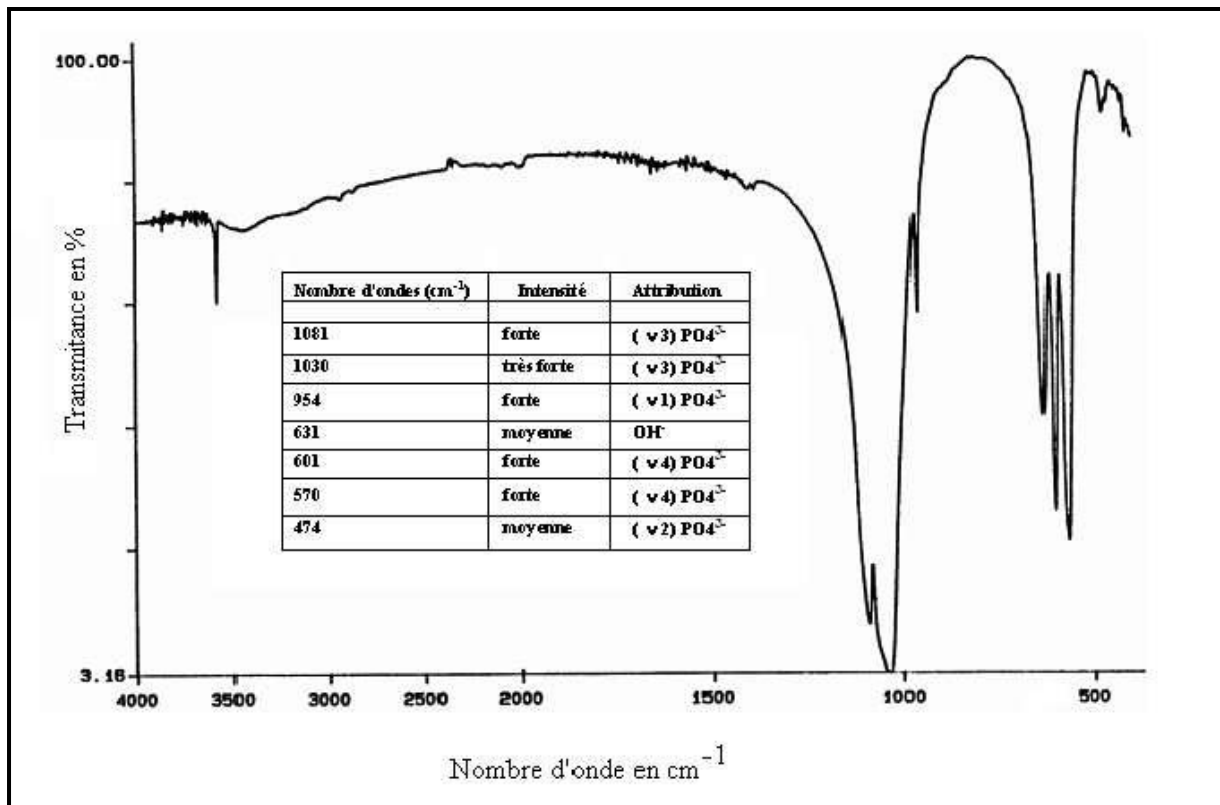


Figure 2: Spectre, positions et intensités des bandes IR de l'HAP

(Fowler B. O 1975.)

1.3 Applications de l'hydroxyapatite

En raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité l'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine médical et dentaire (Sylvain Deville 2006), L'hydroxyapatite synthétique est également utilisée couramment comme phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D3 et ses composés dérivés et les protéines dont l'adsorption sur le HA met en jeu des interactions entre, d'un côté, les résidus carboxyliques et les résidus basiques à la surface des protéines avec, de l'autre côté, respectivement les ions Ca^{+2} et les ions PO_4^{-3} de l'hydroxyapatite (Ewald Schroder, Schlatterer, et al 2003, 2004). Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'hydroxyapatite joue aussi un rôle important comme support catalytique en synthèse organique (Rachid Tahir, Abdellatif Smahi 2006) ou en catalyse asymétrique pour l'obtention de composés énantiomères purs. Elle est également utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres. Doat et al, ont synthétisé en milieu eau-éthanol à 37°C des nanoparticules de Phosphate de calcium dont des ions Ca^{+2} sont partiellement substitués par des ions Eu^{+3} (2-3%) qui confèrent à la bioapatite ainsi préparée

un caractère luminescent et par conséquent, permettent une large application biologique (**Doat, Pelle et al 2004**). Les apatites sont aussi utilisées comme additifs potentiels pour le traitement des sols Pollués et comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières Construites pour le confinement des déchets radioactifs (**Fanny Monteil-Rivera et al 2000**).

En se basant sur la théorie de la synthèse d'une hydroxyapatite au laboratoire nous avons choisie de valoriser dans notre étude une espèce marine chargé de minéraux qui est le CaCO_3 . Cette espèce est l'oursin le *Paracentritus lividus*

Chapitre III

Les Oursins

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 bio essais) 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 bios essais 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 individuelles.

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 bioaccumulateur ou indicateur quantitatif (**Philips et Rainbow, 1994**) ou biogéochimiques (**Augier, 1987**), l'espèce animale utilisée doit avoir, les qualités suivantes :

- L'organisme doit concentrer le contaminant, sans effet létal ;
- 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. (**Augier, 1987**)

2 Généralités sur l'espèce *Paracentrotus lividus*

2.1 Les échinodermes

Sont des animaux marins benthiques fascinants tant par leur diversité que par leur stratégie de survie (reproduction, alimentation, prédation). Ils forment un groupe très ancien dont les premières traces fossiles remontent à la période cambrienne (700 millions d'années). Ils dérivent des formes à symétrie bilatérale, les hétérostèles, et les formes seules les plus anciennes sont sessiles. Au total 23 classes et 13 000 espèces ont été identifiées (5 classes et 7000 espèces existent annuellement). L'embranchement comprend les astérides (étoiles de mer), les ophiuridés (ophiures), les holothuries (concombres de mer) crinoïdes (plumes de mer), et les échinides (oursins). Les échinodermes possèdent un certain nombre de caractéristiques uniques dans le monde animal dont les principales sont la symétrie radiale et le système aquifère. La forme adulte est organisée autour d'une symétrie pentaradiée. C'est leur forme embryonnaire bilatérale qui les range au côté des chordés dans le groupe des deutérostomiens. Ils ont un rôle important dans leur écosystème, comme les oursins herbivores ont un rôle écologique clé dans la distribution et l'abondance des macrophytes benthiques (**Kouadri, 2013**).



Figure 3: *Paracentrotus lividus* (original 2019).

2.2 Systématique de *Paracentrotus lividus*

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

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

2.3 Distribution géographique

La distribution du *Paracentrotus lividus* englobe toute la Méditerranée et également l'Atlantique, les canaries et l'Ecosse, (**Regis, 1978, Tortonese et Vadon, 1987**).

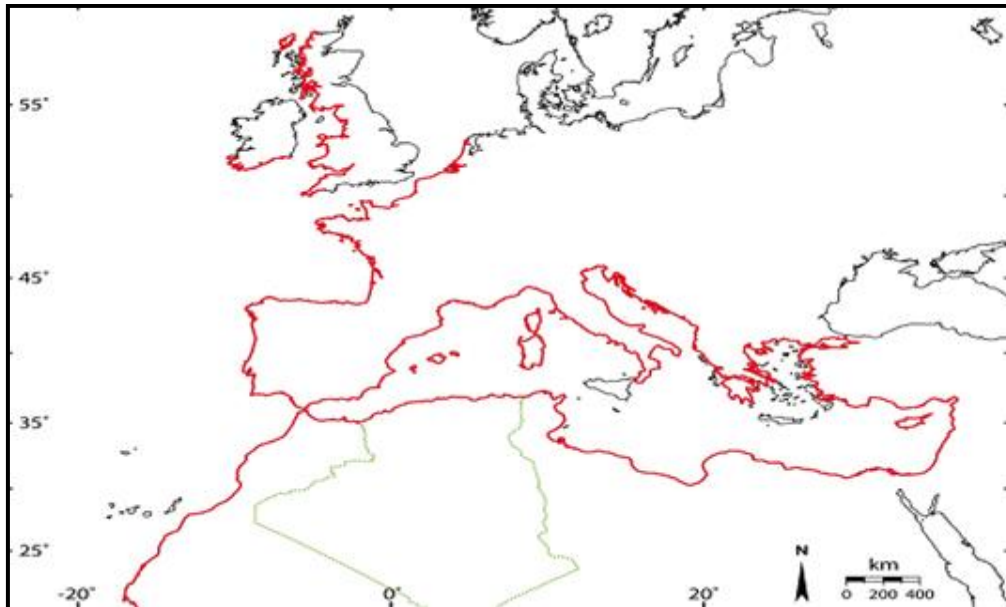


Figure 4: Distribution géographique (en rouge) de l'oursin *Paracentrotus lividus* (SOUALILI, 2008).

2.4 Caractères morphologiques

2.4.1 Morphologie externe

Les Echinides sont une des 5 classes du phylum des Echinodermes, (métazoaires coelomates), phylum d'Invertébrés exclusivement marins, *Paracentrotus lividus* est un échinidé benthique qui possède une symétrie, pentamère, un corps à forme sphérique plus ou moins aplatie à ses deux pôles (**Fischer et al, 1987**).le pole inférieur (oral) dirigé vers le substrat comprend la bouche qui est entourée d'une membrane, le péristome, tandis que le pole supérieur (aboral) comprend l'anus entouré d'une membrane, le périprocte formé de 10 plaques intradermiques calcifiées ,étroitement juxtaposées(**GUETTAF, , 1992**),5 régions ambulacraires qui alternent avec 5 régions interambulacraires, chacune de ces régions est formée d'une double rangée squelettique.

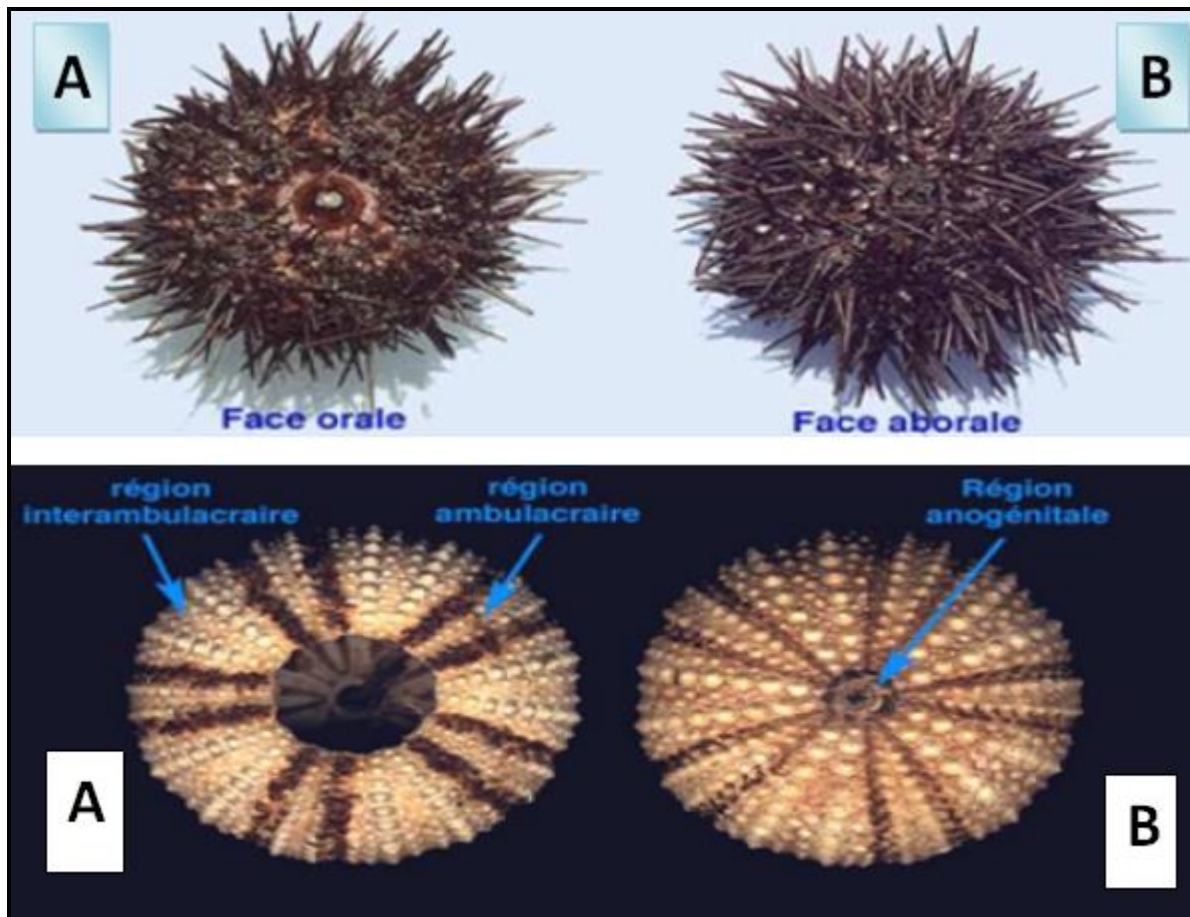


Figure 5: Photos montrant la morphologie externe de l'oursin *Paracentrotus lividus*

A Face aborale et **B** Face orale. (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 Ca Co_3 et des fibres de collagène qui relie les différentes plaques entre elles.

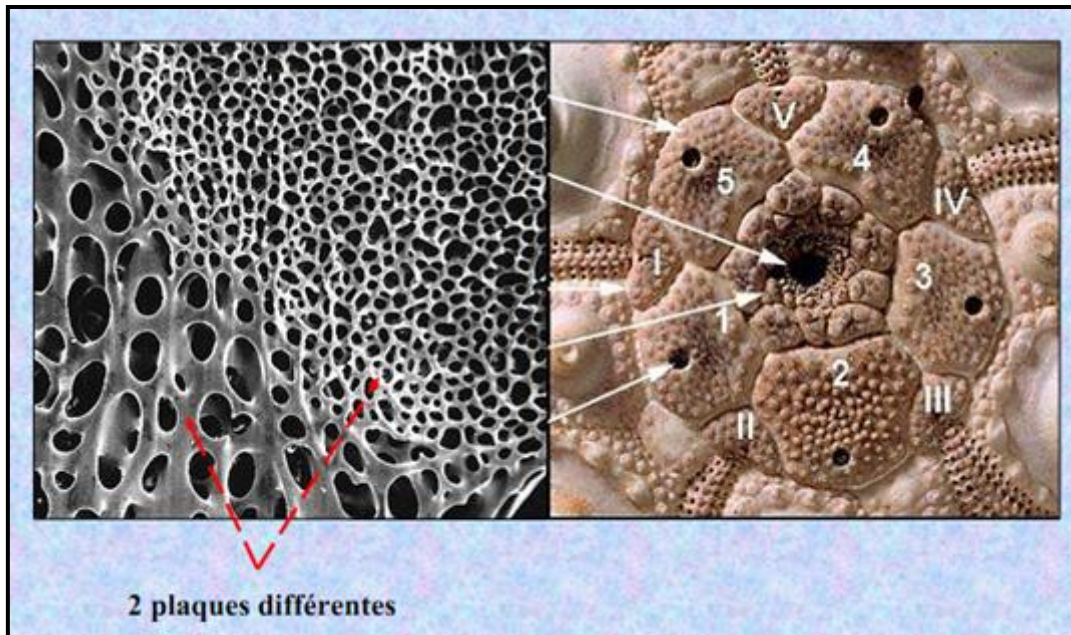


Figure 6 : Test d'oursin fort porosité

(H.A. Schwarz, Gesammelte Mathematische Abhandlungen 1890).

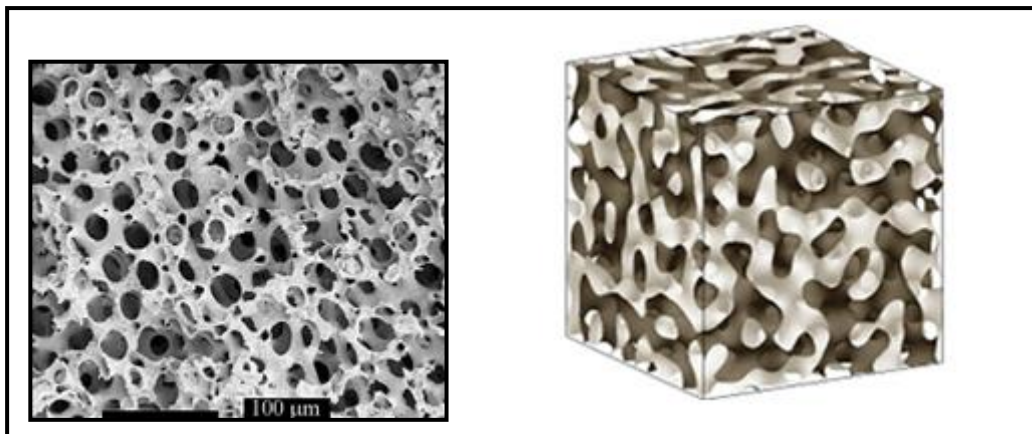


Figure 7: squelettes d'oursins

(Schwarz, Gesammelte Mathematische Abhandlungen 1890).

D'après (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 n°7 et 8.

2.4.2 Les piquants

Sont des appendices calcifiés répartis sur toute la surface du test particulièrement dans les zones inter ambulacraires de la couronne. Ils jouent un rôle dans la protection, la défense et la locomotion (**Regis, 1980**).

Selon leurs tailles, les piquants et les tubercules, sur lesquels ils s'articulent, sont appelés primaires (grands), secondaires (petits), tertiaires ou miliaires (très petits) le piquant comprend, du sommet vers la base, une hampe (formant la majeure partie du piquant), un bourrelet strié, et une base dont la partie inférieure est déprimée (**De Ridder, 1986**).

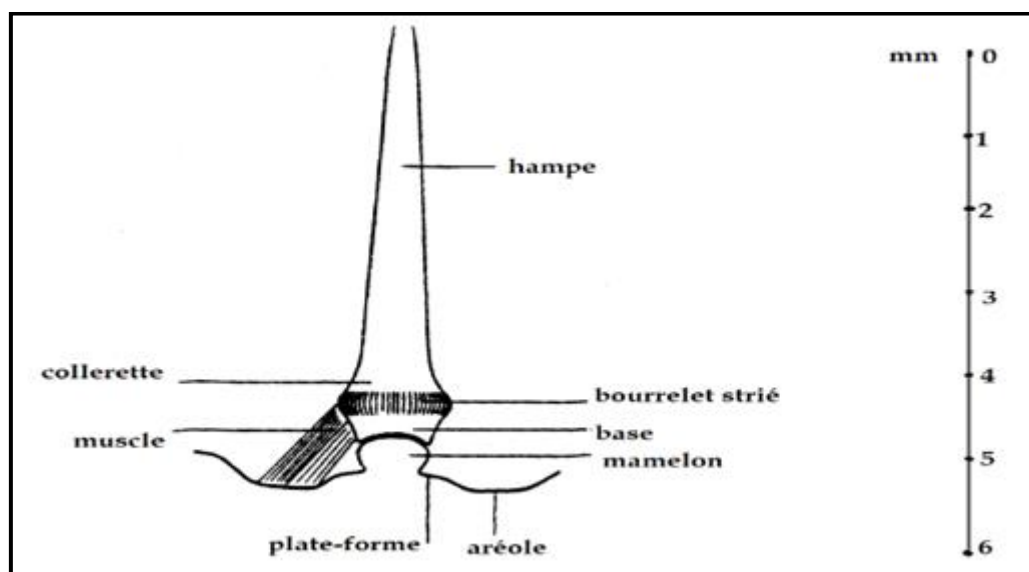


Figure 8: Piquant et son tubercule

(**De Ridder, 1986**).

2.4.3 Les podia

Peuvent se déplacer grâce à des pieds à ventouses ou pieds ambulacraires. Les pieds ambulacraires de la face dorsale sont dépourvus de ventouse. Appelés également pieds ambulacraires qui peuvent s'allonger ou se rétracter, et se terminent généralement par une ventouse.

Leurs fonctions principales sont la locomotion, la respiration, la fixation et retiennent la nourriture.

Les piquants participent avec les podia à la locomotion et à l'ancrage des échinides sur leur substrat. Ils ont également une fonction défensive vis-à-vis des prédateurs (**Strathmann, 1981 ; Lawrence, 1987**).

2.4.4 Les pédicellaires

Sont des petits organes calcifiés fixés sur le test entre les piquants.

On distingue 4 types :

- Pédicellaires tridactyles ou tridentés.
- Pédicellaires ophiocéphales
- Pédicellaires trifoliés.
- Pédicellaires glandulaires.

Ils ont des fonctions multiples : capture des proies, le nettoyage du test, la défense et empêchent les petits organismes de s'y fixer (**Figure 09**) (Hyman, 1955 ; Boue et Chamton, 1978 ; Ghyoot, 1991).

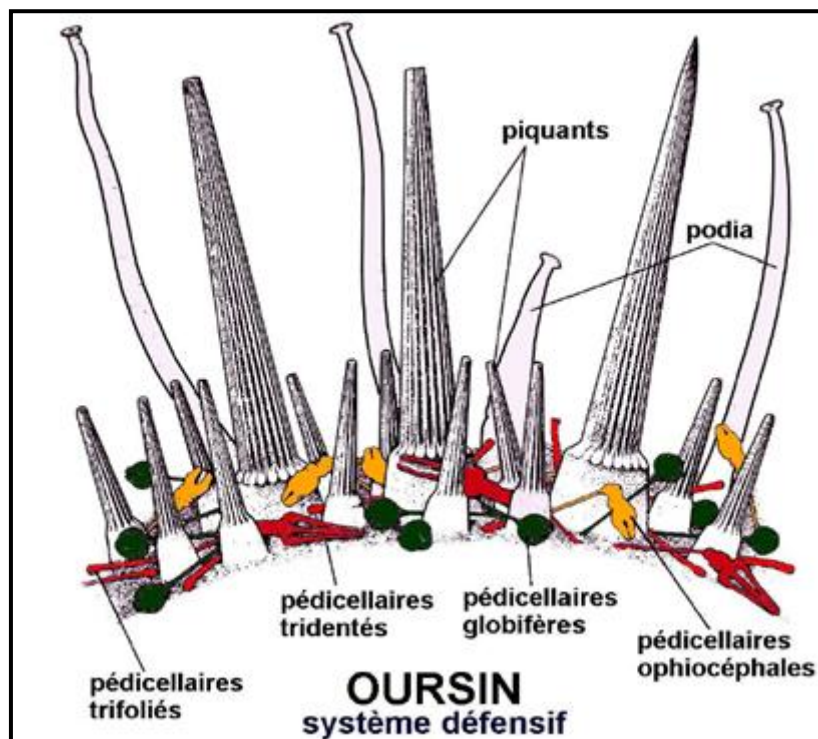


Figure 9: Piquants (primaires et secondaires), podia et pédicellaires (globifères, otridentés et trifoliés) (De Ridder, 1986).

2.5 Biologie et écologie de *Paracentrotus lividus*

2.5.1 Habitat

Paracentrotus lividus se rencontre surtout dans l'étage infralittoral entre 0m et 30m de profondeur (Mortensen, 1927). Il a été signalé jusqu'à - 80 m (Tortonese, 1965, Fenaux 1968 ; Munar et Moreno, 1987) .

Il se trouve surtout dans des habitats de substrat dur (roche ou gravier avec peuplement d'algues photophiles) et dans l'herbier à *Posidonia océania*, par ailleurs, l'oursin a été signalé aussi sur des substrats meubles tels que le sable et les fonds détritiques (Zovodnik, 1987).

L'oursin commun en Méditerranée se trouve sur substrat dur, généralement en groupe, associé à un autre Echinoderme *Arbacia lixula* (Linnaeus, 1958) préférant les peuplements d'algues denses dont il se nourrit et souvent localisé dans les fissures et en dessous des blocs rocheux et les pentes douces (Kempf, 1962).

Dans les zones intertidales, *Paracentrotus lividus* vit souvent dans des cavités qu'il creuse lui-même dans les roches à l'aide de ses piquants et ses dents (Verlaque et Nedelec , 1983) il se tient généralement entre les rhizomes de l'herbier à *Posidonia océanica* (Kempf, 1962 ; Semroud , 1993 ; Guettaf , 1997) et monte sur les feuilles la nuit (Kempf, 1962) et parfois le jour (Azzolina, 1988). L'intensité de l'hydrodynamisme et l'action des surfaces sont des facteurs qui conditionnent la distribution de *Paracentrotus lividus* sur le substrat (Soualili, 2008).

2.5.2 Intérêt économique des oursins

La consommation et la pêche des oursins sont très anciennes (Allain, 1972; Nichols, 1981; Conand et Sloan, 1989). Ainsi, selon (Allain, 1972), "les oursins sont régulièrement présents dans les tas de débris de cuisine, depuis le début du Néolithique (5000 - 2500 avant J .C.)", de même qu'à l'âge du fer (1000 avant J.C.) (Le Direac'h, 1987).

Les techniques de pêches de l'oursin, ont évolué avec le temps. Ainsi, on est passé de la pêche à pied et en plongée libre (apnée), où la récolte se faisait à la main - surtout chez les plaisanciers - (Scattergood, 1961; Sloan, 1984 et 1986; Le Direac'h, 1987), à une pêche qui utilise un équipement plus adapté. A faible profondeur (moins de cinq mètres), le pêcheur sur son embarcation utilisait une "grappe" (perche terminée par un crochet à deux ou trois dents) ainsi qu'une "lunette Calfat" pour récolter l'oursin (Dieuzeide, 1933; Allain, 1972; Mottet, 1976). A une profondeur plus importante, le pêcheur utilisait des engins traînants tels que "la Radasse" ou le "Faubert", le "Guanguï", le "Caouquillet", le "Fer", le "Rateau", qui sont pour la plupart destructeurs et non sélectifs (Allain, 1972, 1975 ; Le Direac'h, 1987; Le Gall,

1987). Aujourd'hui, la technique la plus utilisée est la plongée en scaphandre autonome ou avec système Narguilé (Mottet, 1976; Nichols, 1979, 1981; Sloan, 1986; Le Direac'h, 1987; San Martin, 1987 et 1995) et la pêche est en général réglementée.

Paracentrotus lividus, a été Exploité en Atlantique Nord-Est, notamment en France et en Irlande, jusqu'à la fin des années soixante dix. La France en est le plus grand consommateur en Europe. C'est également l'espèce exploitée sur tout le pourtour méditerranéen (Le Direac'h et al., 1987; Le Direac'h, 1987) (France, Italie, Espagne, Ex-Yougoslavie, etc). Cette espèce est pêchée en Méditerranée française dans les quartiers maritimes de Port-Vendres, Sète, Martigues, Marseille, Toulon, Nice, Ajaccio et Bastia (Le Direac'h, 1987; Azzolina, 1988). En Atlantique, la surexploitation a entraîné l'épuisement des stocks (Southwards et Southwards, 1975). Fluctuant entre 100 et 500 tonnes/an jusqu'en 1970, la production française a ensuite très nettement diminué en Atlantique puis en Méditerranée où l'oursin serait même en voie de disparition dans certaines zones (Le Direac'h, 1987; Régis, 1987). En 2002, la production française était estimée à 165 tonnes (Rebours, 2005). La consommation étant plus importante que la production, la France a été contrainte dès les années 1970 d'importer de l'oursin frais d'Irlande, d'Espagne et de Norvège ou en conserve du Japon. Par contre, dans d'autres pays méditerranéens l'espèce est peu ou pas exploitée comme en Grèce ou en Afrique du Nord (Le Direac'h, 1987; Guettaf, 1997). En Algérie, l'étude de la pêche dans les eaux côtières au Néolithique et au Moyen-Age a permis de trouver quelques restes de certaines espèces de poissons, et d'oursins. Les quelques indications sur la pêche aux oursins, sont données par (Dieuzeide, 1933), qui parle d'une pêche rémunératrice et très intense de *Paracentrotus lividus* dans la région d'Alger, à l'aide de "lunette Calfat" et d'un crochet à trois dents, sans donner d'indications chiffrées. De même, (Allain, 1972) cite une consommation de *Paracentrotus lividus* et d'*Echinus melo* en Algérie. Cette consommation des oursins en Algérie était sans doute liée à la population d'origine européenne, à l'époque de la colonisation. Actuellement l'Agence Nationale pour le Développement de la Pêche (ANDP) ne dispose d'aucune donnée sur la pêche aux oursins. Leur exploitation apparaît donc aujourd'hui comme très faible, touristique, parfois traditionnelle (pour les gens habitant en bord de mer), mais toujours très locale (Le Direac'h et al, 1987, Guettaf, 1997 et Soualili, 2008). Cependant (Semroud, 1993), signale des densités moyennes de 25 individus /m² dans des herbiers à Posidonies, ce qui indique que cette espèce pourrait être une ressource commerciale non négligeable face à la demande française croissante.

3 Présentation de la zone d'étude

3.1 Présentation de la baie de Mostaganem

La baie de Mostaganem est située dans le golf d'Arzew sur le méridien de Greenwich et 36° Nord. Il s'étend du Cap Ivi (36°37' N-0°13 O) au Cap Carbon (35°54' N- 0° 20W) (Sellem, 1990). Le plateau continental s'élargit jusqu'au (27 à 28 Km au large, à une profondeur de 120 à 130 m) et se rétrécit jusqu'au 8 à 9 Km vers l'est.

3.2 La station d'étude

Le site choisi est la Salamandre localisé à la périphérie de Mostaganem (figure N° 10).



Figure 10: Localisation du site de prélèvements dans la région de mostaganem.

(Source Google Earth, 2019 ; Modifiée).

3.2.1 Le site de Salamandre (extérieur du port)

La Salamandre se situe à (35° 55' 13.78''N ; 0° 03'21.63''E), a une distance de 2.81 Km de l'extérieur de la ville de Mostaganem (figure 13). Le site exposé aux vents dominants nord-ouest, se caractérise par un effet d'hydrodynamique continu par l'action des vagues et des houles. C'est un habitat extrêmement riche et diversifié dominé par des peuplements d'algues photophiles, dont la présence est conditionnée par la pénétration de la lumière. Il est, pour cette raison, très sensible à la turbidité de l'eau.

En vue de sa position géographique dans le golfe d'Arzew, le site s'expose à différentes formes de pollutions, urbaine, agricole et industrielle.



Figure 11: Localisation de la zone d'échantillonnage au niveau du site de Salamandre (extérieur du port).



Figure 12: Point d'échantillonnage à l'extérieur du port de Salamandre.

4 Méthode d'échantillonnage

4.1 Echantillonnage sur terrain

La récolte de notre biomasse marine a été réalisée au niveau de site d'étude Salamandre. Les échantillons seront traités chimiquement et thermiquement pour étudier le phénomène d'adsorption d'un colorant textile qui est le 4GL.

5 Le phénomène d'adsorption

5.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption (à ne pas confondre avec l'absorption) est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et encore si la taille des grains est d'autant plus faible. L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface. (**Fripiat, Chaudisson, Jell, 1971**).

5.2 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. (**Fripiat, Chaudisson, Jell, 1971**).

5.3 Modes d'adsorption

L'adsorption ne se limite pas sur les surfaces solides, mais elle peut se produire aussi sur les surfaces des liquides. Ce phénomène joue un rôle très important dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes...). La surface d'un liquide est homogène par nature, mais sa forme est facilement modifiable. La résistance qu'elle oppose est une mesure de tension superficielle du liquide. La présence d'un film adsorbé provoque une modification de cette tension superficielle. Plusieurs facteurs sont pris en compte dans le phénomène d'adsorption telle la nature du milieu environnant, le type d'adsorbant, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbat ainsi que la température. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption physique et chimique. (**Fripiat, Chaudisson, Jell, 1971**).

5.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles (de l'ordre de 20 kJ/mole du type forces de Van der Waals et électrostatiques). Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante. Elle se produit aussi à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température. (**Fripiat, Chaudisson, Jell, 1971**).

5.3.2 Adsorption chimique

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes (plus de 100 kJ/mole). On parle alors d'absorption chimique ou chimisorption qui s'accompagne d'une Profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono moléculaire (**Fripiat, Chaudisson, Jell, 1971**).

6 Modèles d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite

6.1 Modèle de Freundlich

Qui relie la pseudo-concentration de la surface du solide à la concentration dans la phase poreuse fluide (**Freundlich 1926**). Ce modèle est facilement applicable ; il permet de calculer de façon satisfaisante la capacité d'adsorption des corps poreux (**Umpleby, Baxter et al 2001**).

6.2 Modèle de Langmuir

Il s'applique de façon simple et satisfaisante dans de nombreuses situations expérimentales (**Langmuir, 1918**). Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses lesquelles sont

- Tous les sites d'adsorption sont identiques, c'est-à-dire que les sites ont la même activité,
- Il n'y a pas d'interactions entre deux molécules adsorbées sur deux sites voisins,
- L'adsorption progressive des molécules ne modifie pas les interactions adsorbat – adsorbant mises en jeu dans les fixations ultérieures,
- L'adsorption se fait en monocouche seulement.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que sa capacité d'adsorption (**Avom, Mbadcam et al 2001**).

6.3 Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) (**Brunauer, Emmet, Teller 1938**)

Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes

- La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous.

- La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.
- A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

Chapitre IV

*Expérimentation, Résultats et
discussions*

Introduction

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de valoriser les tests et les épines d'oursin connue sous le nom *Paracentrotus lividus* vue leur disponibilité et surtout pour leur qualité en tant que bioindicateur.

Dans cette étude nous avons testé la capacité d'adsorption d'un matériau synthétisé à partir de test et épine d'oursin, pour cela nous avons procédé comme suit :

- séparation des épines et des tests d'oursin ;
- laver ces derniers 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 et enfin
- broyer dans un broyeur. Les matériaux préparés sont utilisés autant qu'adsorbant puisque nous avons synthétisé des hydroxyapatites qui ont une capacité d'adsorption plus importante par rapport au matériau à l'état naturel.

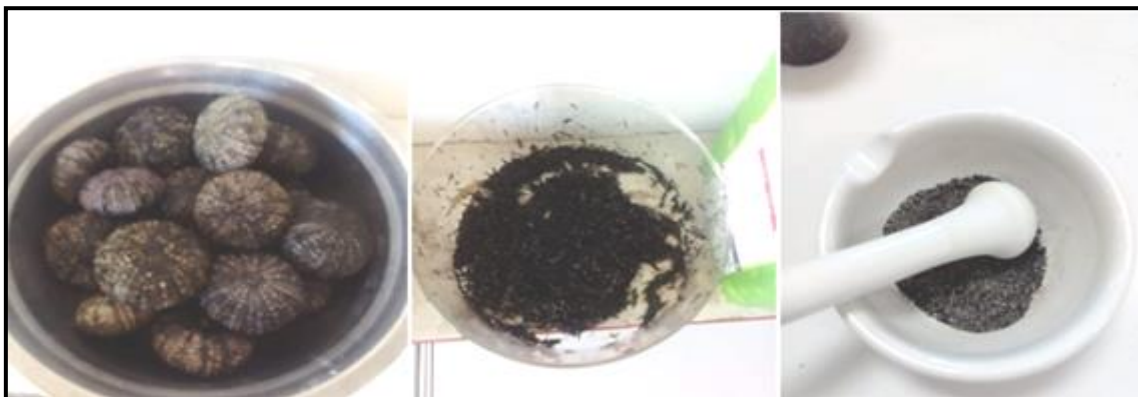


Figure 13: Traitement d'échantillons au niveau de laboratoire.

1 Préparation de l'adsorbant :

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 jusqu'à pH neutre puis introduit dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 60°C, enfin broyer et tamiser en utilisant un tamis de diamètre égale à 0,071 mm.



Figure 14: Traitement chimique à base de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

1.2 Activation thermique :

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

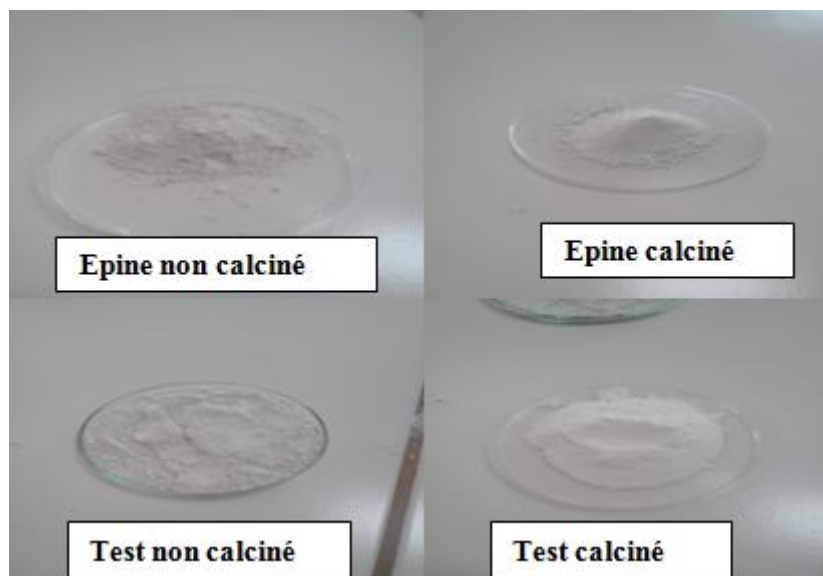


Figure 15: les poudres obtenus après traitement et après calcination .

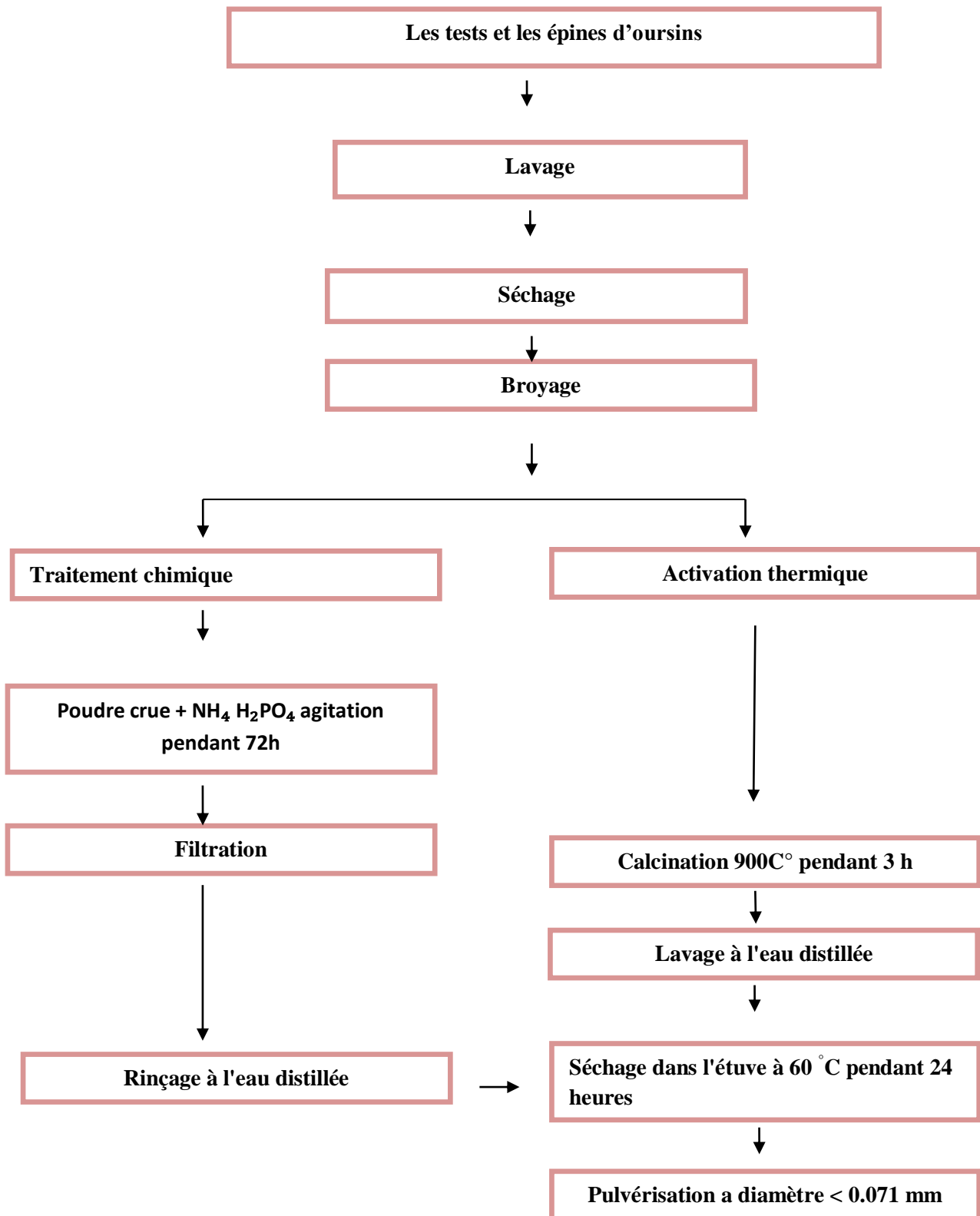


Figure 16: Schéma du protocole de préparation d'adsorbant avec du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

2 Analyse FTIR :

2.1 La spectrométrie infrarouge :

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

2.2 Protocole expérimental :

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



Figure 17: Les appareils utilisés pour la réalisation des pastilles.

2.3 Discussion de l' IFR des matériaux synthétisés

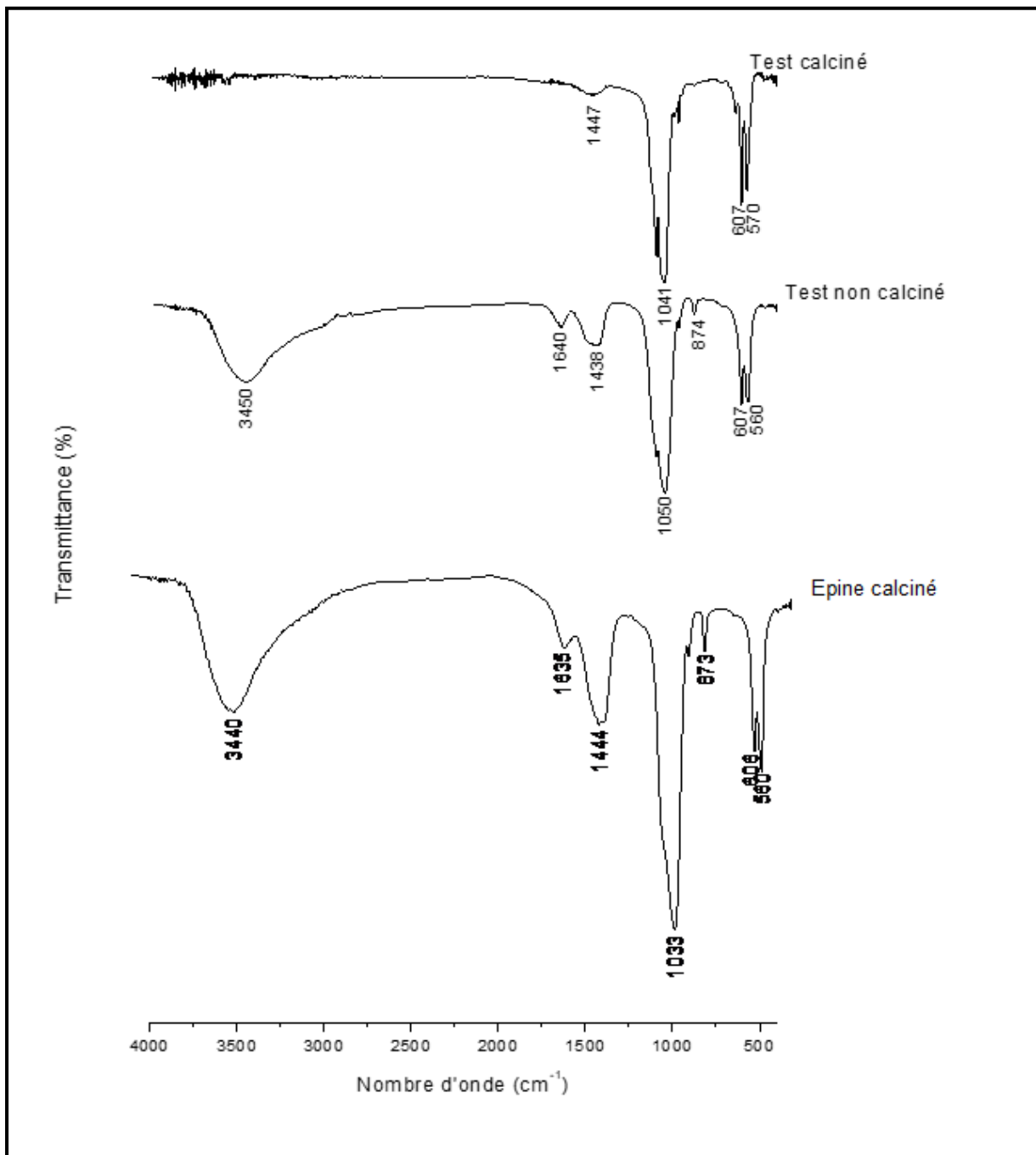


Figure 18: Spectre à infra rouge d' adsorbant issu des tests traités non calcinés, tests et épines traités calciné d'oursin analysé.

Le spectre IR obtenu confirme la présence de l'hydroxyapatite contenant les bandes P-O et O-H des groupements phosphates et hydroxyles constitutifs de l'hydroxyapatite. Dans notre spectre nous observons une bande à 1033 cm^{-1} correspondant au mode vibrationnel ν_3 des ions PO_4^{-3} tétrahydrice et une bande vers 560 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation symétrique ν_4 de la liaison P-O des ions PO_4^{-3} . En outre, nous observons une

large bande entre 3200-3400 cm^{-1} et une autre de moyenne à faible intensité vers 1638 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles des ions OH^- de la molécule d'eau. Par ailleurs, la bande d'absorption caractéristique aux fréquences de vibration des ions OH^- du réseau apatitique est située à 601 cm^{-1} (Borşa. Ramona-Nicoleta, 2008), (zaidi.Smail, bouboub.sofiane, 2009), (I.Bogdanoviciene, A.Beganskiene,K.Tõnsuaadu 2006).

Ce pendant le spectre IR obtenu montre de s bandes à 1417 cm^{-1} et à 870 cm^{-1} qui correspondent aux modes vibrationnels ν_3 et ν_2 respectivement des carbonate indiquant que l'HAP est B-carbonatée (Lafon, 2004).

3 Préparation des solutions :

3.1 Jaune de Supranol (4GL) :

Le colorants cible dans cette étude est le Jaune de Supranol 4 GL, il est utilisé par l'industrie des textile de Tlemcen située à l'ouest de l'Algérie comme il est fourni par la société CIBA. Le Jaune de Supranol est un colorant acide, soluble dans l'eau, destiné à la teinture des fibres protéiques et de polyamide. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques selon leur structure chimique ces colorants appartiennent aux colorants azoïques diazoïques anthraquinoniques.

La solution mère de 4GL a été préparée en solubilisant une quantité déterminée de polluant dans l'eau distillée de façon à obtenir une concentration égale à 1000 mg/L de 4GL. Les autres concentrations étant obtenues par des dilutions successives.

3.2 Dosage par spectrophotométrie :

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de d'intensité lumineuse absorbé par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ces principaux avantages sont les suivants:

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.

- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

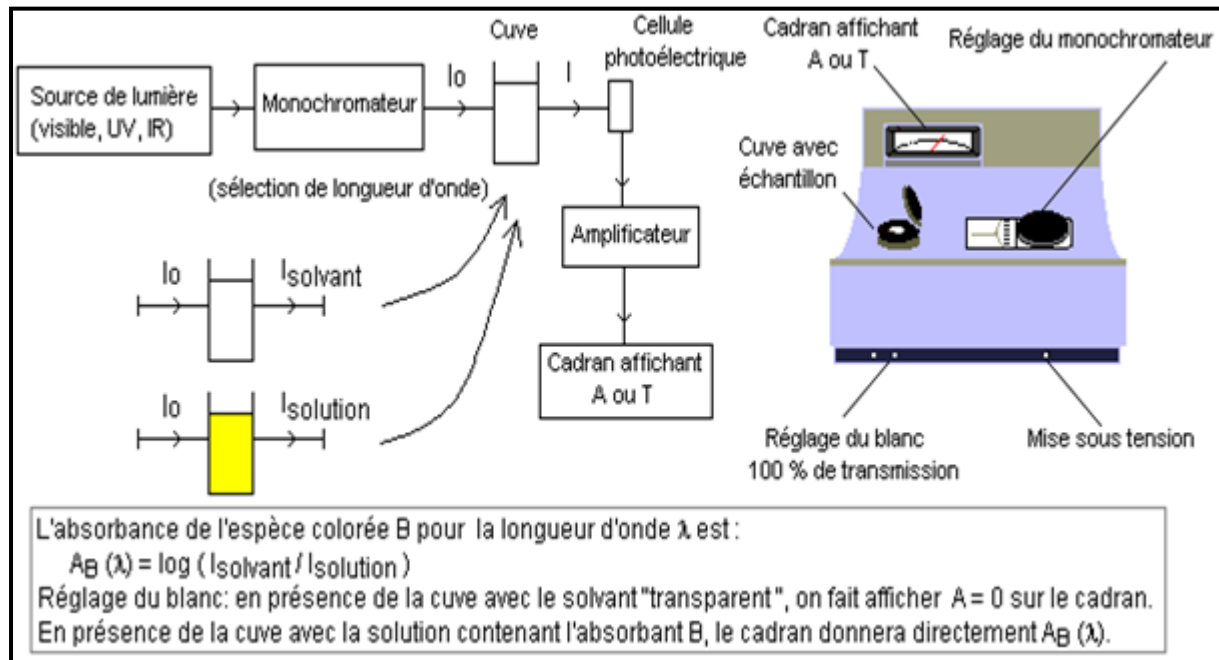


Figure 19: Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

Dans notre étude, nous proposons une nouvelle source de matériau à base test et épine d'oursin. Les matériaux ainsi obtenus, sont exploités dans les polluants organiques au niveau de laboratoire.

3.3 Adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base test et épine d'oursin :

3.3.1 Etablissement des courbes d'étalonnage :

Avant d'établir les courbes d'étalonnage du Jaune de Supranol par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption qui sont 405 nm pour le Jaune de Supranol.

a) Préparation de la solution mère I (SMI) :

Une solution mère (SMI) a été préparée en pesant 1g du Jaune de Supranol mis dans une fiole de 1000 ml et complété avec de l'eau distillée, la concentration correspondante est de 1000 mg/L.

b) Préparation des solutions filles

A partir de la solution (SMI), des étalons avec des concentrations allant de 10 à 60

mg/L. Ils ont été préparés. Chaque solution a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 405nm, qui a été déterminée par balayage.



Figure 20: Préparation des solutions mère et filles du 4GL.

Nous établissons ainsi, par exemple, la droite de la courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol. Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau 1 et représentés graphiquement sur la figure N°21.

3.3.2 Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol :

Tableau 1: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol ($\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$).

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7
C_0 (mg/L)	0	10	20	30	40	50	60
Absorbance	0.00	0,142	0,294	0,457	0,637	0,785	0,967

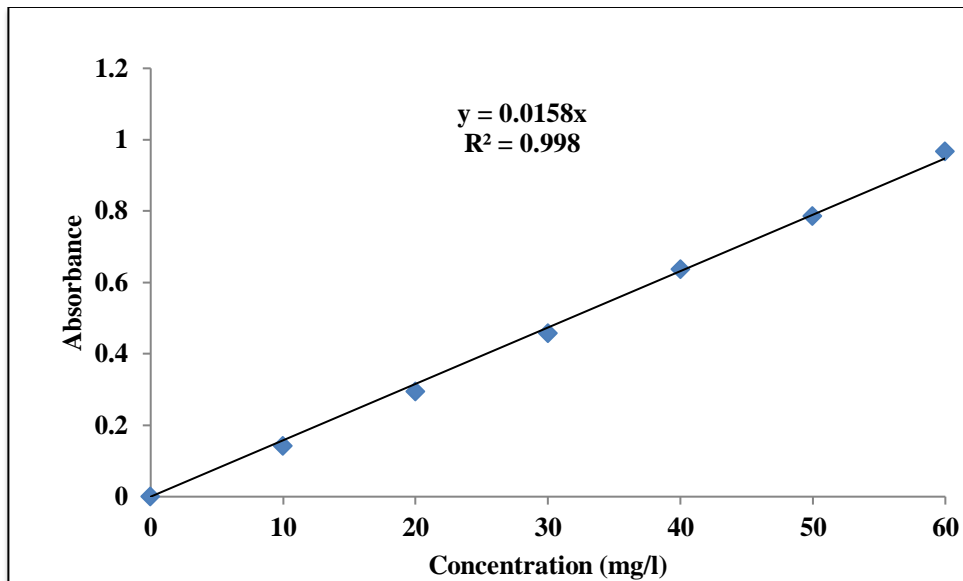


Figure 21: Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0.99 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation $A = 0.015C$ pour déterminer la concentration en Jaune de Supranol d'une solution donnée.

4 L'étude de l'adsorption du Jaune de Supranol dans la solution simple :

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption du Jaune de Supranol dans la solution simple, pour cela il faut étudier l'effet de quelques paramètres tels que le temps, la dose, le pH et la température sur l'adsorption du 4GL par notre matériau synthétisé.

4.1 . Application du matériau traité avec du $NH_4H_2PO_4$ (non calciné) pour l'adsorption du 4GL :

4.1.1 Effet de temps :

- **Mode opératoire :**

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre nécessaire à l'adsorption de 4GL sur le matériau traité et non calciné (test et épines), des volumes de 25 ml prélevés de la solution du Jaune de Supranol de concentrations choisies arbitrairement qui ont été mis en contact avec une dose 0,1g déterminée d'adsorbants utilisé (matériau traité) et laissé sous agitation pendant des temps différents allant de 30 minutes jusqu'à 360 minutes, à température ambiante. On a étudié deux concentrations qui sont de (100mg/L et 150mg/L). La centrifugation a été effectuée à 4000 tr/min pendant 30 minutes dans une centrifugeuse

(Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

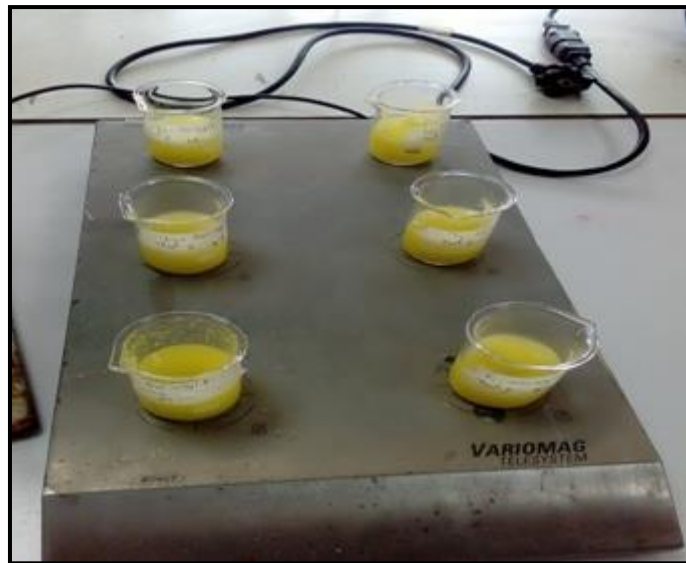


Figure 22: Effet du temps de contact sur l'adsorption du 4GL.

L'influence du temps de contact sur le taux d'élimination de 4GL est illustrée sur les tableaux suivants :

Tableau 2 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par test d'oursin traité ($C=100\text{mg/L}$) :

Temps (mn)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
30	0,025	1,66	24,58	98,33
60	0,02	1,33	24,66	98,66
120	0,014	0,93	24,76	99,06
180	0,014	0,93	24,76	99,06
240	0,02	1,33	24,66	98,66

Tableau 3 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par test d'oursin traité sans calcination (C=150mg/L)

Temps (mn)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
30	0,182	12,13	34,46	91,91
60	0,021	1,4	37,15	99,06
120	0,021	1,4	37,15	99,06
180	0,023	1,53	37,11	98,97
240	0,027	1,8	37,05	98,8

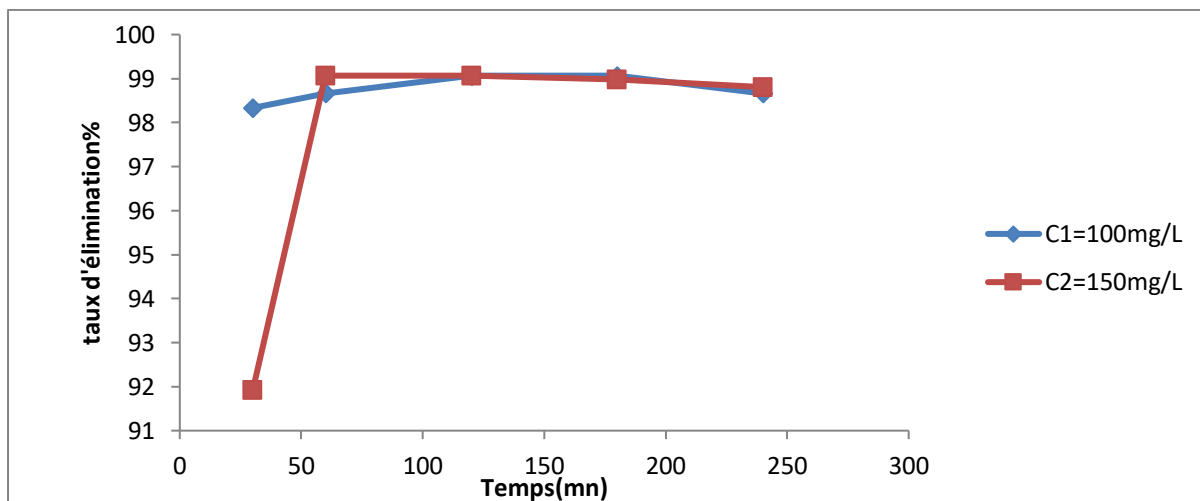


Figure 23: Représentation graphique du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base test d'oursin traité non calciné.

De ces résultats obtenus nous pouvons conclure que pour l'adsorption du colorant 4GL le temps nécessaire est de 2 heures. Le taux d'adsorption le plus important se situe au environ de deux heures. Désormais le temps d'équilibre pour l'adsorption du 4GL est fixé à 2 heures.

4.1.2 Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Jaune de Supranol :

- **Mode opératoire :**

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons introduit dans une série de béchers 25 mL de la solution de Jaune de Supranol de concentrations (100mg/L et 150mg/L) et différentes masses de test d'oursin : 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4 gramme successivement. L'ensemble est agité pendant deux heures puis centrifugé et analysé.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 4 et 5 et représentés graphiquement sur la figure N° 24.

Tableau 4: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test d'oursin traité non calciné (C=100mg/L).

Masse de l'adsorbant(g)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
0,05	0,034	2,266	24,43	97,73
0,1	0,027	1,8	24,55	98,2
0,2	0,011	0,733	24,81	99,26
0,3	0,019	1,26	24,68	98,73
0,4	0,027	1,8	24,55	98,2

Tableau 5 : Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test d'oursin traité non calciné (C=150mg/L)

Masse de l'adsorbant (g)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
0,05	0,469	31,26	29,68	79,15
0,1	0,037	2,46	36,88	98,35
0,2	0,031	2,06	36,98	98,62
0,3	0,044	2,93	36,76	98,04
0,4	0,109	7,26	35,68	95,15

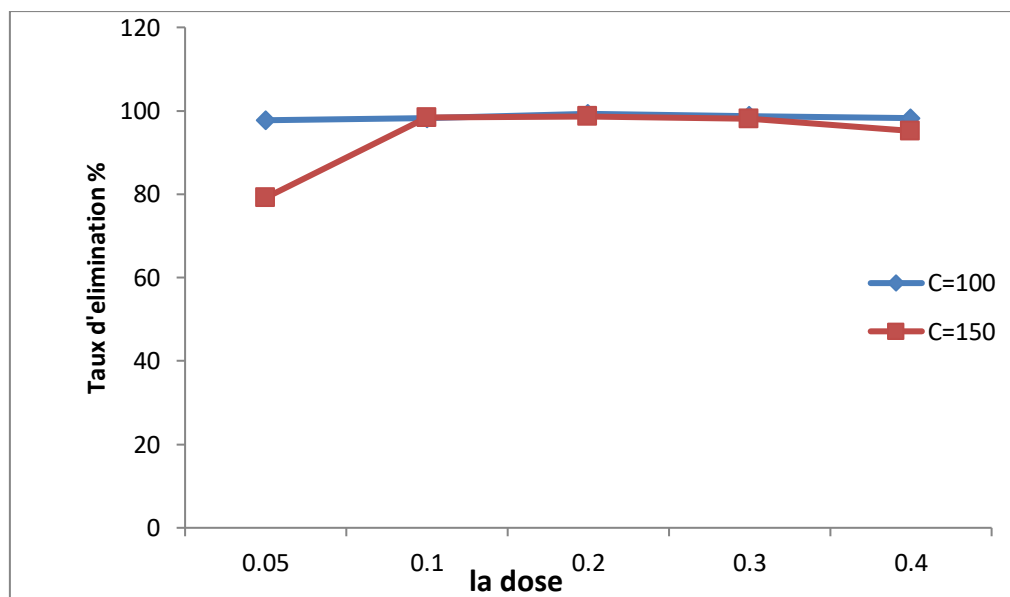


Figure 24: Représentation graphique de l'effet de la dose du l'adsorbant à base test d'oursin traité non calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=100 et 150mg/L).

D'après cette étude, nous remarquons que plus la dose augmente plus le taux d'élimination augmente aussi et de ce fait nous avons fixé la dose à 8g/L. Désormais d'après l'étude de la dose une dose de 8g/L est fixée et ceux d'après les résultats obtenus.

4.1.3 Etude de l'effet de pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol

Le pH signifie le potentiel d'hydrogène. C'est la mesure qui nous permet de déterminer si une solution est acide ou alcaline. Le pH influe sur l'adsorption du fait de la nature de l'adsorbant dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier suivant la valeur du pH.

- **Mode opératoire**

Afin d'étudier l'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption de 4 GL, nous avons introduit dans une série de béchers 25 mL de la solution de Jaune de Supranol de concentrations (450mg/L et 500mg/L). Le pH de la solution initiale varie et se situe entre une gamme qui s'étend à partir de pH 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12, obtenu par l'ajustement dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium (**NaOH**) ou l'acide chlorhydrique (**HCl**) aux quelles on a ajouté une dose de 0,2 g du matériau traité à partir du test et pines d'oursin. Le mélange est agité pendant deux heures à la température ambiante, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Tableau 6 : Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant synthétisé à base de test d'oursin (C=450mg/L).

pH	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'elimination(%)
2	0,12	8	110,5	98,22
4	0,685	45,66	101,08	89,85
6	0,898	59,86	97,53	86,69
6,1	0,67	44,66	101,33	90,07
8	0,404	26,93	105,76	94,01
10	0,501	33,4	104,15	92,57
12	0,558	37,2	103,2	91,73

Tableau 7: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité chimiquement non calciné (C=500mg/L).

pH	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'elimination(%)
2	0,18	12	122	97,6
4	0,225	15	121,25	97
5,96	0,992	66,13	108,46	86,77
6	0,812	54,13	111,46	89,17
8	0,785	52,33	111,91	89,53
10	0,73	48,66	112,83	90,26
12	0,71	47,33	113,16	90,53

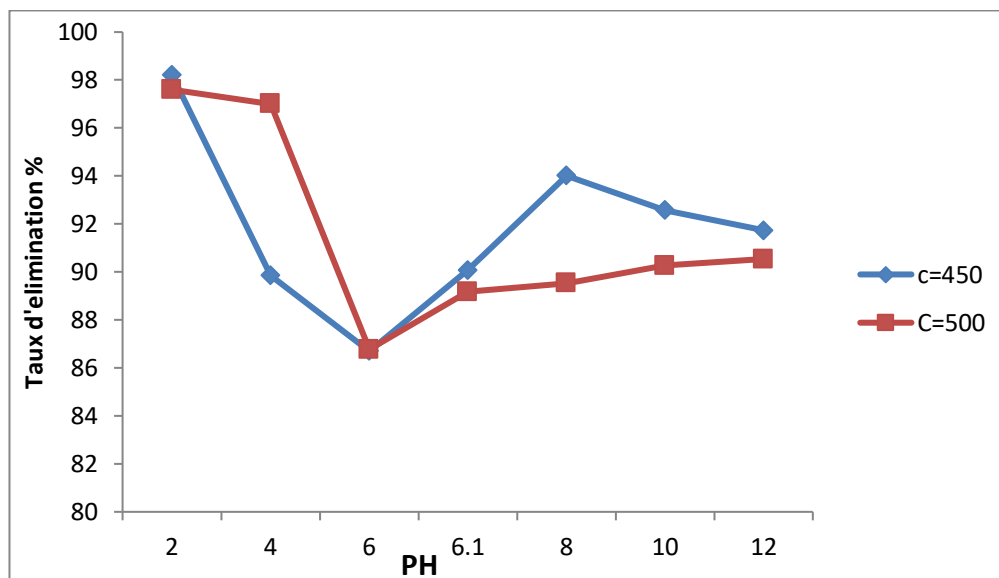


Figure 25: Représentation graphique de l'effet de Ph de l'adorbant à base de test d'oursin traité chimiquement sans calcination, pour l'adsorption du Jaune de Supranol.

Nous constatons d'après les résultats obtenus résumés dans les tableaux précédents que le taux d'élimination le plus important se situe au pH 2, ce qui signifie que l'adsorption du 4GL est importante et significative au pH acide. L'ensemble des travaux qui suivent seront effectués selon un pH acide fixé à 2.

4.1.4 Etude de l'influence de la température sur L'adsorption du Jaune de Supranol :

- **Mode opératoire :**

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du Jaune de supranole par le matériau synthétisé à base de test d'oursin, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue du Jaune de Supranol ajusté au Ph 2 auxquelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant activé donnée, ces derniers 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 de 2 heures puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.



Figure 26 : l'influence de la température sur L'adsorption du Jaune de Supranol.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 8 et 9, et représentés graphiquement sur la figure N°27.

Tableau 8 : Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base test d'oursin traité chimiquement (C=450mg/L).

température c°	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	taux d'élimination(%)
25	0,324	21,6	444,6	95,2
30	0,424	28,26	442,93	93,71
40	0,033	2,2	449,45	99,51

Tableau 9: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base test d'oursin (C=500mg/L).

température c°	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	taux d'élimination(%)
25	0,228	15,2	121,2	96,96
30	0,168	11,2	122,2	97,76
40	0,036	2,4	124,4	99,52

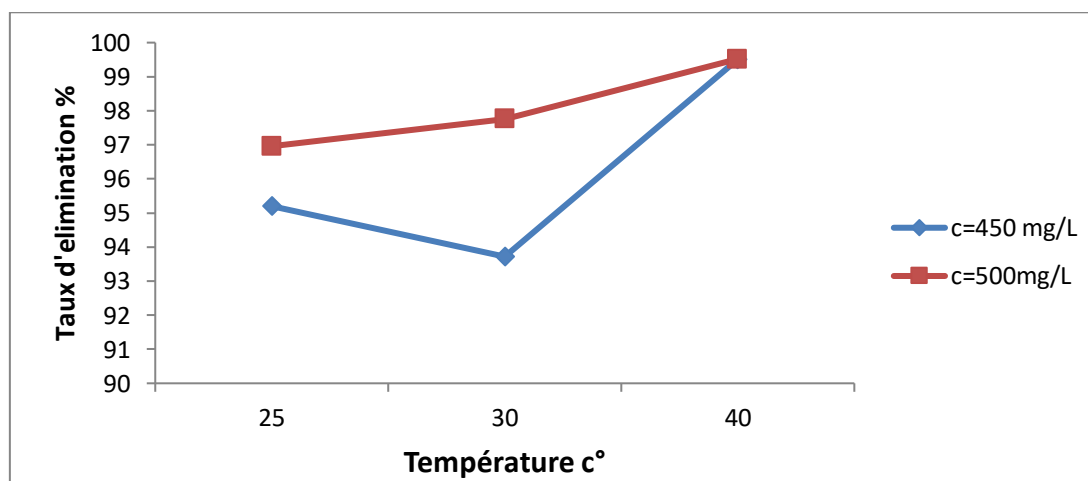


Figure 27: Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base test d'oursin traité chimiquement sans calcination.

Cette étude a permis de constater que la température a un effet sur l'adsorption du Jaune de Supranol, puisque au fur et à mesure qu'on augmente la température, le taux d'élimination et la capacité d'adsorption augmentent comme il est exprimé dans les différents tableaux précédemment cités. De ce fait le suivi de cette expérience est fixé à la température 40°C.

En conclusion l'étude des différents paramètres cités ultérieurement, a permis de déterminer le temps d'équilibre qui se situe aux alentours de deux heures et une dose de l'ordre de 0.2g et d'un pH acide égale à 2 et enfin une température qui est fixée 40°C. Ces résultats seront maintenus pour établir la suite de notre étude.

4.1.5 Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol :

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non (**Nemchi 2012**).

4.1.5.1 Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{1000 m} V$$

Où C_0 : concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

- **Mode opératoire :**

Dans une série de flacons, on introduit successivement 0.2 g de matériau (test d'oursin traité chimiquement) et 25 mL des solutions filles de Jaune Supranol de concentration différentes ajustées au pH 2.

L'ensemble est agité pendant deux heures (temps de contact qui a été déterminé préalablement pour atteindre l'équilibre) puis filtré et analysé comme précédemment.

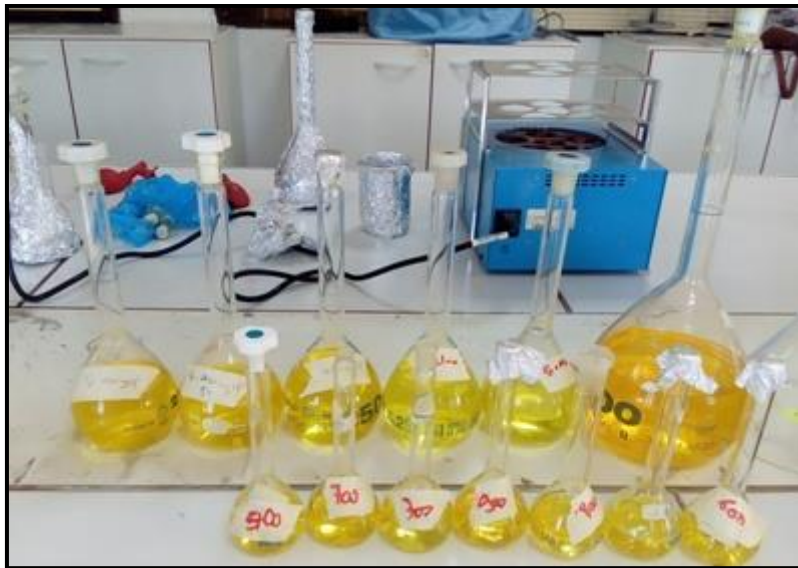


Figure 28: Préparation des concentrations Des l'isothermes.

Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 10 représentés graphiquement sur les figures N°29, 30 et 31.

Tableau 10 : Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement non calciné.

C0 mg/L	Abs	Ceq mg/L	x/m mg/g	Ceq /(x/m)g/L	Log Ceq	Log (x/m)
300	0,067	4,46666667	298,883333	0,014944516	0,6499835 4	2,4755017
400	0,032	2,13333333	399,466667	0,005340454	0,3290587 2	2,60148055
500	0,033	2,2	499,45	0,004404845	0,3424226 8	2,69849202
600	0,098	6,53333333	598,366667	0,010918612	0,8151348	2,77696739

700	0,027	1,8	699,55	0,002573083	0,2552725 1	2,84481876
800	0,189	12,6	796,85	0,015812261	1,1003705 5	2,90137658
900	0,321	21,4	894,65	0,023919969	1,3304137 7	2,95165317
1000	0,33	22	994,5	0,022121669	1,3424226 8	2,99760479
1100	0,244	16,2666667	1095,93333	0,014842752	1,2112985	3,03978414
1200	0,342	22,8	1194,3	0,019090681	1,3579348 5	3,07711343
1300	0,506	33,7333333	1291,56667	0,026118151	1,5280592 6	3,11111683
1400	0,737	49,1333333	1387,71667	0,035405883	1,6913762 3	3,1423008
1500	0,104*10	69,3333333	1482,66667	0,04676259	1,8409420 8	3,17104352
1600	0,959	63,9333333	1584,01667	0,040361528	1,8057273 5	3,19975975
1700	0,72	48	1688	0,028436019	1,6812412 4	3,22737244
1800	0,854	56,9333333	1785,76667	0,031881731	1,7553666 1	3,25182471
1900	0,094*10	62,6666667	1884,33333	0,033256678	1,7970365 9	3,27515773
2000	0,092*10	61,3333333	1984,66667	0,030903594	1,7876965 7	3,29768758

Tableau 11: Suite Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement non calciné.

c0 mg/L	Abs	Ceq mg/L	x/m mg/g	Ceq /(x/m)g/L	Log Ceq	Log (x/m)	Ceq/C0	Ceq/(C0- Ceq)*(x/m)
300	0,067	4,46	298,88	0,014	0,64	2,47	0,014	4,51
600	0,098	6,53	598,36	0,010	0,81	2,77	0,010	6,58
800	0,189	12,6	796,85	0,015	1,10	2,90	0,015	12,75
1100	0,244	16,26	1095,93	0,014	1,21	3,04	0,014	16,45
1200	0,342	22,8	1194,3	0,019	1,35	3,77	0,019	23,13
1300	0,506	33,73	1291,56	0,026	1,52	3,11	0,025	34,40
1400	0,737	49,13	1387,71	0,035	1,69	3,14	0,035	50,47
1800	0,854	56,93	1785,76	0,031	1,75	3,25	0,031	58,32

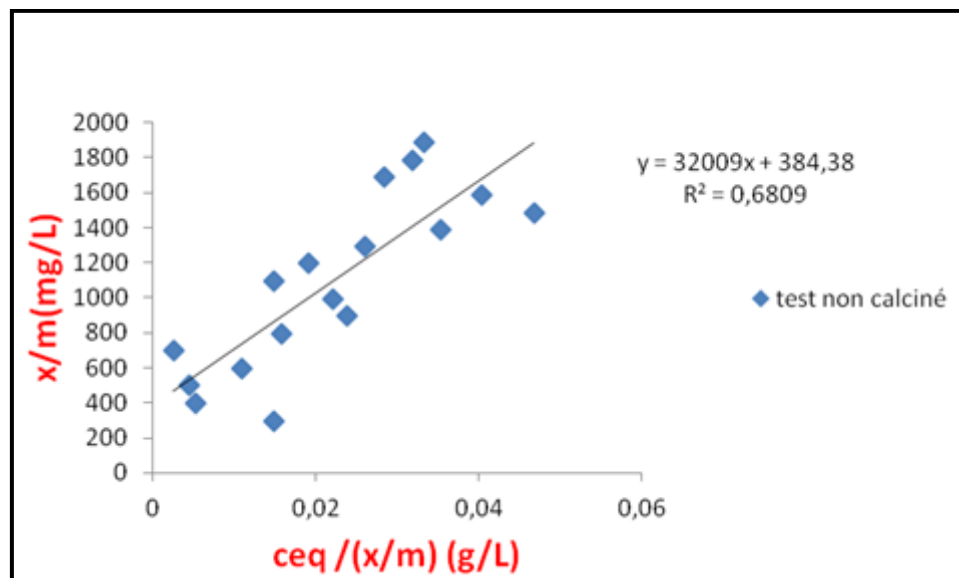


Figure 29: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement non calciné.

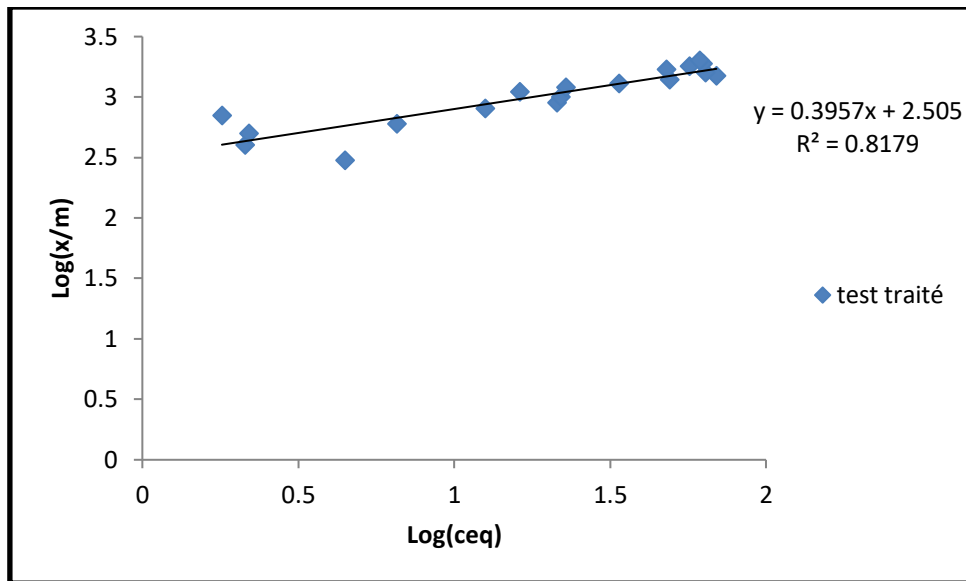


Figure 30: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base test traité chimiquement non calciné.

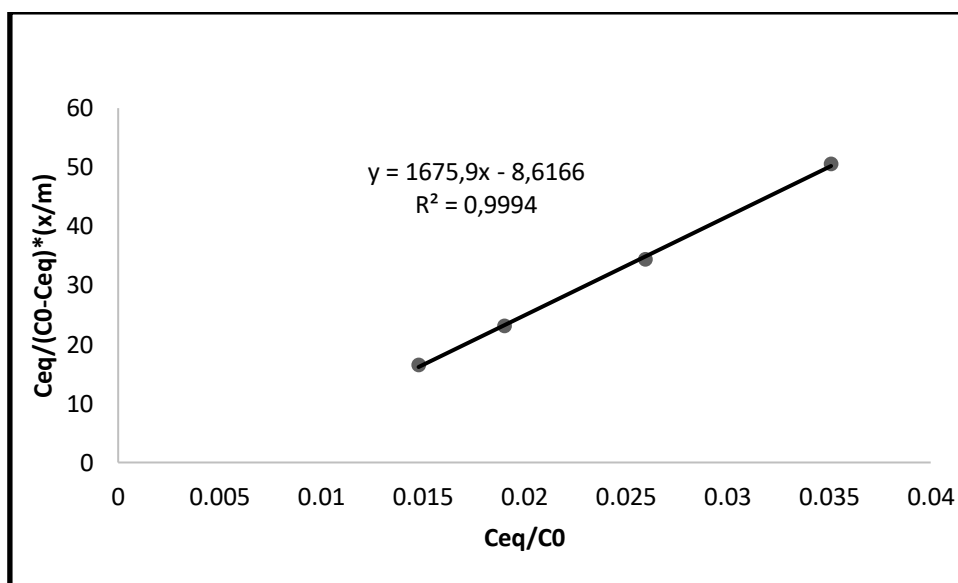


Figure 31: Représentation linéaire du modèle de B.E.T pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement non calciné.

D'après la représentation graphique de l'adsorption du Jaune de Supranol, l'isotherme suit parfaitement le modèle de B.E.T avec un coefficient de corrélation 0.9994, et décrit une adsorption en multicouche alors que l'équation de Langmuir et de Freundlich leurs coefficients est bien inférieure qui sont de l'ordre respectivement de 0.6809 et de 0.8179 et qui ne peuvent être considérés.

4.2 Etude sur épine traité chimiquement et (non calciné) :

4.2.1 Effet de temps :

- **Mode opératoire :**

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre nécessaire à l'adsorption de 4GL sur les épines d'oursin, traités et non calcinés, des volumes de 25 ml prélevés de la solution du Jaune de Supranol de concentrations choisies arbitrairement qui ont été mis en contact avec une dose 0,1g déterminée d'adsorbants utilisé (test d'oursins) et laissé sous agitation pendant des temps différents allant de 30 jusqu'à 360 minutes, à température ambiante. On a étudié deux concentrations qui sont de (100mg/L et 150mg/L). Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions précédentes du test d'oursin.

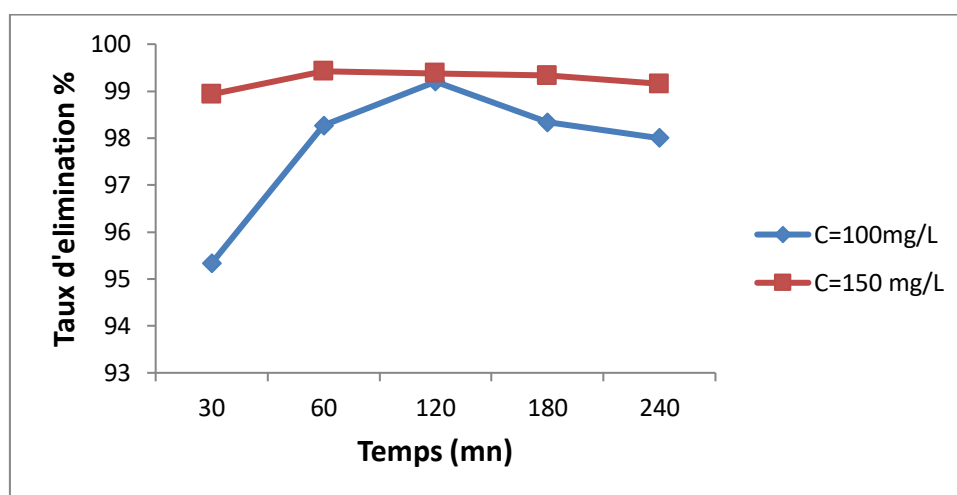
Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 12 et 13 et représentés graphiquement sur la figure N°32.

Tableau 12: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine d'oursin traités chimiquement (C =100mg/L).

Temps (mn)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
30	0,07	4,66	23,83	95,33
60	0,026	1,73	24,56	98,26
120	0,012	0,8	24,8	99,2
180	0,025	1,66	24,58	98,33
240	0,03	2	24,5	98

Tableau 13: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine d'oursin (C =150mg/L).

Temps (mn)	Abs	Ceq (mg/L)	x/m (mg/g)	Taux d'élimination(%)
30	0,024	1,6	37,1	98,93
60	0,013	0,86	37,28	99,42
120	0,014	0,93	37,26	99,37
180	0,015	1	37,25	99,33
240	0,019	1,26	37,18	99,15

**Figure 32: Représentation graphique du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine d'oursin traités chimiquement non calciné.**

De ces résultats obtenus nous pouvons conclure que pour l'adsorption du colorant 4GL le temps nécessaire est de 2 heures puisque le taux d'adsorption le plus important se situe au environ de deux heures. Désormais le temps d'équilibre pour l'adsorption du 4GL est fixé à 2 heures.

4.2.2 Effet de la dose de l'adsorbant pour l'adsorption du Jaune de Supranol :

- **Mode opératoire :**

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons introduit dans une série de béchers 25 mL de la solution de Jaune de Supranol de concentrations (100mg/L et 150mg/L) et différentes masses d'épine d'oursin traités chimiquement : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 gramme successivement. L'ensemble est agité pendant deux heures puis centrifugé et analysé.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 14 et 15 et représentés graphiquement sur la figure N°33.

Tableau 14: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par le biosorbant à base d'épine d'oursin (C=100mg/L).

Masse d'adsorbant (g)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
0,05	0,016	1,06	24,73	98,93
0,1	0,014	0,93	24,76	99,06
0,2	0,018	1,2	24,7	98,8
0,3	0,02	1,33	24,66	98,66
0,4	0,026	1,73	24,56	98,26

Tableau 15: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine d'oursin (C=150mg/L).

Masse d'adsorbant (g)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
0,05	0,104	6,93	35,76	95,37
0,1	0,019	1,26	37,18	99,15

0,2	0,03	2	37	98,66
0,3	0,032	2,13	36,96	98,57
0,4	0,041	2,73	36,81	98,17

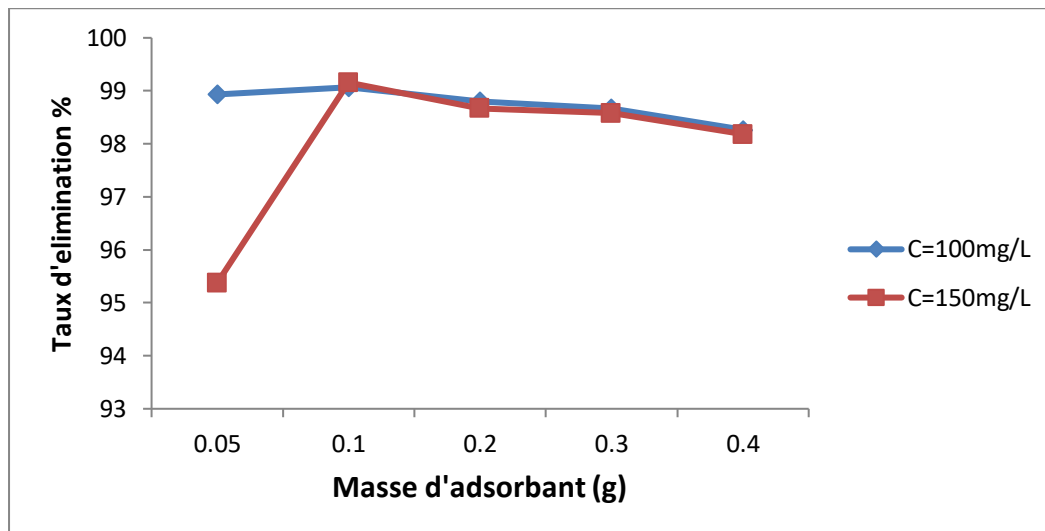


Figure 33: Représentation graphique de l'effet de la dose du l'adsorbant à base d'épine d'oursin traités chimiquement, pour l'adsorption du Jaune de Supranol (C=100 et 150mg/L).

D'après cette étude, nous remarquons que plus la dose augmente plus le taux d'élimination diminue aussi et de ce fait nous avons fixé la dose à 4g/L.

Désormais d'après l'étude de la dose une dose de 4g/L est fixée et ceux d'après les résultats obtenus.

4.2.3 Etude de l'effet de pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol :

- **Mode opératoire :**

Afin d'étudier l'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption de 4 GL, nous avons introduit dans une série de béchers 25 mL de la solution de Jaune de Supranol de concentrations (400mg/L et 450mg/L). Le pH de la solution initiale est de pH variant de 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 et enfin 12 il est obtenu par l'ajustement dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium (**NaOH**) ou l'acide chlorhydrique (**HCl**) aux quelles on a ajouté 0,1g d'épine d'oursin traités chimiquement. L'expérience d'adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions précédentes du test d'oursin traité chimiquement.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 16 et 17 et représentés graphiquement sur la figure N°34.

Tableau 16: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine d'oursin traités chimiquement (C=400mg/L).

PH	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
2	0,135	9	97,75	97,75
4	0,247	16,46	95,88	95,88
6	0,254	16,93	95,76	95,76
7,75	0,256	17,06	95,73	95,73
8	0,349	23,26	94,18	94,18
10	0,391	26,06	93,48	93,48
12	0,49	32,66	91,83	91,83

Tableau 17: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine d'oursin traités chimiquement(C=450mg/L).

PH	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
2	0,508	33,86	104,03	92,47
4	0,55	36,66	103,33	91,85
5,96	0,568	37,86	103,03	91,58
6	0,581	38,73	102,81	91,39
8,8	0,588	39,2	102,7	91,28
10	0,658	43,86	101,53	90,25
12	0,698	46,53	100,86	89,65

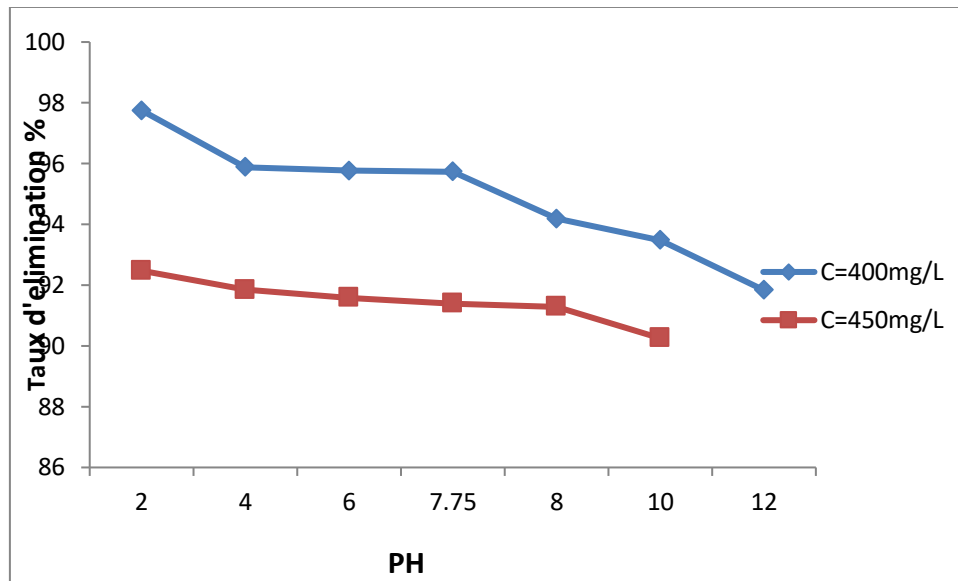


Figure 34: Représentation graphique de l'effet de pH de l'adsorbant à base D'épine d'oursin traités chimiquement, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=400mg/l et C=450mg/L)

Nous constatons d'après les résultats obtenus résumés dans les tableaux précédents que le taux d'élimination le plus important se situe au pH 2, ce qui signifie que l'adsorption du 4GL est importante et significative au pH acide. L'ensemble des travaux qui suivent seront effectués selon un pH acide fixé à 2.

4.2.4 Etude de l'influence de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol :

- **Mode opératoire :**

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du Jaune de supranole par le matériau à base d'épine d'oursin traités chimiquement, l'expérience d'adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions précédentes du test d'oursin traités chimiquement.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 18 et 19 et représentés sur la figure N°35.

Tableau 18: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base d'épine d'oursin (C=400mg/L)

température c°	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
25	0,292	9,46	95,13	95,13
30	0,14	9,33	97,66	97,66
40	0,064	4,26	98,93	98,93

Tableau 19: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base d'épine d'oursin (C=450mg/L).

température c°	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
25	0,379	25,26	106,18	94,38
30	0,271	18,06	107,98	95,98
40	0,045	3	111,75	99,33

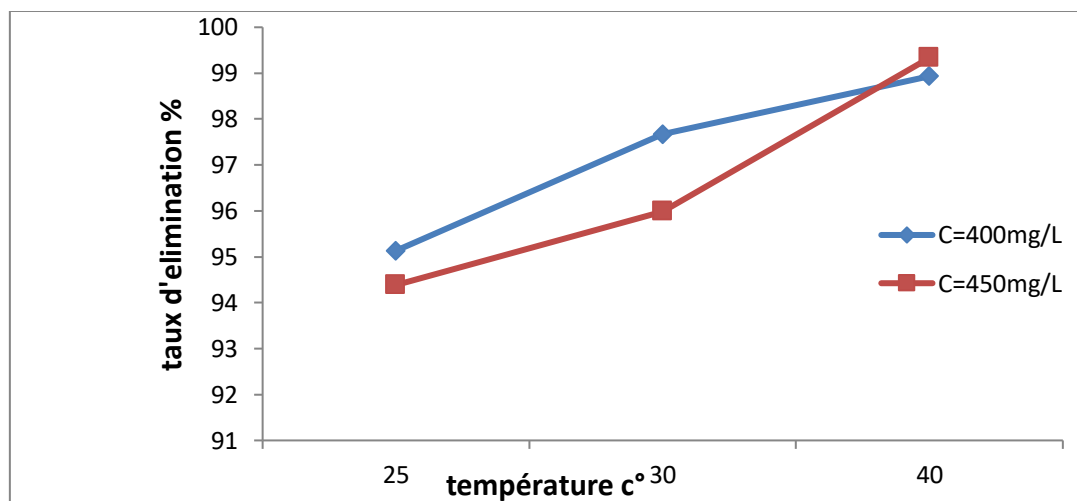


Figure 35: Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épines d'oursins traités chimiquement.

Cette étude a permis de constater que la température a un effet sur l'adsorption du Jaune de Supranol, puisque au fur et à mesure qu'on augmente la température, le taux d'élimination et la capacité d'adsorption augmentent comme il est exprimé dans les différents tableaux précédemment cités. De ce fait le suivi de cette expérience est fixé à la température 40°C.

En conclusion l'étude des différents paramètres cités ultérieurement, a permis de déterminer le temps d'équilibre qui se situe aux alentours de 2 heure et une dose de l'ordre de 4g /L et d'un pH acide égale à 2 et enfin une température qui est fixée 40°C. Ces résultats seront maintenus pour établir la suite de notre étude.

4.2.5 Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol

- **Mode opératoire :**

Dans une série des flacons, on introduit successivement 0.1 g de matériau et 25 mL des solutions filles de Jaune Supranol de concentration différentes.

L'expérience d'adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions précédentes du test d'oursins traités chimiquement.

Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 20 représentés graphiquement sur les figures N° 36, 37 et 38.

Tableau 20: Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et non calciné.

C0 (mg/L)	Abs	Ceq (mg/L)	x/m (mg/g)	Ceq /(x/m) (g/L)	Log Ceq	Log (x/m)	Ceq/CO	Ceq/(C0- Ceq) *x/m
300	0,045	3	299,25	0,010	0,477	2,476	0,01	3,022
400	0,057	3,8	399,05	0,009	0,579	2,601	0,009	3,827
500	0,077	5,13	498,71	0,010	0,710	2,697	0,010	5,173
600	0,069	4,6	598,85	0,007	0,662	2,777	0,007	4,626
700	0,091	6,06	698,48	0,008	0,782	2,844	0,008	6,106
800	0,095	6,33	798,41	0,008	0,801	2,902	0,007	6,371
900	0,082	5,46	898,33	0,006	0,737	2,953	0,006	5,491
1000	0,159	10,6	997,35	0,010	1,025	2,998	0,010	10,68
1500	0,448	29,86	1492,53	0,020	1,475	3,173	0,019	30,32

1700	0,182	121,33	1669,66	0,072	2,083	3,222	0,071	128,32
1800	0,279	186	1753,5	0,106	2,269	3,243	0,103	202,07
1900	0,284	189,33	1852,66	0,102	2,277	3,267	0,099	205,049
2000	0,291	194	1951,5	0,099	2,287	3,290	0,097	209,629

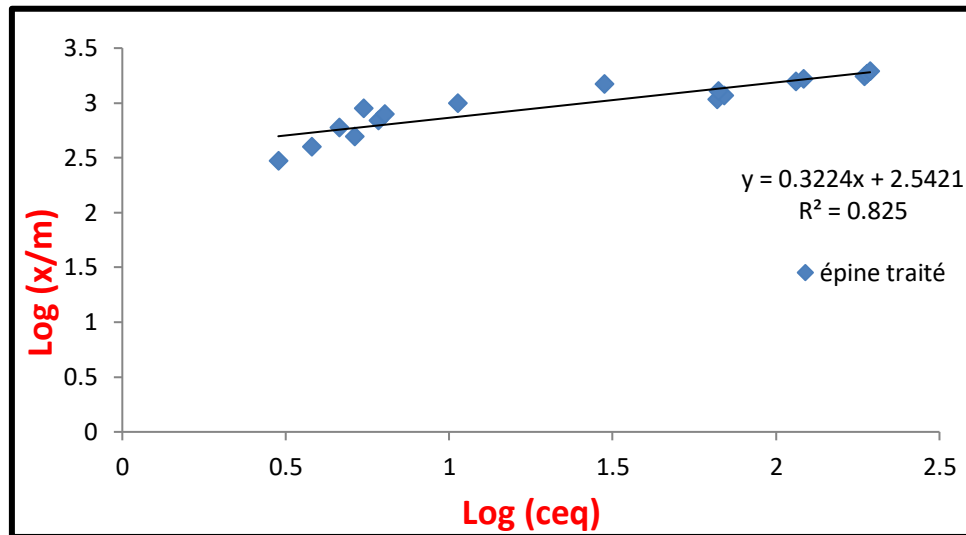


Figure 36: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l’adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d’épine traité.

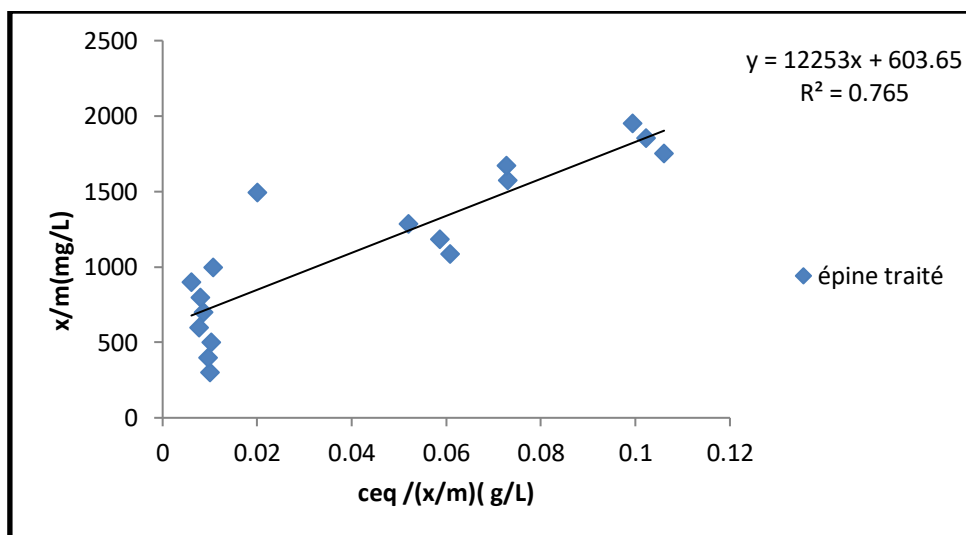


Figure 37: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l’adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d’épine traité non calciné.

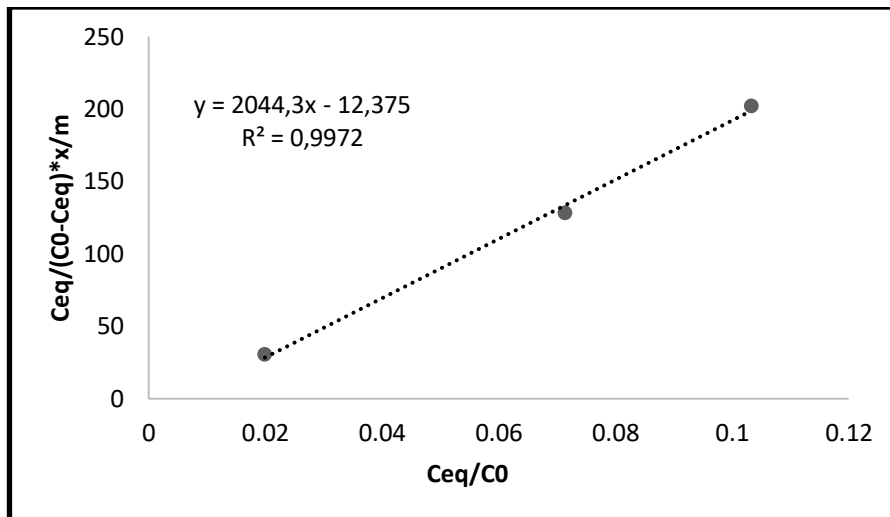


Figure 38: Représentation linéaire du modèle de B.E.T pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité non calciné.

D'après la représentation graphique de l'adsorption du Jaune de Supranol, l'isotherme suit parfaitement le modèle de B.E.T avec un coefficient de corrélation égal à 0.9972 et qui décrit l'adsorbant comme un matériau multicouches, alors que l'équation de Freundlich et de Langmuir leurs coefficients est bien inférieure qui est de l'ordre de 0.825 et 0.765 respectivement et qui ne peuvent être considérés.

4.3 Etude sur test traité chimiquement et calciné :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes façons et conditions précédentes du test d'oursin traité chimiquement.

4.3.1 Effet de temps :

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux 21 et 22 représentés graphiquement sur la figure N° 39.

Tableau 21: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement et calciné (C =100mg/L)

temps(mn)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
30	0,167	11,13	22,21	88,86
60	0,124	8,26	22,93	91,73
90	0,193	12,86	21,78	87,13
120	0,197	13,13	21,71	86,86
240	0,215	14,33	21,41	85,6

Tableau 22: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité chimiquement et calciné ($C = 150\text{mg/L}$)

Temps (mn)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
30	0,104	6,93	35,76	95,37
60	0,077	5,13	36,21	96,57
90	0,099	6,6	35,85	95,6
120	0,102	6,8	35,8	95,46
240	0,153	10,2	34,95	93,2

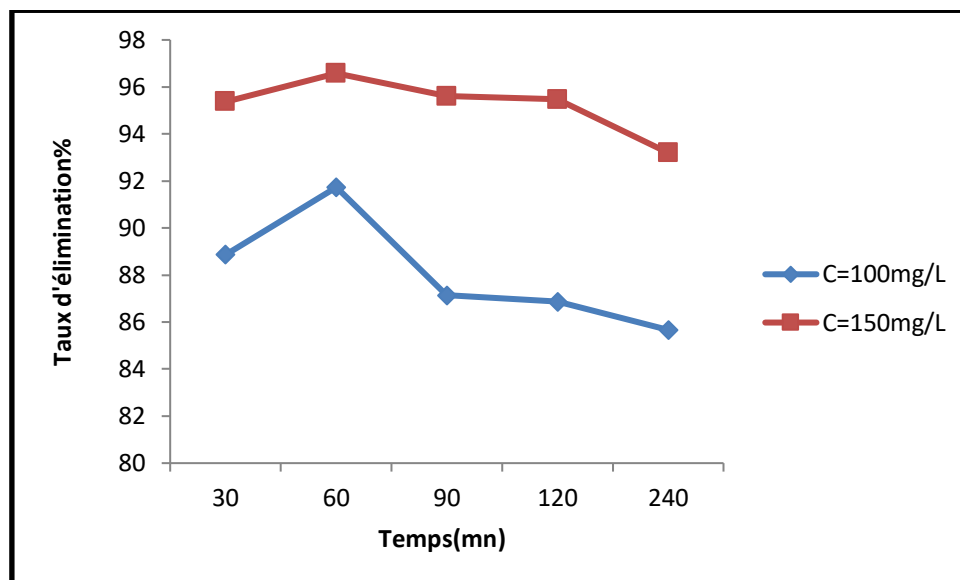


Figure 39: Représentation graphique du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test d'oursin traité chimiquement et calciné.

De ces résultats obtenus nous pouvons conclure que pour l'adsorption du colorant 4GL le temps nécessaire est une heure puisque le taux d'adsorption le plus important se situe au environ de 1 heures. Désormais le temps d'équilibre pour l'adsorption du 4GL est fixé à une heure.

4.3.2 Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Jaune de Supranol :

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux 23 et 24 représentés graphiquement sur les figures N°40.

Tableau 23: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité chimiquement et calciné (C=100mg/L).

Masse d'adsorbant(g)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
0,05	0,245	16,33	20,91	83,66
0,1	0,115	7,66	23,08	92,33
0,2	0,042	2,8	24,3	97,2
0,3	0,039	2,6	24,35	97,4
0,4	0,036	2,4	24,4	97,6

Tableau 24: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité chimiquement et calciné (C=150mg/L).

Masse d'adsorbant(g)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
0,05	0,767	51,13	24,71	65,9
0,1	0,13	8,66	35,33	94,22
0,2	0,096	6,4	35,9	95,73
0,3	0,109	7,26	35,68	95,15
0,4	0,175	11,66	34,58	92,22

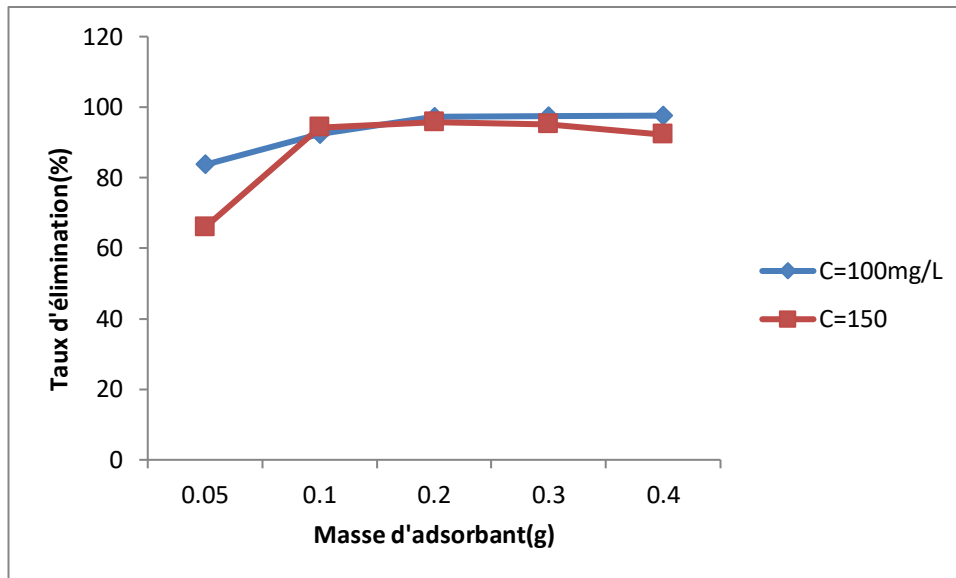


Figure 40: Représentation graphique de l'effet de la dose de l'adsorbant à base de test d'oursin traité et calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=100 et 150mg/L).

D'après cette étude, nous remarquons que plus la dose augmente plus le taux d'élimination augmente aussi et de ce fait nous avons fixé la dose à 8g/L.

Désormais d'après l'étude de la dose une dose de 8g/L est fixée et ceux d'après les résultats obtenus.

4.3.3 Etude de l'effet de pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol :

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 25 et 26 et représentés graphiquement sur la figure N°41.

Tableau 25: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité et calciné (C=450mg/L).

pH	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
2	0,115	7,66666667	110,583333	98,2962963
4	0,353	23,5333333	106,616667	94,77037037
6	0,419	27,9333333	105,516667	93,79259259
6,73	0,428	28,5333333	105,366667	93,65925926
8	0,431	28,7333333	105,316667	93,61481481
10	0,537	35,8	103,55	92,04444444
12	0,564	37,6	103,1	91,64444444

Tableau 26 : Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base de test traité et calciné (C=500mg/L).

pH	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
2	0,262	17,4666667	120,633333	96,50666667
4	0,293	19,5333333	120,116667	96,09333333
6	0,528	35,2	116,2	92,96
6,73	0,535	35,6666667	116,083333	92,86666667
8	0,572	38,1333333	115,466667	92,37333333
10	0,597	39,8	115,05	92,04
12	0,772	51,4666667	112,133333	89,70666667

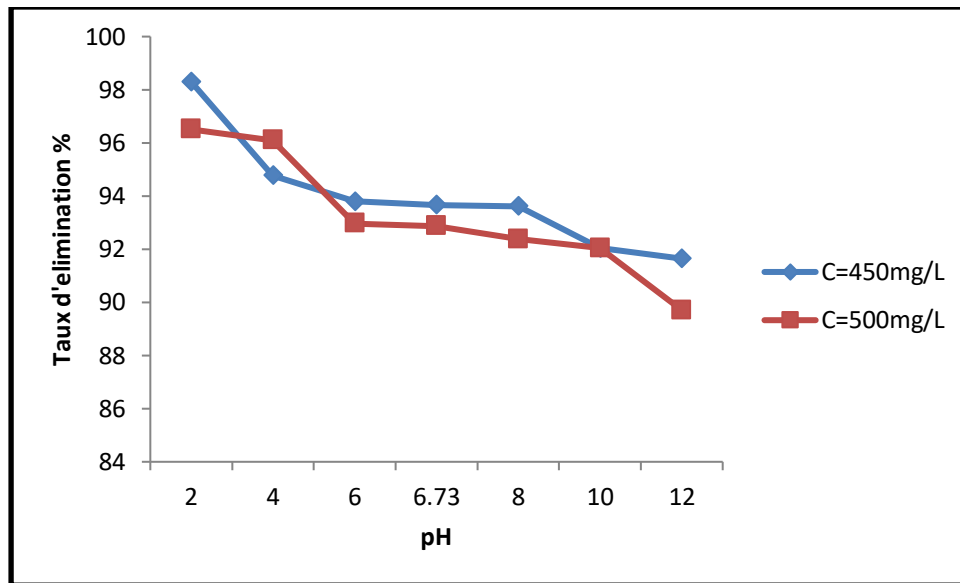


Figure 41: Représentation graphique de l'effet de pH de l'adsorbant à base de test traité et calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=500mg/l et C=450mg/L)

Nous constatons d'après les résultats obtenus résumés dans les tableaux précédents que le taux d'élimination le plus important se situe au pH 2, ce qui signifie que l'adsorption du 4GL est importante et significative au pH acide. L'ensemble des travaux qui suivent seront effectués selon un pH acide fixé à 2.

4.3.4 Etude de l'influence de la température sur L'adsorption du Jaune de Supranol :

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 27 et 28 et représentés sur la figure N°42.

Tableau 27: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base de test d'oursin traité et calciné (C=450mg/L).

Température c°	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
25	0,083	5,53333333	111,116667	98,77037037
30	0,274	18,2666667	107,933333	95,94074074
40	0,581	38,7333333	102,816667	91,39259259

Tableau 28: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base de test d'oursin traité et calciné (C=500mg/L).

Température c°	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
25	0,524	34,93333333	116,266667	93,01333333
30	0,631	42,0666667	114,483333	91,58666667
40	0,792	52,8	111,8	89,44

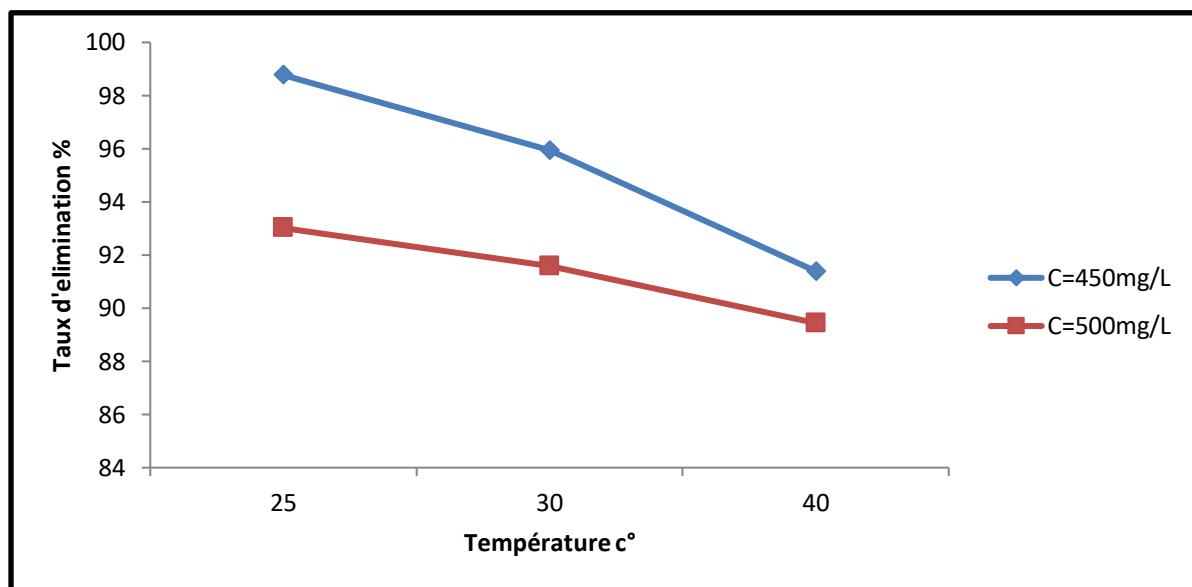


Figure 42: Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base test d'oursin traité et calciné.

Cette étude a permis de constater que la température a un effet sur l'adsorption du Jaune de Supranol, puisque au fur et à mesure qu'on diminue la température, le taux d'élimination et la capacité d'adsorption augmentent comme il est exprimé dans les différents tableaux précédemment cités. De ce fait le suivi de cette expérience est fixé à la température 25°C.

En conclusion l'étude des différents paramètres cités ultérieurement, a permis de déterminer le temps d'équilibre qui se situe aux alentours d'une heure et un dose de l'ordre de 8g et d'un pH acide égale à 2 et enfin une température qui est fixée 25°C. Ces résultats seront maintenus pour établir la suite de notre étude.

4.3.5 Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol :

Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 29 représentés graphiquement sur les figures N°43 et 44.

Tableau 29: Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traité et calciné.

c0 mg/L	Abs	Ceq mg/L	x/m mg/g	Ceq /(x/m)g/L	Log Ceq	Log (x/m)
300	0,135	9	297,75	0,0302267	0,95424251	2,47385177
400	0,143	9,53333333	397,616667	0,023976191	0,97924478	2,59946458
600	0,259	17,2666667	595,683333	0,028986318	1,23720851	2,77501545
1100	0,855	57	1085,75	0,052498273	1,75587486	3,03572984
1200	0,891	59,4	1185,15	0,050120238	1,77378644	3,07377332
1300	0,1	66,6666667	1283,33333	0,051948052	1,82390874	3,10833947
1400	0,115	76,6666667	1380,83333	0,055522028	1,88460658	3,14014126
1500	0,127	84,6666667	1478,83333	0,057252339	1,92771246	3,16991923
1600	0,165	110	1572,5	0,069952305	2,04139269	3,19659065
1700	0,208	138,666667	1665,33333	0,083266613	2,14197208	3,22150117
1800	0,215	143,333333	1764,16667	0,081247048	2,1563472	3,24653961
1900	0,22	146,666667	1863,33333	0,078711986	2,16633142	3,27029055
2000	0,224	149,333333	1962,66667	0,076086957	2,17415676	3,29284655

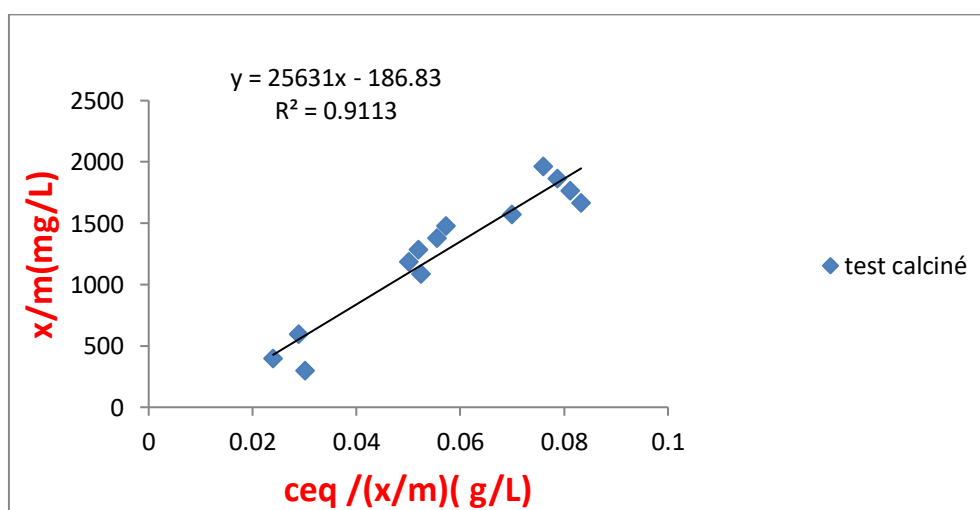


Figure 43: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traitées et calcinées.

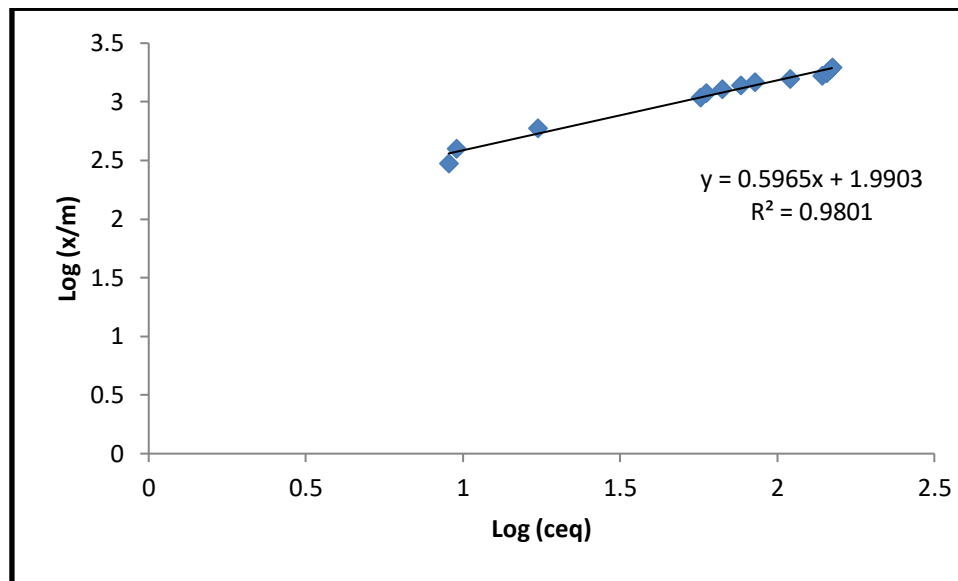


Figure 44: Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base de test traitées et calcinées.

D'après la représentation graphique de l'adsorption du Jaune de Supranol, l'isotherme suit parfaitement le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation 0.9801, alors que l'équation de Langmuir son coefficient est bien inférieur qui est de l'ordre de 0.9113 et qui ne peut être considéré. Ce modèle de Freundlich est très utilisé dans le traitement des eaux de rejet. C'est un modèle à deux paramètres qui relie la concentration de la phase adsorbée (q_e) à une concentration à l'équilibre de l'adsorbât (C_{eq}) et qui décrit une hétérogénéité de l'adsorption du 4GL sur l'adsorbant.

4.4 Etude sur épine traité et calciné :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes façons et conditions précédentes du test d'oursin.

4.4.1 Effet de temps :

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux 30 et 31 représentés graphiquement sur figure N°45.

Tableau 30: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traitée et calcinée (C =100mg/L).

Temps (mn)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
30	0,357	23,8	19,05	76,2
60	0,115	7,66666667	23,08333333	92,33333333
120	0,12	8	23	92
180	0,142	9,46666667	22,63333333	90,53333333
240	0,173	11,53333333	22,1166667	88,46666667

Tableau 31: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et calciné (C =150mg/L).

Temps (mn)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
30	0,715	47,6666667	25,58333333	68,22222222
60	0,292	19,4666667	32,63333333	87,02222222
120	0,655	43,6666667	26,58333333	70,88888889
180	0,706	47,0666667	25,73333333	68,62222222
240	0,71	47,33333333	25,6666667	68,44444444

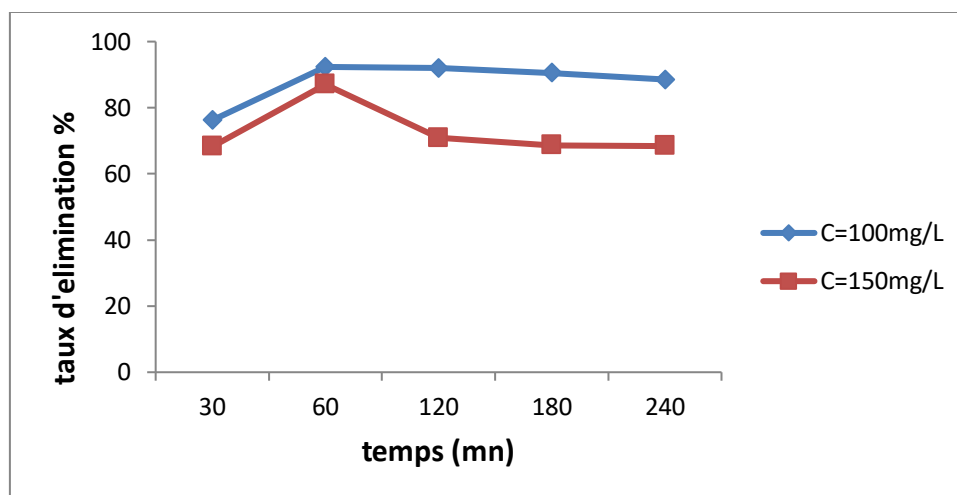


Figure 45: Représentation graphique du temps d'équilibre de l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base épine d'oursin traité et calciné.

De ces résultats obtenus nous pouvons conclure que pour l'adsorption du colorant 4GL le temps nécessaire est une heure puisque le taux d'adsorption le plus important se situe au environ de 1 heures. Désormais le temps d'équilibre pour l'adsorption du 4GL est fixé à une heure.

4.4.2 Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Jaune de Supranol

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux 32 et 33 représentés graphiquement sur figure N°46.

Tableau 32: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné (C=100mg/L).

Masse d'adsorbant (g)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
0,05	0,599	39,93333333	15,0166667	60,06666667
0,1	0,243	16,2	20,95	83,8
0,2	0,75	50	12,5	50
0,3	0,06	4	24	96
0,4	0,088	5,86666667	23,53333333	94,13333333

Tableau 33: Effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné (C=150mg/L).

Masse d'adsorbant (g)	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
0,05	0,975	65	21,25	56,66666667
0,1	0,446	29,73333333	30,06666667	80,17777778
0,2	0,458	30,53333333	29,86666667	79,64444444
0,3	0,069	4,6	36,35	96,93333333
0,4	0,074	4,93333333	36,26666667	96,71111111

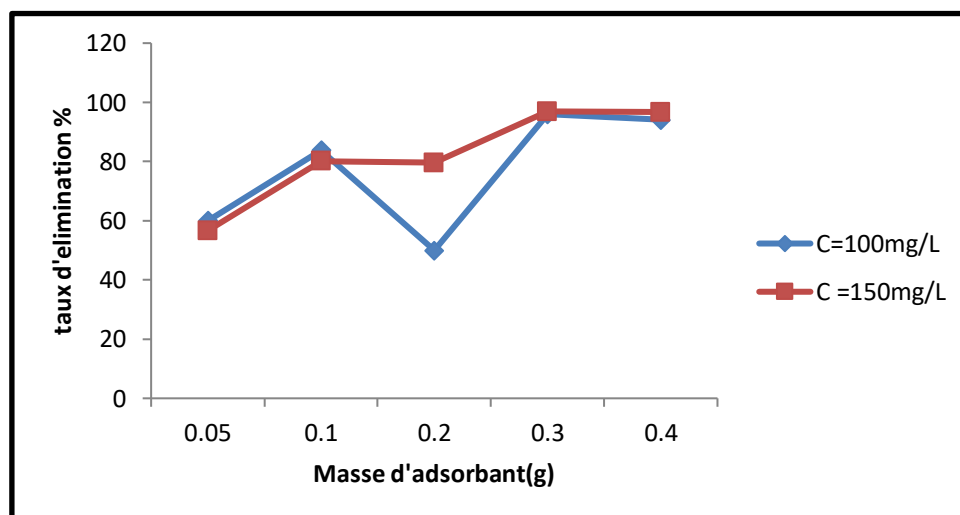


Figure 46: Représentation graphique de l'effet de la dose de l'adsorbant à base d'épine traité et calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=100 et 150mg/L).

D'après cette étude, nous remarquons que plus la dose augmente plus le taux d'élimination augmente aussi et de ce fait nous avons fixé la dose à 12g/L.

Désormais d'après l'étude de la dose une dose de 12g/L est fixée et ceux d'après les résultats obtenus.

4.4.3 Etude de l'effet de pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol :

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 34 et 35 et représentés graphiquement sur la figure N°47.

Tableau 34: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné (C=450mg/L).

Ph	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
2	0,039	2,6	111,85	99,42222222
4	0,105	7	110,75	98,44444444
6	0,114	7,6	110,6	98,31111111
6,53	0,119	7,93333333	110,516667	98,23703704
8	0,121	8,06666667	110,483333	98,20740741
10	0,133	8,86666667	110,283333	98,02962963
12	0,27	18	108	96

Tableau 35: Effet du pH sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné (C=500mg/L).

Ph	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
2	0,134	8,93333333	122,766667	98,21333333
4	0,269	17,93333333	120,516667	96,41333333
6	0,284	18,93333333	120,266667	96,21333333
6,53	0,303	20,2	119,95	95,96
8	0,316	21,06666667	119,733333	95,78666667
10	0,386	25,73333333	118,566667	94,85333333
12	0,485	32,33333333	116,916667	93,53333333

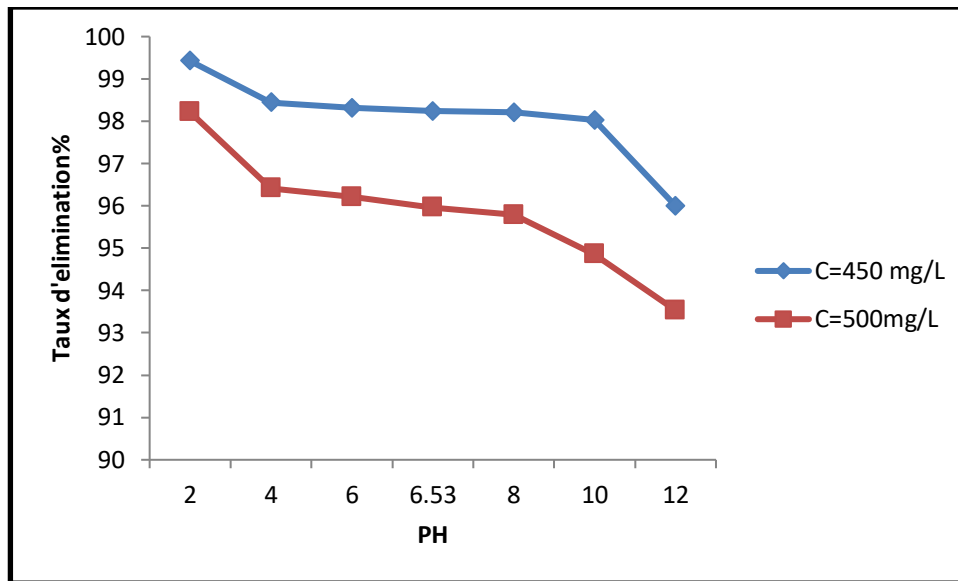


Figure 47: Représentation graphique de l'effet de pH de l'adsorbant à base d'épine traité et calciné, sur l'adsorption du Jaune de Supranol (C=450mg/l et C=500mg/L).

Nous constatons d'après les résultats obtenus résumés dans les tableaux précédents que le taux d'élimination le plus important se situe au pH 2, ce qui signifie que l'adsorption du 4GL est importante et significative au pH acide. L'ensemble des travaux qui suivent seront effectués selon un pH acide fixé à 2.

4.4.4 Etude de l'influence de la température sur L'adsorption du Jaune de Supranol

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 36 et 37 et représentés sur la figure 48.

Tableau 36: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base d'épine traité et calciné (C=450mg/L).

Température C°	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
25	0,281	18,7333333	107,816667	95,83703704
30	0,475	31,6666667	104,583333	92,96296296
40	0,173	11,5333333	109,616667	97,43703704

Tableau 37: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par la biomasse à base d'épine traité et calciné (C=450mg/L).

Température	Abs	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)	Taux d'élimination(%)
25	0,135	9	122,75	98,2
30	0,687	45,8	113,55	90,84
40	0,158	10,53333333	122,366667	97,89333333

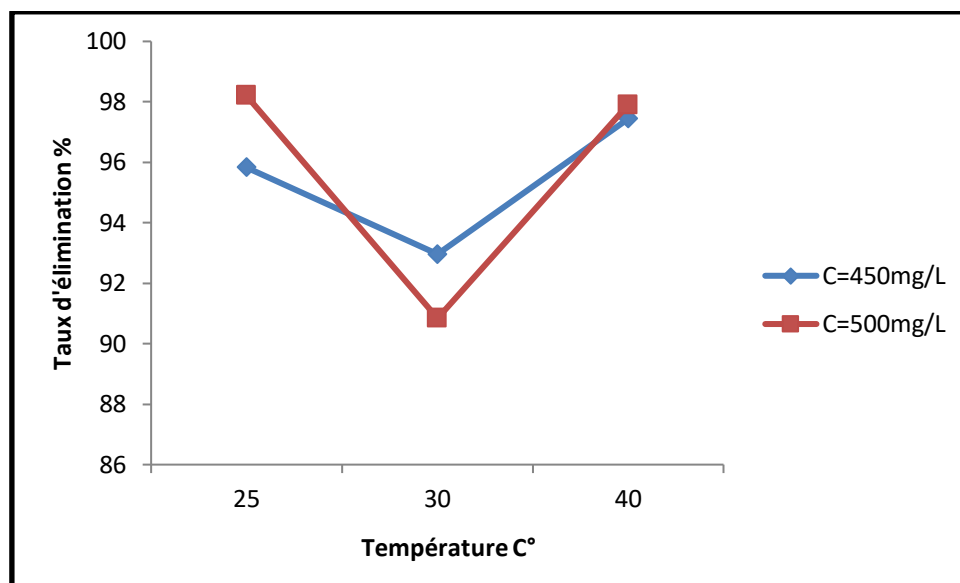


Figure 48: Représentation graphique de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant à base d'épine traité et calciné.

Cette étude a permis de constater que la température a un effet sur l'adsorption du Jaune de Supranol, puisque au fur et à mesure qu'on augmente la température, le taux d'élimination et la capacité d'adsorption augmentent comme il est exprimé dans les différents tableaux précédemment cités. De ce fait le suivi de cette expérience est fixé à la température 40°C.

En conclusion l'étude des différents paramètres cités ultérieurement, a permis de déterminer le temps d'équilibre qui se situe aux alentours d'une heure et un dose de l'ordre de 12g/L et d'un pH acide égale à 2 et enfin une température qui est fixée 40°C. Ces résultats seront maintenus pour établir la suite de notre étude.

4.4.5 Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol :

Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 38 représentés graphiquement sur les figures N° 49, 50 et 51.

Tableau 38: Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et calciné.

c0 mg/L	Abs	Ceq mg/L	x/m mg/g	Ceq /(x/m)g/L	Log Ceq	Log (x/m)	Ceq/CO	Ceq/(CO- *x/m
300	0,147	9,8	297,55	0,032935641	0,99122608	2,47355995	0,03266667	10,0482081
400	0,172	11,4666667	397,133333	0,028873594	1,05943719	2,59893634	0,02866667	11,7204759
500	0,198	13,2	496,7	0,026575398	1,12057393	2,69609416	0,0264	13,468447
600	0,234	15,6	596,1	0,026170106	1,1931246	2,77531912	0,026	15,9123203
700	0,415	27,6666667	693,083333	0,03991824	1,44195684	2,84078546	0,03952381	28,5205338
800	0,621	41,4	789,65	0,052428291	1,61700034	2,89743464	0,05175	43,0945294
1300	0,753	50,2	1287,45	0,038991806	1,70070372	3,10973037	0,03861538	51,712266
1400	0,774	51,6	1387,1	0,037199913	1,7126497	3,14210777	0,03685714	53,0809552
1500	0,79	52,6666667	1486,83333	0,035422038	1,72153583	3,17226229	0,03511111	54,1040227
1600	0,812	54,1333333	1586,46667	0,034121948	1,73346477	3,20043095	0,03383333	55,5550687
1700	0,09	60	1685	0,035608309	1,77815125	3,22659991	0,03529412	61,6463415
1800	0,102	68	1783	0,03813797	1,83250891	3,25115134	0,03777778	70,0023095
1900	0,2	133,333333	1866,66667	0,071428571	2,12493874	3,27106677	0,07017544	140,880503
2000	0,24	160	1960	0,081632653	2,20411998	3,29225607	0,08	170,434783

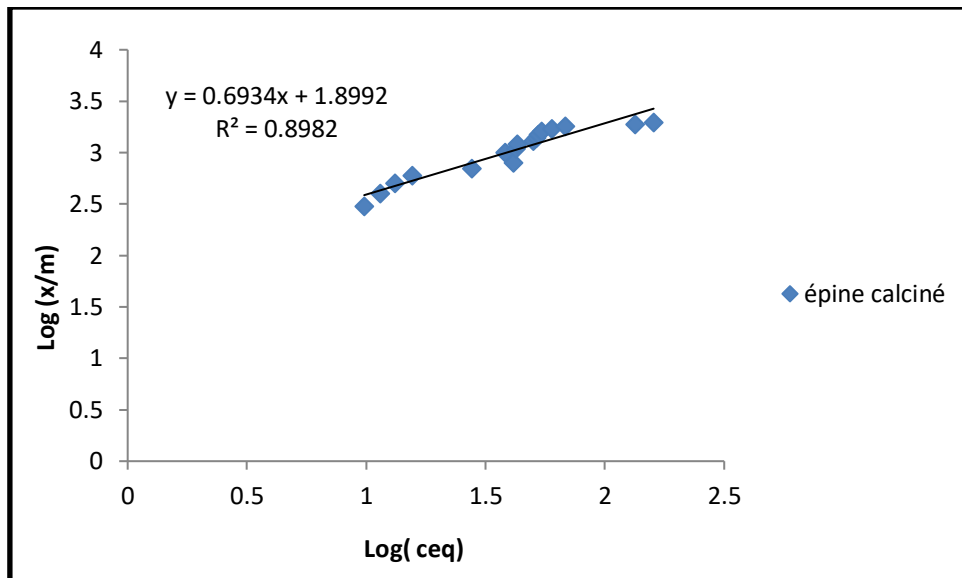


Figure 49 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l’adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d’épine traité et calciné.

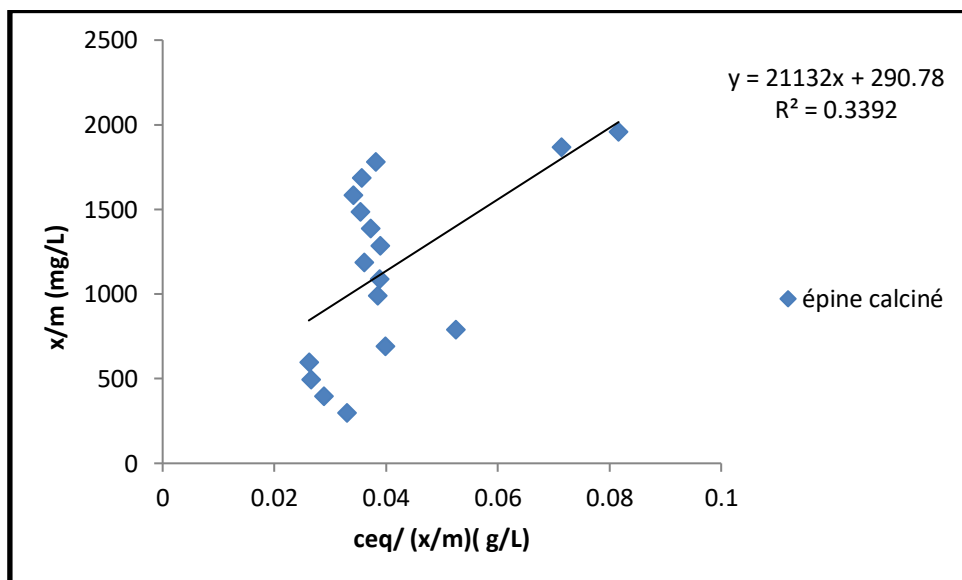


Figure 50: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l’adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d’épine traité et calciné

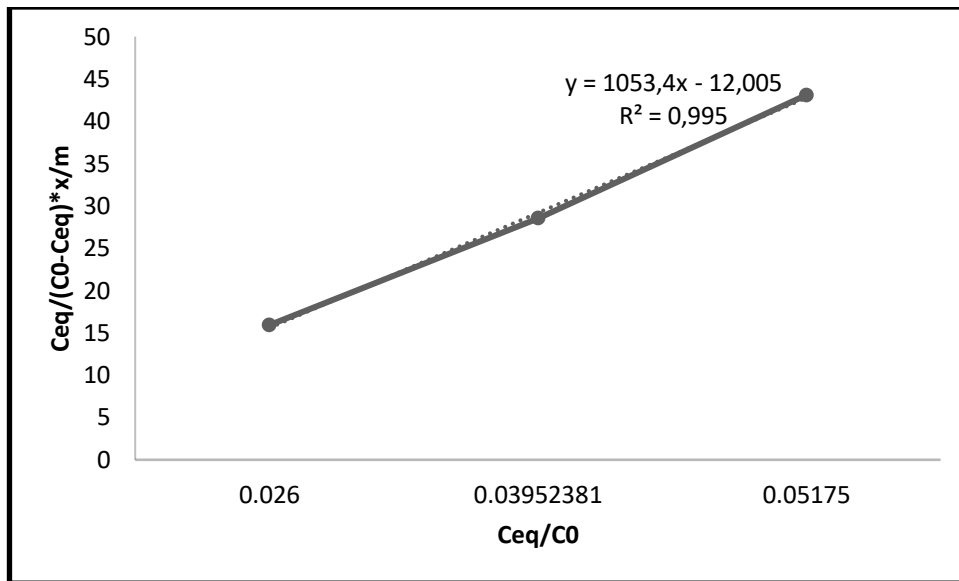


Figure 51: Représentation linéaire du modèle de B.E.T pour l'adsorption du Jaune de Supranol par le matériau à base d'épine traité et calciné

D'après la représentation graphique de l'adsorption du Jaune de Supranol, l'isotherme suit parfaitement le modèle de B.E.T avec un coefficient de corrélation 0.995, alors que les équations de Langmuir et de Frundlich leurs coefficients sont bien inférieure qui sont de l'ordre respectivement de 0.3392 et 0.8982 et ne peuvent être considéré.

Ce model traduit la nature de l'adsorbant synthétisé au laboratoire qui est un matériau multicouche.

En conclusion, les matériaux préparés à partir de tests et d'épines d'oursins *Paracentritus lividus* traités chimiquement et activés thermiquement présentent des propriétés d'adsorptions significatives et encourageantes par rapport au matériau à l'état naturel et dont la capacité d'adsorption (x/m) est de l'ordre de 1984mg/L pour le matériau à base de test d'oursin traité non calciné et de l'ordre de 1951mg/L pour le matériau à base d'épine traité non calciné.

Il en est de même pour les deux autres traités et calcinés à 900C° dont les capacités sont de 1960mg/L pour le matériau à base d'épines traité et calciné et de 1962mg/L pour le matériau à base de test traité et calciné à 900C° .

Ces matériaux synthétisés au laboratoire à base d'oursins activés chimiquement peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants organiques en remplacement des charbons commerciaux dont le coût reste très élevé.

Conclusion

Générale

Conclusion

Cette étude a été consacrée à la valorisation d'une biomasse marine « les tests et les épines d'oursin de la cote de Mostaganem. Ce sont des oursins de la méditerranée connues sous le nom *Paracentrotus lividus*. Le but de cette étude est d'évaluer le pouvoir d'adsorption du matériau synthétisé qui est l'hydroxyapatite à partir de test et d'épines d'oursins avec un traitement chimique à base de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ suivi d'une activation thermique de l'ordre de 900C° selon un protocole bien déterminé pour l'élimination d'un colorant de type largement utilisé dans l'industrie du textile qui est le Jaune de Supranol.

L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 120 minutes pour les tests et les épines traités non calcinés.

Quant à la dose nécessaire pour l'adsorption du Jaune de Supranol est fixé à 8g/L et 4g/L pour les tests et les épines traités non calcinés respectivement. Le pH optimal pour cette adsorption correspond à 2.

La température est un paramètre d'un potentiel important, car plus on augmente la température meilleur est le taux d'adsorption et ceci pour les différentes substances étudiés ; cette dernière à été fixée à 40°C pour la suite des applications.

Le modèle de Langmuir est considéré comme le moins approprié pour décrire ce phénomène d'adsorption en se basant sur des coefficients de corrélation 0,8179 et 0,825 pour les tests et les épines traités non calcinés , Le modèle de B.E.T quant à lui régissait l'adsorption du 4GL , ce modèle traduit la nature de notre matériau en dévoilant la nature de son adsorption vis-à-vis du 4GL qui se fait par couche dont le coefficient de corrélation est de 0.99 et la capacité d'adsorption maximale sont de 1984mg/L pour le matériau à base de test d'oursin traité non calciné et de l'ordre de 1951mg/L pour le matériau à base d'épine traité non calciné. mg/g respectivement. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes pour les tests et les épines traités et calcinés. Quant à la dose nécessaire pour l'adsorption du Jaune de Supranol est fixé à 16g/L et 12g/L pour les tests et les épines traités calcinés respectivement.

Le pH optimal pour cette adsorption correspond à 2. La température est un paramètre d'un potentiel important dont le taux optimal d'élimination est atteint à 40C° et 25C° pour les tests et les épines traités et calcinés respectivement. L'étude des isothermes d'adsorption pour les tests traités et calcinés nous a mené à considérer Le modèle de Langmuir et de Freundlich et celui de B.E.T pour décrire l'adsorption du Jaune de Supranol par l'adsorbant synthétisé à base d'oursin qui est l'hydroxyapatite. Le phénomène d'adsorption du Jaune de Supranol suit

parfaitement surtout le modèle de Frundlich qui traduit l'hétérogénéité de la surface de notre adsorbant étudié vu que le coefficient de régression est = 0,96, et pour les épines traités et calcinés le modèle de B.E.T comme le plus approprié pour décrire ce phénomène d'adsorption en se basant sur des coefficients de corrélation 0,99, Le modèle de B.E.T décrit une adsorption par couche et la capacité d'adsorption maximale est de 1962 mg/L pour le matériau à base de test d'oursin traité et calciné et de l'ordre de 1960mg/L pour le matériau à base d'épine traité et calciné.

Finalement, nous pouvons conclure que le test et épine d'oursin ont été valorisé avec succès cette valorisation s'est traduite par la synthèse d'un matériau qui est l'hydroxyapatite, le HAP-test et épine est plus performant, pour éliminer les molécules d'un colorant synthétique. Nous suggérons dans nos prochains études de tester leurs capacités afin d'éliminer d'autres particules de nature organique ou inorganique.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abdellatif Smahi, Abderrahim Solhy, Hanane El Badaoui, Abderrahim Amoukal, Abdellatif Tikad, Mostafa Maizi, Said Sebti, Potassium fluoride doped fluorapatite and hydroxyapatite as new catalysts in organic synthesis, *Applied Catalysis A*:

Adams , 1990. Status and use of biological indicators for evaluating the effects of stress on fish. *Am. Fish. Soc. Symp.*, 8: 1-8.

Aksu Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review *Process Biochemistry*. **40**(3-4): 997-1026. (2005).

Allain , 1972. La pêche aux oursins dans le monde. *Pêche Marit.*, 74: 625-630.

Augie, 1987. Bio-indicateurs et indicateurs biologico-biochimiques en pollution marine. *Rev. Int. Oceanogr. Méd.*, 85-86: 147-150.

Avom, Mbadcam, Matip, Germain , Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale *African Journal of Science and Technology* 2 : 2, 1 – 7. (2001).

Azzolina , 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.

Bailliez ; Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique:

Bengudda, 1993- 1993- Contribution à l'étude de quelques polluants métalliques chez la moule *Perna perna* (L) et le rouget *Mullus surmuletus* (L) dans la partie occidentale du golf d'Arzew. Magister en pollution marine. I.S.M.A.L : p 108.

Bensaoud, Thèse de l'Université Mohammed V, Faculté des sciences de Rabat, Maroc,(2000).

Bland, 1986. Bioindicateurs et diagnostic des systèmes écologiques. *Bull. Ecol.*, 17(4): 215-307.

Boeglin ;Petitpain-Perrin, Mouchet, Roubaty , C. Delporte, A. Truc, P.Gilles, E. (2007).

Références Bibliographiques

Bogdanoviciene, Beganskiene, Tõnsuaad, Calcium hydroxyapatite, Ca₁₀(PO₄)₆ OH₂ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, *Materials Research Bulletin* 2006 (41) 1754-1762.

BORȘA. Ramona-Nicoleta, « Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de Biomatériaux », Thèse de Doctorat l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.

BOUE & CHANTON, 1978- Zoologie I, 2, Invertébrés . Edit. Doin, Paris 713p.

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

BULTER P &LOWE , 1978- flowing sea water toxicity tests using oyster (*crassostrea virginica*) in bioassay procedures for the ocean disposal permit program , EPA . 600/ 9 . 78.010, 25.27

BURTON , 1992- sediment toxicity assessment lewis publishers , 211P

Cabanes.F. Défosphatation des effluents, précipitation et valorisation du phosphate. *Chemistry* 81, 9. (2001).

Conand , Sloan , 1989. World Fisheries for Echinoderms. In, Caddy J.F. (ed.), *Marine invertebrate fisheries: their assessment and management*. Wiley & Sons., New York, 647-663.

Crini Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* **97**(9): 1061-1085. (2006).

Crini ,Get Badot ; Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature *Progress in Polymer Science*.**33**(4): 399-447 (2008).

DE RIDDER , LAWRENCE , 1982 . Food and feeding mechanisms : Echinoidea . In :Jangoux , M., Lawrence , J.M. (Eds), *Echinoderm Nutrition* , Balkema , Rotterdam , pp. 57-116.

De Ridder, 1986. Les échinides ; in Guille, A., Laboute, P., Menou, J. L., (eds).*Guide des étoiles de mer, oursins et autres échinodermes du lagon de Nouvelle-Calédonie*, Coll, Faune tropicale, *ORSTOM*, Paris.

Dieuzeide , 1933. Les Echinoides réguliers de la baie de Castiglione. *Bull. Trav. Sci. Stat Aquac.*, 1-9.

Références Bibliographiques

Doat, Pelle, Gardan and Lebugle, Synthesis of luminescent bioapatite

Dong , Zhang, Hua, *Chemosphere* 51 (2003) 369.

El Hammari, Laghzizil, Saoiabi, Barboux, Meyer, Brandès, Guillard, *Adsorption Science & Technology* 24(2006), 506.

electron-deficient olefins, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246,

Encyclopedia Universalis France S.A, Tout droits de propriété intellectuelle réservés

Ewald Schroder, Thomas Jonsson, and Leslie Poole, Hydroxyapatite chromatography: altering the phosphate-dependent elution profile of protein as a function of pH, *Analytical Biochemistry* 313,176–178. (2003).

Fanny Monteil-Rivera, Michel Fedoroff, Janine Jeanjean, Lea Minel, Marie- Barthes, Marie-Geneviève Dumonceau, Jacques. Sorption of Selenite (SeO₃-2) on Hydroxyapatite : An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2000)291-300.

FENAUX L , 1968 Maturation des gonades et cycle saisonnier des larves chez *A. lixula* , *P.lividus et Psammechinus microtuberculatus* (Echinides) à Villefranche –sur-Mer. *Vie et milieu* , 19(1-A),1-52.

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

FISCHER,W ;SCHEINDER ; ET BOUCHOT ; 1987- Fiches FAO d'identification des espèces pour les besoins de la pêche. Méditerranée et Mer Noire . Zone de pêche 37. Révision I. Vol I. Végétaux et Invertébrés .p 760

fluoride as a displacer, *Journal of Chromatography B*, 807 , 223–228. (2004).

Fowler , *Journal of Inorganic Chemistry*, 13, pp194-207 (1974).

Freundlich, *Colloid and capillary chemistry* english translation of 3rd German ed,

Fripiat , Chaudisson, Jelli , « Chimie physique des phénomènes de surfaces »,

from acid whey by means of ceramic hydroxyapatite chromatography with sodium

Fujishima, Zhang et Tryk ; Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup; *International Journal of Hydrogen Energy* ; **32**(14): 2664-2672. (2007)

Références Bibliographiques

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

Gaujous, 1995- La pollution des milieux aquatiques. Aide-mémoire. *Lavoisier*. Paris : 26-34.

Gay , Mcintyre , Stern (1992) Manuel des méthode de recherche sur l'environnement aquatique ; FAO Document technique sur la peche , n°324 ,Rome,53 P ,1-2.

General 250,151–159. (2003).

GHYOOT , 1991 . Les pédicellaires globifères de *Sphaerechinus granularis*, morphologie et comportement d'un appendice défensif . Thèse Doct, Univ, Bruxelles.

Giles.C.H, Mamen T.H,Nakhwa S.N et Smith, 1960.Studie in adsorption.X.I.A.System of classification of solution adsorption isotherm and it sues in diagnosis of adsorption mecanisms and measurement of specific surface area of solid. *Journal of Chemical Society*,3972-3993.

GINGRAS 1997. Capsules –éclairsur l'état, du saint .laurent . Environnement canada région du Québec, conservation de l'environnement , centre saint laurent coll . billan .

GIS , 1996 – La pollution du milieu marin. Réseau Posidonie . France Act . Scie . Res. Juin 1996 : 3p .

GIS POSIDONIE , 1996 . Groupement d'Internet Scientifique d'étude et de protection de l'environnement marin. Biologie méditerranéenne nuisance et pollution.

Gravez , Bernard, G., 2006 . Pollution marine : Les définitions .

GUETTAF, 1992 . Contribution à la connaissance de l'indice gonadique de l'oursin comestible *Paracentrotus lividus* (Echinodermata :Echinidea) en Méditerranée Nord-Occidental. *Vie Milieu*, 45 (2) : 129-137.

GUETTAF, 1997. Contribution à l'étude de la variabilité du cycle reproductive (indice gonadique et histologie des gonades) chez *Paracentrotud lividus* (Echinodermata ; Echinidae) en Méditerranée sud (Algérie) . Thèse Doct. Océanologie , Univ, Médit,Aix-Marseille II, France , 123p.

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

Hadioui ; Synthèses d'hydroxyapatite et de silice greffées pour l'élimination de

Hoffmann , Martin , Choi W.et Bahnemann ; Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis . *Chemical Reviews* ; **95**(1): 69-96. (1995).

Références Bibliographiques

HYMAN, 1955. The Invertebrates. Vol 4. Echinodermata. Mc Craw-Hill : New York.

Islam; Tanaka ;2004-Impact of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management : A review and synthesis. Marine pollution Bulletin 48, 624-649.

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

Kempf , 1962. Recherches d'écologie comparée sur *Paracentrotus lividus* (Lmk.) et *Arbacia lixula* (L.). Rec. Trav. Stn. mar. Endoume, Marseille, 25(39): 47-116.

Kouadri ,2013-Contribution à l'étude de la biologie de l'oursin comestible *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816) de la côte occidentale algérienne (Cap Carbon et Ain Franin) , 4 et 6 p.

Kurniawan , Lo W et G. Y. S. ChaPhysico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachaten. *Journal of Hazardous Materials* **129**(1-3): 80-100. (2006).

Lafon , Thèse d'état, Ecole doctorale Science-Technologie-Santé, Université de LIMOES, Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées, 2004.

Laghzizil, Mekkaoui, Ferhat, Barboux, Toxicological and Environmental

Langmuir, Journal of American Chemistry Society, 40 : 1361 (1918).

Lawrence , 1987. Echinodermata. In, Pandian T.J., Vernberg F.J., (eds), Animal energetic. Academic Press, Inc., San Diego, 2 : 29-321.

Le Direac'h , 1987. La pêche des oursins en Méditerranée: Historique, techniques, législation, production. In, Boudouresque C.F., (ed), Colloque international sur *Paracentrotus lividus* et les oursins comestibles. GIS Posidonie publ., Marseille, 335-362.

Le Gall , Bucaille , 1987. Intérêt d'un élevage intensif de l'oursin violet *Paracentrotus lividus*. In, Boudouresque C. F. (ed), Colloque international sur *Paracentrotus lividus* et les oursins comestibles. GIS Posidonie publ., Marseille, 399-405.

MORIARTY ,1990-ecotoxicology . the study of pollutants in ecosystems . Academic press , london 289 p.

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

Références Bibliographiques

Mortensen , 1927. Handbook of the Echinoderms of the British Isles. Clarendon press publ., Oxford, U.K.

Mottet , 1976. The fishery biology of sea urchin in the family Strongylocentrotidae. Wash. Dept . Fish. Teck. Rep., 20: 1-66.

Mouchel & Thévenot(2003). Support de cours d'Ecotoxicologie de CEREV « Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville environnement ».

MUNAR , MORENO, 1987 . Echinodermos de las islas Baleares (Espana). In, boudouresque C.F (ed), Colloque international sur Paracentrotus lividus et les oursins comestibles. GIS posidonie publ., Marseille, 241-253.

nanoparticles for utilization as a biological probe, Journal of Solid State Chemistry

NEDELEC , VERLAQUE, 1984. Alimentation de l'oursin *Paracentrotus lividus* (Lamarck) dans un herbier à *Posidonia oceanica* (L) Delile en Corse (Méditerranée – France).

NEILL, PASTOR , 1973. Relations Troficas de *Paracentrotus lividus* (Lmk) en la zona litoral. Investigaciñ Pesquera., 37(1) :1-7.

Nemchi , (2012) . Thèse : Elimination Des Pollutions Organique Et Inorganique Par des Algues Marine .P 9 .

Nichols , 1979. A nationwide survey of the British sea-urchin, *Echinus esculentus*. Progress in Underwater. Science, 4: 161-187.

Nichols , 1981. The Comish sea-urchin fishery. Cornish Studies. U. K., 9: 5-16.

Phillips , Rainbow , 1994. Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Aldenn Press. Ltd, Oxford.

Processus cinétiques et transfert thermique.Thèse de doctorat. Ecole doctorale Chimie Lyon.

Rachid Tahir, Klaus Banert, Abderrahim Solhy, Said Sebti, Zinc bromide supported on hydroxyapatite as a new and efficient solid catalyst for Michael addition of indoles to

Raicevic , Kaludjerovic-Radoicic, Zouboulis, Journal of Hazardous

RAMADE , 1998- dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau . ediscience paris , FRA 785 P .

Références Bibliographiques

Rebours , 2005. Développement de l'échiniculture en circuit fermé: amélioration de la survie des stades larvaires et juvéniles de *Paracentrotus lividus* (LAMARCK) par une alimentation à base d'algues. Thèse Doct, Univ. Caen Basse-Normandie, 250p.

Régis , 1978. Croissance de deux Echinoïdes du Golfe de Marseille (*Paracentrotus lividus* (Lmk.) et *Arbacia lixula* L.). Aspects écologiques de la microstructure du squelette et de l'évolution des indices physiologiques. Thèse Doct d'Etat, Univ. Aix-Marseille III, 221p.

Régis ,1980. Etude des possibilités d'élevage des oursins réguliers en fonction de la valeur de certains indices physiologiques. *Oceanologica Acta*, 3: 7-15.

REGIS, 1978. Croissance de deux Echinoides du Golfe de Marseille (*Paracentrotus lividus* (Lmk) et *Arbacia lixula* L.) Aspects écologiques de la microstructure du squelette et de l'évolution des indices physiologiques . Thèse Doct d'état , Univ. Aix-Marseille III, 221p.

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

San Martin , 1987. L'oursin *Loxechinus albus* au Chili: biologie, écologie et exploitation. In: Boudouresque et al., eds., International workshop *Posidonia oceanica* beds., GIS Posidonie publ., Marseille, 377-390.

San Martin , 1995. Contribution à la gestion des stocks d'oursins : Etude des populations et transplantations de *Paracentrotus lividus* à Marseille (France, Méditerranée) et production de *Loxechinus albus* à Chiloe (Chili, Pacifique). Thèse Doct, Ecol, Univ. Médit. Aix-Marseille II, 166 p.

scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials* 27 , 5480–5489. (2006).

Scattergood , 1961. The Sea urchin fishery. Fishery leaflet 511. U.S. Department of the Interior, Bureau of Commercial Fisheries, Washington, 5p.

Schlatterer.B, Baeker .R, Schlatterer.K, Improved purification of lactoglobulin

Schwarz, 1890. Gesammelte Mathematische Abhandlugen.

Semroud , 1993. Contribution à la connaissance de l'écosystème à *Posidonia océanica* (L.). Delile dans la région d'Alger (Algérie): Etude de quelques compartiment. Thèse Doct, Sciences. Ecol. Mar., U.S.T.H.B., Alger, 129p.

Références Bibliographiques

Semroud , 1993. Contribution à la connaissance de l'écosystème à *Posidonia océanica* (L.). Delile dans la région d'Alger (Algérie): Etude de quelques compartiment. Thèse Doct, Sciences. Ecol. Mar., U.S.T.H.B., Alger, 129p.

Sloan , 1984. Incidence and effects of parasitism by the rhizocephalan barnacle, *Briarosaccus callosus* Boschma, in the golden king crab, *Lithodes aequispina* Benedict, from deep fjords in northern British Columbia, Canada. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 84: 111-131.

Sloan , 1986. World jellyfish and tunicate fisheries and the Northeast Pacific echinoderm fishery. *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.*, 92: 23-33.

Soualili ; 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.

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

Stipp,Ciegler, *Biom. Mater. Res.* 26 (1992) 169.

Strathman , 1981. Scal of dispersal in varying environments its implications for life histories of marin invertebrates.*oecologia* 48:308-318.

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

Sylvain Deville, Eduardo Saiz, Antoni P. Tomsia, Freeze casting of hydroxyapatite
Thèse de doctorat .Ecole doctorale Toulouse (2006).

Tortonese , 1965. Fauna d'Italia. VI. Echinodermata. Calderini, Bologna.

Tortonese , Vadon , 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.

TORTONESE, 1965 . Fauna d'halia. Vol. Echinodermata. Calderini édit ., Bologna . 1-422.

TRAER, 1980 . The consumption of *Posidonia oceanica* Delile by echinoids at the isle of Ischia. In, Jangoux M., (ed), *Echinoderm: present and past .* Balkema Publ., Rotterdam, 241-244. Université d'Oran, pp 31-32 .

Umpleby , Baxter , Bode M, Berch, Shah, Shimizu, Application of the Freundlich adsorption isotherm in t., **J. K. Jr** he characterization of molecularly imprinted polymers. *Analytica Chimica Acta.* 435 : 35 - 42. (2001)

Références Bibliographiques

Verlaque , Nédélec, 1983. Note préliminaire sur les relations biotiques *Paracentrotus lividus* (Lmk.) et herbier de Posidonies. Rapp. Comm. Int. Mer Medit., 28(3): 157-158.

VERLAQUE, 1987. Contribution à l'étude du phytobenthos d'un écosystème photophile thermophile marin en Méditerranée Occidentale. Etude structurale et dynamique du phytobenthos et l'analyse des relations faune –flore . Thèse Doct d'Etat, Univ, Aix-Marseille II, Marseille , 389p.

VINCENT , 2006 – Etude d'expertise en Aquaculture – Environnement – Pêche – pollution .Saint-Maximin – France.

ZAIDI. Smail, BOUDBOUB. Sofiane, «Modélisation de l'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite par la méthode de la planification des expériences », Mémoire fin d'étude DEUA, Université de Bejaiau, 2009.

ZAVODNIAK D , 1987. Synopsis on the sea urchin *Paracentrotus lividus* (LmK, 1816) in the Adreatic Sea. In : colloque international sur *Paracentrotus lividus* et les oursins comestibles, C.F.Boudouresque édit ., GIS Posidonie publ, Marseille, Fr ., 221-240.