



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Echahid Hamma Lakhdar D'el-Oued
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Biologie Cellulaire et Moléculaire



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique

Filière: Biologie cellulaire et moléculaire

Spécialité: Toxicologie

Thème

Elimination de Safranine O dans les solutions aqueuses par
***Arthrospira platensis* : modélisation et optimisation**

Présenté par :

BEN ALI Rabiaa

LIFA Ahlame

MEDAOUI Ouissal

ZOUARI AHMED Henda

Soutenue le: 07/06/2023.

Membre de jury :

Présidente : Dr. AOUMER Mariem

M.A.A Université d'El Oued

Examineur : Pr. DJAHRA Ali Boutlilise

M.C.A Université d'El Oued

Encadreur : Dr. HADDAD Larbi

M.C.A Université d'El Oued

Année Universitaire :2022 / 2023

الملخص

قمنا في هذه الدراسة باستخدام الطحالب كمادة مازة طبيعية منخفضة التكلفة لامتزاز الملون العضوي الصفرائين "safranine O" من المحلول المائي، تم دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للطحالب باستخدام التحليل الطيفي لتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، المسح بالمجهر الإلكتروني (MEB/SEM) وكذا استعمال تقنية مطيافية الأشعة السينية (DRX) وكذلك دراسة شحنة العينة (pHz). أجريت دراسات الامتزاز بنظام الدفعات من خلال متغيرات مختلفة مثل كتلة المادة المازة، درجة حموضة المحلول، زمن التلامس ودرجة الحرارة حيث اظهرت النتائج ان الكتلة مثالية لطحلب السبيرولين هي 98.12mg وان pH المثالي هو 9.88 والزمن المثالي 36 دقيقة. من خلال دراسة متساوي الحرارة تبين أن امتزاز صبغة الصفرائين يخضع لنموذج لانجمير و توث. قمنا بتطبيق نماذج الحركية من الدرجة شبه الأولى وشبه الثانية ونماذج الإنتشار داخل الجسيمات حيث بينت الدراسة الحركية أن الامتزاز يخضع لنموذج الرتبة شبه الثانية (PSO). كما تم تحديد معاملات الامتزاز الديناميكي الحراري، حيث أظهرت أن امتزاز الصفرائين على سطح الطحالب هو إجراء كيميائي ناشر للحرارة.

الكلمات المفتاحية : امتزاز، كتلة حيوية، طحالب، صفرائين، معالجة المياه.

abstract

In this study, we used seaweed as a low-cost natural adsorbent to adsorb the organic color safranin O from an aqueous solution. The physical and chemical properties of algae were studied using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM/SEM), X-ray spectroscopy technique (DRX), as well as the study of the sample charge (pHz). Adsorption studies were carried out in batches through different variables such as the mass of the adsorbent, the acidity of the solution, the contact time and the temperature. This study has proved that the ideal mass of spirulina algae is 98.12mg, the ideal pH is 9.88 and the ideal time is 36 minutes. Through an isothermal study, it was found that the dye safranin adsorption follows the Langmuir and Toth model. Pseudo-first and pseudo-second order kinetic models and intraparticle diffusion models were applied. The kinetic study has showed that the adsorption is subject to the quasi-second order model (PSO). The thermodynamic adsorption coefficients were determined, they proved that the adsorption of safranin on the seaweed surface is an exothermic chemical process.

Keywords: Adsorption, biomass, safranine O, spiruline microalgae, water treatment.

Résumé

Dans cette étude, nous avons utilisé des algues comme adsorbant naturel à faible coût pour adsorber la couleur organique safranine O d'une solution aqueuse. Les propriétés physiques et chimiques des algues ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de la microscopie électronique à balayage (MEB/SEM), de la technique de spectroscopie à rayons X (DRX), ainsi que de l'étude de la charge de l'échantillon (pHz). Des études d'adsorption ont été réalisées par des lots à travers différentes variables telles que la masse de l'adsorbant, l'acidité de la solution, le temps de contact et la température. Ces études ont prouvé que la masse idéale d'algue spiruline est 98.12mg, le pH idéal est 9.88 et le temps idéal est 36 minutes. Grâce à une étude isotherme, il a été constaté que l'adsorption du colorant safranine suit le modèle de Langmuir et Toth. Des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre et des modèles de diffusion intra particulaire ont été appliqués. L'étude cinétique a montré que l'adsorption est soumise au pseudo seconde ordre modèle (PSO). Les coefficients d'adsorption thermodynamique ont été déterminés, ils ont montré que l'adsorption de la safranine sur la surface des algues est un processus chimique exothermique.

Mots clés : Adsorption, biomasse, safranine O, microalgue spiruline, traitement de l'eau

Remerciements

Avant tout, nous dois remercier ALLAH tout puissant qui nous a donné l'envie, la force, le courage et les moyens afin de pouvoir accomplir ce travail.

Au terme de cette étude, nous tenons à remercier tous ceux et celles qui, par leurs aides, leurs compétences et leurs disponibilités, ont contribué à son aboutissement.

Nous témoignons ici notre reconnaissance à notre Directeur de thèse, Monsieur

Dr. Larbi HADDAD

pour sa grande disponibilité, et pour avoir mis à notre disposition tout le matériel nécessaire pour l'aboutissement de ce travail. Nous lui adressons notre gratitude pour leur disponibilité, les conseils et la patience qu'il a fait preuve tout au long de notre collaboration.

Nos vifs remerciements vont à Monsieur Abderrazak KIRAM, pour nous avoir fourni de la biomasse nécessaire pour cette étude.

Nous remercions, vivement et profondément, les membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail Dr. OUIMER Mariam et Dr. DJAHRA Ali Boutlilise

Enfin nous tenons à remercier les responsables des laboratoires pédagogiques la faculté de la science de la nature et de la vie de nous y avoir accueilli, et de nous avoir fourni les outils et le matériel dont nous avons besoin pour accomplir la partie expérimentale de cette étude.

Et toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Au nom d'ALLAH, que la prière et la paix soient sur nos prophète Mohammad.
Je dédie humblement le fruit de mon travail à ceux qui ont joué un rôle crucial dans ma vie.*

À mes chers parents, qui ont été ma source d'inspiration et de soutien constants,

*je vous dédie ce succès. Que Dieu vous préserve et vous comble de bénédictions. À ma mère,
tu as été mon roc, ma force et ma motivation inébranlable. Que Dieu exauce tous tes vœux.*

*À mes sœurs, Mona, Dada, Sabren, Oum el -Hana'a, Maymouna, Marwa, Maryam et
Kholoud, votre présence et votre soutien ont été d'une importance capitale dans ma vie. Que
Dieu vous comble de fierté et de succès. À mes frères, Muhammad, Ahmed et Ali, vous êtes
les piliers de ma vie.*

*Je vous dédie également ce travail avec amour et gratitude. Je suis profondément
reconnaissant envers le respecté professeur Haddad Arabi, qui a été un guide précieux et un
soutien inestimable tout au long de ce parcours.*

*À mes chers amis, Henda, Ahlem, Khadidja et Wissal, je vous présente mes plus sincères
excuses pour les difficultés que j'ai pu causer. Que Dieu vous accorde le succès et la
satisfaction dans toutes vos entreprises.*

*Un sincère merci à mes collègues de travail et au personnel médical, en particulier au Dr
Fathi Talbi, pour leur soutien précieux pendant ma maladie, mon travail et mes études. Je
vous suis extrêmement reconnaissant et je vous prie d'accepter mes excuses pour toutes les
éventuelles incommodités. Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude envers tous ceux qui
ont joué un rôle important dans ma vie, même si ma mémoire ne peut les mentionner
individuellement. Votre soutien et votre présence ont été précieux et appréciés. Merci
infiniment.*

Râ bja

إهداء

أقدم اهدائي إلى أمي الحبيبة وأبي
إلى قرتي عيني ولدائي ذاكروماهر وأدعو الله أن يصلحهما ويجعلهما من حفظة القرآن الكريم
إلى زوجي أشكره على دعمه
إلى إخوتي وأخواتي وأولادهم، وزوجات إخوتي
إلى عائلة زوجي وخاصة والده وهو بمثابة أبي الشيخ الطيب محضي داعية المولى عز وجل أن
يحفظه ويشفيه
إلى صديقاتي.. وزميلاتي وكل من يعرفني.

إهداء

الحمد لله حمدا يليق بجلاله على توفيقه وعونه أن أعاننا على إتمام هذا العمل
الى عائلتي التي لولاها لما وصلت الى ما أنا عليه :
الى سندي في الحياة , الى من علمني وأرشدني وقوم خطواتي وأنار لي الطريق الى أبي حبيب قلبي
عبد الرزاق مداوي أطال الله في عمره
الى من ترافقني دعواتها , الى نبع الحنان ووبهجة العمر ومن تحملت معي مشقة هذا العمل الى أمي
حبيبة قلبي
فاطمة ورقلي أطال الله في عمرها
الى عزي وسندي وضلعي الثابت الذي لا يميل الى اخوتي العطرة ومحمد الأمين و منال وأحمد
وزوجت اخي عزيزة الى الكتاكيت لؤي وسيرين وأنيس ورانيا ورامي
الى رفيقة الدرب سهير يمبجي
الى رفيقاتي هندة , ربيعة , احلام وخديجة
والى كل من دعمني وشجعني لاكمال مشواري الدراسي وفرح لفرحتي من قريب أو بعيد
اليكم أهدي ثمرة هذا العمل
كما أهدي ثمرة جهدي لأستاذي الكريم الدكتور: العربي حداد من رافق خطانا وعمل معنا يدا بيد
حتى أتممنا هذا العمل
وأخيرا أهدي هذا العمل لكل باحث وطالب علم على أمل أن ينفع الله به كل سالك لطريق العلم

وصال

Dédicace

A mes anges, ALYA, AYDA et MARIA Je dédie ce mémoire de thèse pour la joie de la vie qu'ils m'offrent, pour leur courage et leur patience d'avoir supportés mon absence durant mes études, mes crises, ma colère et mes sauts d'humeur.

J'espère qu'ils comprendront un jour.

Je dédie cette thèse et ma profonde gratitude à ma mère KHADIDJA et mon père SALAH pour l'éducation qu'ils m'ont prodigué ; avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour le sens du devoir qu'ils m'ont enseigné depuis mon enfance et à qui je m'adresse au dieu les vœux les plus ardents pour la conservation de leur santé et de leur vie.

A mon mari ABD-ELHALIM pour sa patience, son soutien sans faille et ses encouragements qui m'ont aidé à aller jusqu'au bout de cette thèse. Trouvez ici l'expression de ma profonde gratitude pour votre soutien moral et matériel. Que Dieu vous donne santé et bonheur.

A mes frères et mes sœurs pour votre encouragement, votre amour et pour tous les moments de bonheur qu'on partage ensemble. Votre présence à mes côtés est d'un réconfort immense. Que dieu vos garde et qu'on soit toujours unis.

A mes nièces, Zineb et Rokia, mes compagnons d'études, je vous souhaite réussite et excellence dans tous les domaines.

À mes collègues que Dieu m'a accordés, Ahlam Rabia, Wissal et Khadidja.

HENDA

SOMMAIRE

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Liste des symboles	III
Liste des abréviations	IV
Introduction générale	1
Partie 1: Synthèse Bibliographique	
Chapitre 01 : Pollution des Eaux	
1. Pollution de l'environnement	5
1.1. Pollution des eaux	5
1.2. Pollution des sols	5
1.3. Pollution de l'air	5
2. La pollution des eaux	7
2.1. Les différentes origines de la pollution des eaux	7
2.1.1. Pollution d'origine domestique	7
2.1.2. Pollution d'origine industrielle	8
2.1.3. Pollution d'origine agricole	8
2.1.4. Pollution d'origine naturelle	9
2.1.5. Pollution par les eaux pluviales	9
3. Principaux polluants de l'eau	9
3.1. Les polluants chimiques	9
3.2. Les polluants physiques	9
3.3. Les polluants biologiques	10
4. Principaux types de polluants	10
4.1. Polluants inorganiques	10
4.2. Polluants organiques	10

5. Les techniques de traitement de l'eau	12
5.1. Techniques physiques	12
5.1.1. Filtration membranaire	12
5.1.2. Coagulation/Floculation	12
5.2. Techniques thermiques	13
5.3. Techniques chimiques	13
5.4. Techniques biologiques	13
6. Technique modernes de filtration de l'eau	14
6.1. Photocatalyse	14
6.2. Rayons ultraviolets	14
6.3. Microfiltration	14
6.4. Ultrafiltration	14
6.5. Nanofiltration	15
6.6. Adsorption	15
7. Technique d'adsorption par Bio-adsorbants	15
7.1. Argiles actives	15
7.2. Charbon	16
7.3. Déchets agricoles	17
7.4. Polymères	18
7.5. Les algues et leur grand groupe	18
Chapitre 02: Adsorption et Micro-algues	
1. L'adsorption	21
1.1. Types d'adsorption	21
1.2. Mécanismes d'adsorption	22
1.3. Adsorbants – Adsorbat	23
1.3.1. Adsorbat	23

1.3.2. Adsorbants	23
1.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	25
1.5. L'isotherme	25
1.5.1. Classification des isothermes	26
1.5.2. Modalisation des isothermes d'adsorption	28
1.6. Cinétique d'absorption	29
1.6.1. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre	29
1.6.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre	30
2. Présentation de la spiruline (<i>Arthrospira platensis</i>)	31
2.1. Généralité sur les algues	31
2.2. Définition de spirulina	32
2.3. Description Morphologique	32
2.4. Taxonomie	34
2.5. Milieu Cultural	35
2.6. Facteurs climatiques	36
Partie 2: Etude Expérimentale	
Chapitre 03: Matériels et Méthodes	
1. Matériels	41
1.1. Les Outils	41
1.2. Les appareils	42
1.3. Les verreries	43
1.4. Produits chimiques	44
2. Méthode	45
2.1. Préparation des solutions	45
2.2. Préparation des micro algues	45
2.3. Étude des Caractéristiques de la biomasse étudiée	46

2.3.1. Etude de la charge d'un échantillon (potentiel d'hydrogene pH_z)	46
2.3.2. Analyse Infrarouge	46
2.3.3. Analyse par Diffraction des Rayon X sur poudre (DRX)	47
2.3.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	49
3. La Safranine O	50
3.1. Définition de Safranine O	50
3.2. Propriétés physiques et chimiques de la Safranine	51
3.3. Préparation de la solution mère	51
4. Expériences d'adsorption	52
4.1. Méthodologie des surfaces de réponses (Désigne RSM)	52
4.2. Les plans de Box-Behnken	54
4.3. Test de confirmation	55
4.4. Modélisation Thermodynamique	55
4.5. Cinétique d'adsorption	55
Chapitre 04: Resultats et Discussions	
1. Résultats Etude des propriétés physico-chimiques	58
2. Expériences d'adsorption	62
3. Etude cinétique	72
4. Modélisation isotherme, Langmuir, Freundlich et Toth	73
5. Diffusion moléculaire dans les pores	76
6. Etude thermodynamique de l'adsorption	78
7. Mécanisme l'adsorption	79
Conclusion	82
Références bibliographique	84
Les annexes	98

Liste de figure

Figure	Titre	Page
01	pollution de l'eau	6
02	pollution des sols	6
03	pollution de l'air	6
04	rouge de Congo	11
05	Orange de méthylène	11
06	bleu de méthylène	11
07	Mécanisme d'adsorption	23
08	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	24
09	Classes des isothermes	26
10	Micrographie de <i>S. platensis</i> (A) microscopie optique (X400) axénique, (B) micrographie électronique à balayage d'un trichome, (C) micrographie électronique à balayage d'une partie d'un trichome, (D) micrographie électronique à balayage de trichome non axéniques	33
11	Les différents espaces de la spiruline (A) spiralé, (B) ondulée, (C) droit	34
12	Ferme EL-KIRAM Biskra	40
13	Spirulina Al-kIRAM	40
14	Biomasse micro algues avant et après broyage	45
15	Spectromètre FTIR Cary 630	47
16	appareil PROTO penetchop	48
17	Représentation du phénomène de diffraction des rayons X	49
18	La microscopie électronique à balayage (MEB) ; Phenom ProX	50
19	Structure De Safranine-O	51
20	Le solution mère de Safranine O	52
21	Plan de Box-Behnken pour trois facteurs	54
22	Courbe d'étude de la charge de la biomasse	58
23	Spectres FTIR de la Spiruline micro algues	59
24	DRX	61
25	Images SEM et spectres EDX de (a) SMA, et (b) SMA après adsorption de safranine o	62

26	Tracé de la relation entre les valeurs prédites et réelles de l'élimination de la safranine (%)	65
27	Graphiques de perturbation pour l'efficacité d'élimination du colorant de SO ; (A) dose d'adsorbant ; (B) temps et (C) pH.	68
28	Effets individuels, de la masse, le temps et du pH	69
29	(a) Tracé de surface de réponse 3D, (b) et tracé de contour de l'efficacité d'élimination du colorant (DR%) montrant l'interaction entre le temps et la dose d'adsorbant	70
30	(a) Tracé de surface de réponse 3D, et (b) tracé de contour de l'efficacité d'élimination du colorant (%) montrant l'interaction entre le pH et la masse	70
31	Tracé de l'environnement et de la réponse d'adsorption en termes de temps d'agitation et de pH	71
32	Rampes de désirabilité pour l'optimisation des paramètres d'entrée d'adsorption importants pour l'élimination du colorant SO par SMA	72
33	Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant SO par SMA (pH initial de la solution = pH 9.88, dose d'adsorbant = 98.12mg, temps= 36 min, et volume de solution = 100 ml).	73
34	Graphiques isothermes de Langmuir, Freundlich et Toth pour l'adsorption du colorant SO sur SMA	74
35	Courbes de diffusion intra particulaire pour l'adsorption de SO sur SMA à différentes concentrations initiales (pH initial de la solution pH = 9.88, dose d'adsorbant = 98.12mg, temps = 36 min, et volume de solution = 100 mL)	77
36	Courbe Thermodynamique de l'adsorption de la SO	79
37	Illustration de l'interaction possible entre la surfaces des SMA et la colorants SO	80

Liste de tableaux

N Tableau	Titre	Page
01	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	11
02	Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	22
03	Classification d' <i>Arthrospira platensis</i> selon le centre américain pour les informations biotechnologiques	35
04	Les outils utilisés dans notre travail.	41
05	Les appareils utilisés dans la préparation des produits et des solutions et pour les mesurer.	42
06	Les verreries utilisées dans la préparation des solutions et pour faire les réactions chimiques.	43
07	Les produits chimiques et leur formule chimique.	44
08	Propriétés physiques et chimiques de la Safranine	51
09	les Expériences d'adsorption selon le (Désigne RSM)	53
10	Les valeurs de concentration atomique et massique de la biomasse avant et après adsorption	63
11	Plan d'expérience de conception de Box-Behnken et facteurs	63
12	Valeurs réelles et prédites des rendements d'élimination de SO	64
13	Analyse de la variance (ANOVA) du modèle quadratique de surface de réponse pour l'efficacité d'élimination du Safranine O	66
14	Statistiques d'ajustement	67

15	Expériences de confirmation	72
16	Résultats de l'isotherme d'adsorption du colorant safranine O	75
17	Résultats de paramètre d'équilibre (RL) qui obtenues à différentes concentrations initiales de colorant SO	75
18	Paramètres cinétiques PFO et PSO pour l'adsorption de SO sur SMA	76
19	Paramètres du modèle de diffusion intra particulaire	78
20	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant SO par SMA	79

Liste d'abrivation

abrivation	
SMA	Spiruline microalgues
SMA-A	Spiruline microalgues après absorption de safranine
SMA-B	Spiruline microalgues avant absorption
SEM	Scanning Electron Microscopy
BBD	Box-Behnken design
ANOVA	Analysis of variance
FTIR	Fourier Transform Infra Red spectroscopy
NaOH	Hydroxyde de sodium.
HCl	Hydroxyde de sodium Acide chlorhydrique
NaCl	Chlorure de sodium
RSM	Méthodologie des surfaces de réponse
PFO	Pseudo- premier ordre
PSO	Pseudo-second ordre
pH	Potentiel d'hydrogène
SO	Safranine o

Liste de symbole

Symbols	Signifie	Unite
SO	Safranine O	
ΔG	Énergie libre de Gibbs	(kJ/mol).
ΔH	Représente la variation d'enthalpie standard (enthalpie)	(kJ/mol.K).
ΔS°	Représente la variation d'entropie standard	(kJ/mol)
T	Température absolue	(Kelvin).
R_L	Paramètre d'équilibre	
Co	La Concentration initiale de SO	(mg/L)
C0	La concentration initiale de l'adsorbant	(mg/g)
Ce	La concentration de l'adsorbant à l'équilibre	(mg/l)
q_e	La quantité adsorbée à l'équilibre	(mg/g)
q_m	La quantité maximale adsorbée	(mg/g)
q max	Capacité maximale d'adsorption de Langmuir	(mg/g)
Ka	Adsorption de Langmuir constante	
PFO	Pseudo- premier ordre	
PSO	Pseudo-second ordre	

Ki	Vitesse initiale d'adsorption	
Kd	Coefficient de distribution d'adsorption	
qt	Quantités de SO adsorbées au temps t	
k_L	Constante de vitesse du FOP	(1/min)
K2 :	Constante de vitesse PSO	(g/mg/min)
t :	Temps	(Min)

Introduction

Introduction

L'eau représente l'une des dimensions stratégiques importantes dans la création de la vie sous toutes ses formes. La relation entre la santé des populations humaines et la salubrité de l'eau potable remonte à plus de 200 000 ans, à l'arrivée des premiers humains modernes. À l'instar des chasseurs-cueilleurs, nous étions directement tributaires de la disponibilité de ressources dans notre environnement immédiat – la plus importante d'entre elles étant une eau de boisson fiable et salubre. Plus tard, lorsque nous avons développé l'agriculture et l'industrie, l'exploitation et l'altération de l'environnement par l'homme se sont accélérées et ont affecté la santé des zones humides qui, pour un certain nombre, ne sont plus en mesure de fournir l'eau potable salubre dont nous dépendons. Aujourd'hui, beaucoup de sources d'eau potable (et d'irrigation) contiennent des polluants toxiques qui empoisonnent les plantes, les poissons et les populations humaines.^[01]

D'un point de vue appliqué, l'importance des algues est devenue évidente dans divers domaines tels que l'alimentation, l'agriculture, l'industrie et la médecine. Cependant, il présente un grand avantage dans les processus de purification de l'eau, en raison de la génération d'oxygène nécessaire à la croissance des bactéries. Activité aérobie dans le démantèlement et l'élimination des déchets organiques, outre que les algues jouent un rôle majeur dans l'absorption des métaux lourds et des matières organiques et inorganiques des eaux, ce qui contribue à la purification de l'eau et les débarrasser des polluants.^[1]

La microalgue *Spirulina platensis* proposée dans la présente étude appartient à la famille des cyanobactéries. Leur croissance est peu sensible à paramètres environnementaux fluctuants^[1]. En conséquence, cette biomasse à croissance rapide a développé une plus grande faisabilité pour la production de biodiesel^[2]. De plus, les groupes fonctionnels enrichis de la Spiruline platensis aide également à l'adsorption des ions métalliques. Le peptidoglycane, les phospholipides et les lipopolysaccharides sont quelques-uns des groupes fonctionnels anioniques de cette espèce qui pourraient aider à la liaison des métaux. Les espèces d'algues contiennent également des groupes fonctionnels importants tels que le sulfate, le phosphate, l'hydroxyle, le carbonyle et d'autres groupes chargés qui privilégier la liaison aux métaux lourds

[3]. Cette microalgue, outre de lourds métaux, a également été couramment utilisée pour l'adsorption de colorants contenant effluents [4].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants une fois qu'ils sont dissouts dans l'eau, ils seront parfois ardues à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradables [5]. [6], donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisance pour notre environnement. Alors il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration [7].

Nous souffrons actuellement d'une pénurie et d'une pollution des ressources d'eau en raison du grand développement industriel et de la Surpopulation, C'est ce qui nous a poussés à chercher un moyen simple et facile de purifier cette eau et de l'utiliser, On sait que ces méthodes sont nombreuses, cependant, l'auto épuration à l'aide de microorganismes (Spiruline) reste l'une des plus importantes de ces voies. De là, est née l'idée de notre mémoire, qui vise à :

- Une étude expérimentale de la capacité des algues (spiruline) à purifier l'eau polluée par le colorants safranine o.
- La possibilité de bénéficier de l'eau issue du processus de purification dans divers aspects de la vie.

Nous avons segmenté notre mémoire en deux parties la première partie synthèse bibliographique sera consiste deux chapitres : Pollution Des Eaux, et Adsorption et Microalgues, et la deuxième partie l'étude experimental sera destinée deux chapitre Matériels et Méthodes et Résultats et Discussion.

Partie 1:
Synthèse Bibliographique

Chapitre 01 :
Pollution des Eaux

1. Pollution de l'environnement :

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement [\[8\]](#).

1.1.Pollution des eaux :

L'eau est le vecteur choisi par l'homme pour éliminer la plupart de ses déchets. Les différentes applications de l'eau par l'homme donnent lieu à la formation des eaux usées, présentes en différentes concentrations. D'autre part, presque tous les processus industriels et artisanaux consomment de l'eau et rejettent des eaux résiduelles [\[9\]](#).

1.2.Pollution des sols :

La dégradation du sol peut être considérée comme une accumulation de plusieurs effets provoqués par les polluants anthropologiques sur les diverses transformations physique, chimique et biologique se déroulant dans le sol [\[10\]](#). Beaucoup de substances sont absorbées par les plantes et, dans certaines conditions sont tellement accumulées qu'elles peuvent causer des dommages chez les animaux et les hommes à travers la chaîne alimentaire [\[11\]](#).

1.3.Pollution de l'air :

La pollution de l'air signifie l'ensemble des rejets de composés toxiques libérés par l'homme dans l'atmosphère, mais aussi les substances malodorantes qui sans être vraiment dangereuses dans l'immédiat pour les organismes vivants exercent tout de même une action perturbatrice sur l'environnement [\[10\]](#)



Figure 01: pollution des eaux



Figure 02: pollution des sols

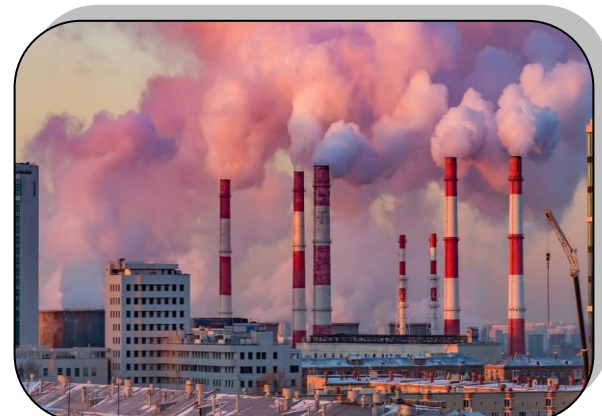


Figure 03: pollution de l'air

2. La pollution des eaux :

La pollution des eaux est définie comme une modification des caractéristiques naturelles de celle-ci et elles nécessitent un traitement pour qu'en peut l'utilisées. Ces éléments indésirables proviennent des excréments chimiques, des rejets provenant d'industries divers et du lessivage des terrains traversés. Le problème de la pollution des eaux représente la cause majeure de la diminution des ressources d'eau potable dans le monde.

La pollution des eaux est toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou à rendre cette eau dangereuse ou préjudiciable du point de vue, soit de la santé, de la sécurité et du bien-être publique, soit de ses usages destinés à des fins domestiques, commerciales, industrielles, agricoles, récréatives et autres, soit de la faune sauvage et aquatique [\[12\]](#)

2.1. Les différentes origines de la pollution des eaux :

L'eau est une ressource indispensable aux activités humaines et pour tout organisme vivant. La pollution de l'eau se traduit par une dégradation des caractères physiques, chimiques, biologiques ou bactériologiques.

L'origine des substances polluantes est diverse. Ainsi, on distingue les pollutions d'origine domestique, industrielle, issues des phénomènes naturels [\[13\]](#), la pollution par les eaux pluviales et la pollution par les substances associées au traitement des eaux.

2.1.1. Pollution d'origine domestique :

Les rejets domestiques, les eaux usées des habitations et des commerces entraînent la pollution urbaine de l'eau, elle est liée aux grandes concentrations urbaines. Les polluants urbains sont représentés par les déchets domestiques, les eaux d'égout et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [\[14\]](#)

2.1.2. Pollution d'origine industrielle :

Les usines sont toujours implantées au bord de l'eau (rivière, canal ou mer) pour des raisons diverses ; l'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques, elle peut devenir solvant, fluide thermique ou simplement liquide facile à manipuler. Ces propriétés expliquent pourquoi l'eau est impliquée dans toutes les grandes activités industrielles ; les usines utilisent l'eau de manière répétée au cours des stades successifs de la chaîne de fabrication. En effet, toute activité industrielle engendre des rejets polluants [\[15\]](#) ; notamment de tanneries (cadmium, chrome), de papeteries (mercure), d'usines de fabrication de chlore (mercure) et d'usines métallurgiques ; [\[16\]](#) qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées ni recyclées [\[15\]](#).

2.1.3. Pollution d'origine agricole :

L'agriculture, l'élevage et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterrains. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [\[17\]](#).

• Utilisation des engrais en agriculture :

La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés et phosphatés. Il est admis qu'une fertilisation minérale se solde par un accroissement des rendements mais les doses élevées appliquées, généralement supérieures aux besoins réels des cultures, génèrent des excès d'azote qui peuvent entraver la production agricole par plusieurs mécanismes et polluer l'environnement. Au total, les excès d'azote contaminent entre autres les eaux souterraines et menacent la santé humaine et animale [\[17\]](#).

• Utilisation des pesticides en agriculture :

Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre leurs ennemis afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux des nappes par des substances toxiques (pesticides). Chez l'Homme, l'ingestion de doses excessives de nitrates dans l'eau de

boisson provoque ce qu'on appelle la maladie du sang bleu ou méthémoglobinémie constatée en 1945 aux USA et après en Europe [\[17\]](#).

2.1.4. Pollution d'origine naturelle :

Cette pollution est due à des substances contaminent l'eau présentes naturellement dans l'environnement, leur origine est des roches qui environnent ces eaux, soit les eaux de surfaces ou souterraines. Ces substances sont inorganiques comme le baryum, l'arsenic, les fluorures, le sodium, les chlorures, le mercure, le cadmium... [\[18\]](#)

2.1.5. Pollution par les eaux pluviales :

La pollution de l'air influence sur la qualité de l'eau des pluies, les fumées industrielle, les poussières et les résidus d'échappement des véhicules peuvent contaminer l'eau pluviales [\[17\]](#).

3. Principaux polluants de l'eau :

3.1. Les polluants chimiques :

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple : les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autre sel, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses [\[19\]](#). Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories : Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autre éléments toxiques [\[20\]](#).

3.2. Les polluants physiques

IL s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variées dans l'eau ; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourdes que l'eau elle-même), les matières flottantes (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau) [\[20\]](#).

3.3. Les polluants biologiques :

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète :

Les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable par conséquent l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes [\[21\]](#).

4. Principaux types de polluants :

4.1. Polluants inorganiques :

Cette catégorie de polluants comprend surtout les métaux lourds, tels que : le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn), le cobalt (Co), le manganèse (Mn). Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg). Ces espèces sont présentes dans les sols à état solide sous forme de traces. Les phénomènes d'érosion les mettent en solution ou en suspension. En plus, de nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent ces métaux, d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [\[23\]](#). L'implantation de certaines unités industrielles à proximité des fleuves pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations sont aussi une source de pollution des eaux. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes [\[22\]](#) [\[24\]](#).

4.2. Polluants organiques :

Les polluants organiques sont les plus abondants et potentiellement les plus dangereux. Certaines de ces matières sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ces polluants peuvent être classés par familles. On trouve, les phénols, les hydrocarbures, les colorants, les détergents et les pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces substances organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels et agroalimentaires. Ces matières organiques provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune [\[22\]](#).

- **Les colorants :**

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée



Figure 04 : Rouge de Congo



Figure 05 : Orange de méthylène



Figure 06 : bleu de méthylène

Tableau 01 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [\[23\]](#).

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [\[25\]](#).

5. Les techniques de traitement de l'eau :

5.1. Techniques physiques :

5.1.1. Filtration membranaire :

La filtration membranaire est une technique de filtration basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane dont les propriétés sont spécifiques. Elle permet de séparer des substances contenues dans l'eau ; le spectre de ces substances va des particules solides jusqu'aux molécules. La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques [\[26\]](#).

5.1.2. Coagulation/Floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants : elles permettent de rassembler des ions, des molécules ou des colloïdes par un jeu complexe de phénomènes physico-chimiques (précipitation, adsorption...) dans le but de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) avant un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable les substances organiques malgré leur état dissous [\[27\]](#). Toutefois, ce procédé génère des

quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

5.2. Techniques thermiques :

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cette méthode est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables, elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à hautes températures. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent dans la plupart des cas la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [\[28\]](#).

5.3. Techniques chimiques :

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide) ; des oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible [\[29\]](#).

5.4. Techniques biologiques :

La décomposition des composés organiques par voie biologique est assurée par l'action des microorganismes. C'est une technique stable, économique et extrêmement efficace pour le traitement des effluents industriels sans utilisation des réactifs chimiques. Toutefois, cette technique connaît des limites : (a) si la biodégradation de la matière organique par voie biologique peut être complète, elle exige souvent des volumes de rétention importants [\[30\]](#). (b) Cette technique n'est pas toujours applicable sur les effluents industriels lorsque de trop fortes variations de concentration de polluant se produisent car les microorganismes sont lents à s'adapter aux variations de la toxicité [\[31\]](#).

6. Technique modernes de filtration de l'eau :

6.1. Photocatalyse :

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide [\[32\]](#).

6.2. Rayons ultraviolets :

Le rayonnement ultraviolet est composé de rayonnements électromagnétiques, tout comme la lumière visible, de signaux radar et de signaux radio. Les rayonnements électromagnétiques sont transmis sous la forme d'ondes. Les ondes peuvent être décrites par leur longueur d'onde ou par leur fréquence et leur intensité (force ou amplitude de l'onde). La longueur d'onde est la longueur du cycle complet d'une onde. En ce qui concerne les rayons ultraviolets du spectre, souvent appelés rayons UV, la longueur d'onde est mesurée en nanomètres (nm), 1 nm équivalant à un millionième de millimètre [\[33\]](#).

6.3. Microfiltration :

La microfiltration est un procédé de séparation dont les pores des membranes sont compris entre 0,1 et 10 μm . Cette membrane est utilisée pour concentrer les macromolécules (homogénat et cellules sanguines). Elle permet de purifier (stériliser) les liquides contenant des contaminants comme les bactéries, les teintures pigmentées, les matières colloïdales et les matières en suspension. La microfiltration est fréquemment utilisée dans les applications de réutilisation des eaux usées [\[34\]](#).

6.4. Ultrafiltration :

L'ultrafiltration met a profil l'utilisation des membranes microporeuses dont le diamètre de pore sont compris entre 1 et 100 nm. Ces membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) mais retiennent les virus et les molécules organiques de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes) [\[35\]](#). A cet effet, cette technique est utilisée pour l'élimination de macrosolutés qui se trouvent dans les effluents ou dans les eaux usées domestiques ou industrielles. Une des premières applications commerciales de la membrane d'ultrafiltration a été le recyclage de la peinture dans les chaînes de fabrication d'automobiles.

6.5. Nanofiltration :

La nanofiltration se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La membrane est de type poreux. Les mesures prises au microscope à force atomique indiquent que, la plupart des pores de la membrane de nanofiltration (NF) sont distribués entre 0,3 et 2 nm de diamètre [36]. La membrane de nanofiltration permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre [37]. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les molécules organiques non ionisées de masse molaire supérieure à 250 g/mol y sont fortement retenus [38]. Les domaines d'application de ce type de la membrane ne cessent d'augmenter. Ainsi, elle est de plus en plus utilisée dans l'adoucissement des eaux, la désulfatation et la rétention des complexes de métaux lourds. Elle est également utilisée pour l'élimination des couleurs, de la matière organique naturelle et de quelques polluants organiques tels que les pesticides [39].

6.6. Adsorption :

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles [40] [41].

7. Technique d'adsorption "Bio-adsorbants" :

7.1. Argiles activées :

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [42].

a. Montmorillonite (argile plastique) :

Le nom vient de la localité française de Montmorillon, dans la Vienne où existait un filon aujourd'hui épuisé et de la localité de Sommières, dans le Gard. Il s'agit de minéral phyllithe

de couleur blanche à trois couches, notamment la couche octaédrique prise entre deux couches tétraédriques. La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. et appartenant au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates. Elle est aussi utilisée comme matière adsorbant dans le traitement des eaux [\[43\]](#).

b. Kaolin (argile blanche) :

Cette roche argileuse tire son nom du site chinois kao-Ling, où elle fut découverte. Son nom est dérivé du terme chinois "gao ling" traduit par "hautes collines". On appelle la roche kaolin et le minéral argileux kaolinite. Cette argile blanche, douce, friable, réfractaire, contient autant d'aluminium que de silice. Riche en silice et peu concentrée en sels minéraux, elle est utilisée pour la fabrication de porcelaine et de céramique. C'est une des rares argile inerte chimiquement. Cette caractéristique en fait un composant idéal pour l'adsorption [\[44\]](#).

c. Illite (argile verte) :

Son nom fait référence à l'Illinois, aux États-Unis où elle a été étudiée. Sa composition est riche en calcium (14%), en fer (9%) et pauvre en magnésium. Elle présente un bon pouvoir d'absorption environ 25 % de son poids et un faible pouvoir d'adsorption. Cette argile est retrouvée dans le nord de la France où elle est connue pour ces propriétés. Malgré sa composition, elle est tout de même de qualité inférieure à la Montmorillonite. Elle se révèle néanmoins avoir un pouvoir d'absorption important. On l'utilise en tant que cataplasme épais à appliquer sur les contusions diverses (entorse...), ou encore pour absorber des impuretés (déchets organiques, micro-organismes,) [\[44\]](#).

7.2. Charbon :

a. Charbons actifs :

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique [\[45\]](#).

b. Biocharbon (biochar) :

Le bio charbon (appelé aussi bio char) est le produit riche en carbone obtenu lorsque biomasse, comme le bois, le fumier ou les feuilles, est chauffée dans un conteneur avec peu ou pas d'air disponible. En plus technique termes, BC est produit par ce qu'on appelle la décomposition thermique de matières organiques sous réserve limitée d'oxygène (O₂) et à température relativement basse (<700C°), Le terme « BC » est un développement relativement contemporain, en évolution conjointement avec la gestion des sols, la séquestration des carbones problèmes et immobilisation des polluants [\[46\]](#).

7.3. Déchets agricoles :**a. Ecorces de fruits (Orange -Grenade -Banane)****b. Crottes de palmier (graines de dates – feuille de palmier)**

Ces dernières années, le processus d'adsorption a été reconnu comme une méthode efficace et économique pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées car il offre une flexibilité dans la conception et le fonctionnement afin de produire des effluents traités de haute qualité aux normes souhaitées pour l'élimination et de plus les adsorbants peuvent être régénéré par désorption appropriée. Le charbon actif était l'adsorbant le plus utilisé, mais il est relativement cher. La demande actuelle d'adsorbants sûrs, respectueux de l'environnement, facilement disponibles et à faible coût pour l'élimination des métaux lourds des eaux contaminées a nécessité l'intérêt de la recherche pour la production d'alternatives à faible coût, c'est pourquoi il est urgent que toutes les sources possibles d'agro et d'horticulture Des adsorbants à base de faible coût doivent être explorés et leur faisabilité pour l'élimination des métaux lourds doit être étudiée avec divers paramètres affectant. Cet article passe en revue les méthodes actuelles pour explorer les adsorbants à faible coût et leurs techniques d'utilisation pour divers sous-produits de déchets agricoles et horticoles tels que la bagasse de canne à sucre, la balle de riz, les écorces d'orange, coquille d'amande, sciure de bois, coques de soja, coques de graines de coton, son de riz, sciure de cocotier, déchets de sagou, carbone de poix de banane, coque de noix de coco, fibre pressée de palmier, argile et certains bioadsorbants, etc. qui sont abondamment et facilement disponibles en Inde pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées [\[47\]](#).

7.4. Polymères :

C'est composé ou un partiel, à un poids partiel constitué de chaînes de particules similaires et répétitives, et ils sont appelés monomères. Les substances ou des propriétés uniques, en fonction de type de molécules liées et de la manière dont elles sont liées. Au fur et à mesure que ces matériaux, se plient et allongent certaine, polymères tels que le caoutchouc et les polymères sont devenus un rôle fondamental et important dans les utilisations de la vie quotidienne, en raison de leur propriété unique [\[46\]](#).

a. Polymères naturels (polyacrylamide) :

La source de ces polymères est végétale ou animale comme la soie, la cellulose, le coton, l'amidon, les protéines, la laine... [\[48\]](#).

b. Polymères naturels modifiés :

On obtient ces polymères en joignant des groupes atomiques au polymère naturel, ou en combinant un polymère naturel avec un autre synthétique, et parmi les polymères modifiés il y a le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose [\[48\]](#).

7.5. Les algues et leur grand groupe :

En général, le terme algue fusionne quatre grands groupes qui sont différenciées par rapport à la couleur, Chaque groupe contient des classes, qui elle-même contient des centaines d'espèces [\[49\]](#).

a. Les algues vertes (Chlorophycées) :

Elles sont de formes très variées, uni-ou pluricellulaires. Leurs plastes sont colorés en vert par les chlorophylles a et b, auxquelles sont associés des carotènes et des xanthophylles. La photosynthèse permet la formation d'amidon, comme pour les plantes supérieures, la plupart des algues vertes vivent en eau douce ou en milieux marins, mais certaines espèces peuvent également se développer sur terre. Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux, favorisant ainsi la vie animale [\[49\]](#).

b. Les algues brunes (Phéophycées) :

La couleur brune de ces algues résulte de la dominance du pigment xanthophylle, la fucoxanthine, qui masque les autres pigments (chlorophylle a et c, ainsi que le bêta-carotène). Toutes possèdent une structure pluricellulaire, mais leurs dimensions varient depuis les éléments microscopiques jusqu'aux très grands spécimens. La grande majorité des algues brunes sont marines [\[49\]](#).

c. Les algues rouges (Rhodophycées) :

Les rhodophycées ou algues rouges forment un groupe très diversifié. Ces algues doivent leur couleur à la présence de plastides roses dans lesquels un pigment rouge, la phycoérythrine, est associé à plusieurs autres pigments dont les chlorophylles. La plupart de ces algues rouges sont pluricellulaires et marines, mais il existe quelques formes unicellulaires et quelques-unes vivent également en eau douce. Les algues rouges sont divisées en deux groupes : celui des Bangiophycées (qualifiées de primitives) et celui des Floridéophycées (plus complexes). Elles se distinguent généralement par leur cycle de reproduction particulièrement complexe [\[49\]](#).

d. Les Cyanobactéries :

Les cyanobactéries ou les algues bleues sont constituées des colonies de taille, de forme et de couleur très variables. Comme les algues rouges, elles possèdent des pigments surnuméraires bleus (Phycocyanines) et rouges (Phycoérythrines) qui masquent la chlorophylle a. En dépit de leur nom ancien d'algues bleues, elles sont rarement bleues mais plus souvent rouges, vertes avec des reflets bleutés, violets, bruns, jaunes ou orangés. La plupart d'entre elles ont une consistance gélatineuse voire gluante en raison des mucilages qu'elles sécrètent [\[49\]](#).

Chapitre 02 :
Adsorption et Microalgues

1. L'adsorption :

Le terme adsorption comprend l'absorption de composants gazeux ou liquides du mélange à partir de la surface externe et/ou interne du solide poreux. En génie chimique. L'adsorption est appelée processus de séparation au cours duquel des composants spécifiques d'une phase d'un liquide ou d'un gaz sont transférés à la surface d'un adsorbant solide [\[50\]](#).

L'adsorption est un processus de séparation à l'équilibre bien connu et une méthode efficace pour les applications de décontamination de l'eau [\[51\]](#). L'adsorption s'est avérée être supérieure aux autres techniques de réutilisation de l'eau en termes de coût initial, de flexibilité et de simplicité de conception, de cas de fonctionnement et d'insensibilité aux polluants toxiques.

1.1. Types d'adsorption :

L'adsorption à la surface ou à l'interface résulte en grande partie des forces de liaison entre les atomes, les molécules et les ions de l'adsorbat et la surface [\[52\]](#). Selon la nature des forces impliquées, l'adsorption peut donc être divisée en deux types

- a) **Adsorption physique (ou physisorption) :** La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [\[53\]](#), [\[54\]](#).
- b) **L'adsorption chimique (ou chimisorption) :** La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Elle est essentiellement irréversible et engendre une couche mono moléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et des isobares. Généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées [\[55\]](#) [\[56\]](#). La différence entre l'adsorption physique et chimique est résumée dans le tableau 02.

Tableau 02 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [\[56\]](#).

PROPRIETES	Physisorption	Chimisorption
Chaleur d'adsorption	Favorisée par une baisse de la température.	Favorisée par une température élevée
Vitesse	Rapide (elle ne requiert pas d'énergie d'activation).	Moyenne (elle requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus)
Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals.	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Etat de surface	Adsorption en multicouche possible	Adsorption en monocouche
Réversible	Très réversible	Difficilement réversible

1.2. Mécanismes d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes [\[57\]](#):

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

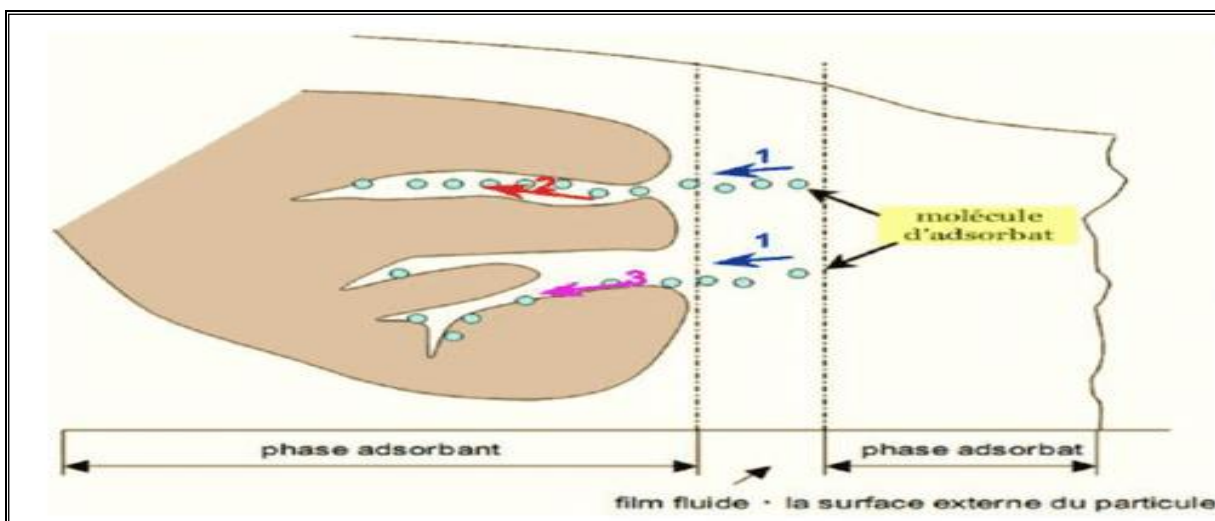


Figure 07 : Mécanisme d'adsorption [58].

1.3. Adsorbants – Adsorbat :

En chimie ; c'est le couple constitué de la substance absorbante et de la substance Absorbée. L'adsorption essentiellement effectuée par ce couple. L'un (adsorbat) s'adsorbe sur l'autre (adsorbant) [59].

1.3.1. Adsorbat :

En cours de l'adsorption toutes les substances du liquide ou gaz qui fixent sur le solide sont : les adsorbats [59].

1.3.2. Adsorbants :

a. Définition

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g , atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [60].

b. Critères de la bonne qualité de l'adsorbant :

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes [61].

- Une haute capacité d'adsorption.

- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.

Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.

- Une grande inertie chimique.
- Un prix peu élevé.

c. La surface spécifique d'un adsorbant :

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface totale par unité de masse d'un adsorbant accessible au substrat. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption d'une monocouche de l'adsorbant [62].

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. Dans la figure 08 on distingue deux surfaces : la première est la surface microporeuse (S_{mi}) représentée par les parois des micropores, elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume V_0 et à la largeur L par une simple relation géométrique :

$$S_{mi}(m^2/g) = 2 \cdot 10^3 v_0(cm^3 \cdot g^{-1}) / L(nm)$$

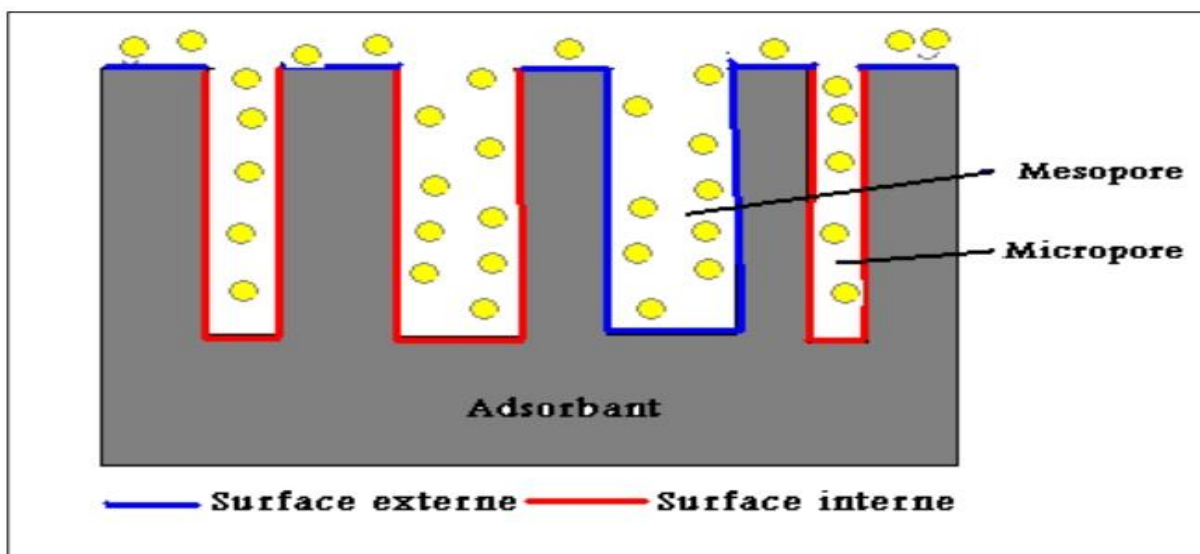


Figure 08 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [63].

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_e qui comprend les parois des mesopores et des macropores. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m^2/g environ [64].

1.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs les principaux sont

a- Température : l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [\[63\]](#).

b- Concentration : l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement [\[65\]](#).

c- Surface spécifique : L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut-être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [\[66\]](#).

d- Porosité : il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [\[65\]](#).

e- PH : le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [\[66\]](#).

1.5. L'isotherme :

Lorsque la rétention d'un soluté sur des particules solides est étudiée, la concentration en soluté restant du composé C (mol L ou kg L) peut être comparée à la concentration de ce composé retenu sur les particules solides Q (mol kg ou kg kg). La relation $Q = f(C)$ est nommée "isotherme de sorption". L'unicité de cette relation nécessite que plusieurs conditions soient remplies : (i) les différents équilibres réactionnels de rétention/relargage doivent avoir été atteints, et (ii) tous les autres paramètres physico-chimiques sont constants. Le mot "isotherme" a été spécifiquement choisi en raison de l'influence de la température sur les réactions de sorption, la température doit être maintenue constante [\[67\]](#).

Les isothermes d'adsorption des solutions diluées sont classées en quatre grandes classes, selon la nature de la pente de la portion initiale de la courbe (isotherme) et ensuite en sous-groupes, selon les formes de la partie supérieure de la courbe : la principale les classes sont la courbe en S, la courbe en L (type Langmuir), la courbe en H (haute affinité) et la courbe en C (partition constante) (Figure 09).

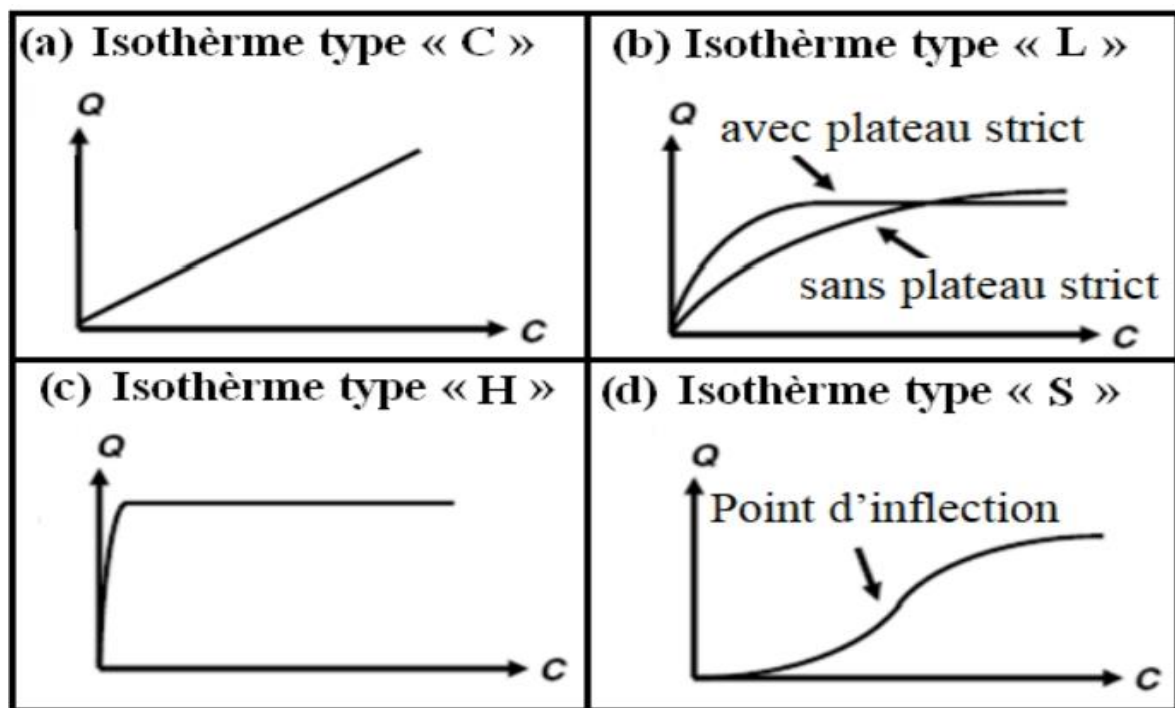


Figure 09 : Classes des isothermes ^[67].

1.5.1. Classification des isothermes :

a) L'isotherme "C"

La courbe est une droite d'origine nulle (Figure 9 a). Cela signifie que le rapport entre la concentration du composé restant en solution et adsorbé sur le solide est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est généralement nommé « coefficient de répartition » ou « coefficient de partage » : K_d ou K_p (L kg). L'isotherme "C" souvent utilisée comme une approximation facile à utiliser (pour une gamme étroite de concentration ou de très faibles concentrations comme celles observées pour les polluants traces) plutôt qu'une description précise. Mais la simplicité de cette isotherme ne doit pas justifier son utilisation sans vérification ; sinon, cela pourrait conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si le solide

une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme pourrait être non linéaire en raison d'un éventuel plateau de saturation [\[67\]](#).

b) L'isotherme "L"

Le rapport entre la concentration du composé, restant en solution et adsorbé sur le solide, diminue lorsque la concentration du soluté augmente, donnant une courbe concave (Figure 9 b). Elle suggère une saturation progressive du solide. On fait généralement deux sous-groupes : (i) la courbe atteint un plateau asymptotique strict (le solide a une capacité de sorption limitée), et (ii) la courbe n'atteint aucun plateau (le solide ne montre pas clairement une capacité de sorption limitée). Mais il apparaît souvent pratiquement difficile de savoir si une isotherme appartient au premier ou au second sous-groupe [\[72\]](#).

c) L'isotherme "H"

Ceci n'est qu'un cas particulier de l'isotherme « L », où la pente initiale est très élevée (figure 9 c). Ce cas s'est distingué des autres car le composé présente parfois une telle affinité pour le solide que la pente initiale ne peut être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens d'un point de vue thermodynamique [\[68\]](#).

d) L'isotherme "S"

La courbe est sigmoïdale et possède donc un point d'inflexion (Figure 9 d). Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique : ils ont une faible affinité avec les argiles. Mais dès qu'une surface argileuse est recouverte par ces composés, les autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [\[69\]](#). Ce phénomène est appelé « adsorption coopérative » [\[70\]](#). Et est également observé pour les tensioactifs [\[71\]](#). La présence d'un ligand soluble peut également fournir un isotherme sigmoïdal pour les espèces métalliques. A faible concentration en métal, l'adsorption est limitée par la présence du ligand. Le ligand doit être saturé puis l'adsorption se produit normalement [\[72\]](#). Le point d'inflexion illustre la concentration pour laquelle l'adsorption surmonte la complexation.

1.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

a) Le modèle de Freundlich

Le modèle est basé sur une adsorption sur surface hétérogène et est une isotherme largement rencontrée (isothermes « "L" ou "H " Le premier modèle est empirique [73]. Et le modèle dont on sait qu'il est satisfaisant pour les faibles concentrations S'exprime par

L'équation 1 :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

Où q_e est la concentration de sorption à l'équilibre du soluté par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}) ; C_e est la concentration aqueuse à l'équilibre du soluté (mg L^{-1}) K_F et n sont constantes de Freundlich qui sont liées à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption. Une valeur de n entre 2 et 10 montre une bonne adsorption.

b) Le modèle de Langmuir

L'adsorption de Langmuir est valable pour l'adsorption monocouche. C'est un modèle très répandu et basé sur des hypothèses de réaction [74]. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée $q_{\max}$. Tous les sites d'adsorption (i) sont supposés identiques, (ii) chaque site retient une molécule du composé donné et (iii) tous les sites sont énergétiquement indépendants de la quantité adsorbée. Le modèle des isothermes de Langmuir est décrit par l'équation (2) :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Où $q_{\max}$ et K_L représentent respectivement la capacité d'adsorption maximale et la constante de Langmuir. Les caractéristiques essentielles d'isotherme une de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur de séparation constant sans dimension R_L défini comme :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Où C_0 est la concentration initiale. Les valeurs R inférieures à l'unité confirment l'absorption favorable de l'adsorbant.

c) Modèle de TOTH

Le modèle de Toth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Ce modèle présente donc un intérêt particulier puisqu'il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich- Peterson. [75]

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{[1 + (K_L C_e)^n]^{1/n}} \quad (4)$$

Une linéarisation de l'isotherme de Toth est possible, d'après RUDZINSKI et PLAZINSKI

$$\left[\frac{C_e}{q_m}\right]^n = \left[\frac{1}{q_m K_L}\right]^n + \left[\frac{1}{q_m}\right]^n \cdot (C_e)^n \quad (5)$$

1.6. Cinétique d'adsorption :

La compréhension des mécanismes cinétiques basés sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimal d'adsorbant et la connaissance des facteurs qui doivent être optimisés pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le processus d'adsorption passe par une série d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus. Plusieurs modèles ont été développés pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur une surface solide, de ces modèles. On examinée dans le étude deux modèles cinétiques les plus abordés dans la littérature. [76].

1.6.1. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été développé par Lagergren. [77]. Ce modèle est valable, en général, dans les premières minutes des phénomènes d'adsorption (la linéarité résulte de cette région de la courbe), selon l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_l (q_e - q_t) \quad (6)$$

L'intégration de l'équation 10 avec les conditions aux limites, $t = 0$ à t et de 0 à q_t conduit à une forme non linéaire, selon l'équation :

$$q_e = q_t (1 - e^{-k_l \cdot t}) \quad (7)$$

1.6.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

Ce modèle est décrit par Ho et Mckay. C'est le modèle le plus utilisé. Il est valable pour une large gamme de temps et nécessite un mécanisme de chimisorption ^[78]. Le modèle est décrit par l'expression :

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

L'intégration de l'équation conduit à la forme non linéaire :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 \cdot t}{1 + q_e k_2 t} \quad (9)$$

L'avantage de l'utilisation de la forme non linéaire réside directement dans le fait que nous n'avons pas besoin de connaître la capacité d'équilibre q_e , car elle peut être déterminée à partir du modèle. Ceci permet de déterminer k_2 et la vitesse initiale d'adsorption.

$$V_i = k_2(q_e)^2 \quad (10)$$

2. Présentation de la spiruline (*Arthrospira platensis*)

2.1. Généralité sur les algues :

Le mot algue est dérivé de mot "alga" (latin) et (grec) "phykos". Les algues sont un groupe très diversifié d'organismes photosynthétiques possédant la chlorophylle a adaptés à un large éventail d'habitats écologiques ; allant de l'eau douce aux habitats extrêmes tels que la neige, et les sources chaudes [79] [80]. Ces organismes sont dépourvus de tige, de racine, de feuille ou de fleur, leur appareil végétatif relativement simple est nommé « thalle ». [81] [82]

Les algues comprennent les formes microscopiques (microalgues) et macroscopiques (macroalgues). Ces organismes se trouvent libres ou attachées à un support, avec une taille allant de moins d'un micromètre pour l'algue *Prochlorococcus* (0.5 μm) à une dizaine de mètres comme les *macrocystis* (60 m) [83][84]. Le nombre d'espèces d'algues a été estimé entre un et dix millions. [84] [85]

Les algues microscopiques ou appelés aussi les microalgues sont des micro-organismes unicellulaires ou pluricellulaire photoautotrophes qui habitent dans les biotopes aquatiques et dans les écosystèmes terrestres, et ont des formes variées avec un diamètre ou une longueur d'environ 3–10 μm . Le terme microalgues comprend des organismes procaryotes et eucaryotes [86] [87]. Il existe un large éventail d'espèces estimé entre 50 000 et 1 million, ce qui représente un grand potentiel et une grande diversité par rapport aux 10 000 espèces étudiées [88]. Nonobstant l'intérêt grandissant des industriels, uniquement quelques dizaines des espèces d'algues microscopiques sont cultivées à l'échelle industrielle. La plupart des algues microscopiques se développent à une température de 25-30°C. [89] [90]

Les principaux groupes de microalgues diffèrent principalement en termes de composition pigmentaire, constituants biochimiques, ultrastructure et cycle de vie. Les groupes principaux des algues comprennent les diatomées (classe Bacillariophyceae), Chlorophyceae (algues vert), brun doré (Classe Chrysophyceae), et bleu-vert ou cyanobactéries (classe des cyanophycées). [91] [92]

2.2. Définition de spiruline :

La spiruline, également appelée *Arthrospira*, est multicellulaire et les cyanobactéries flamboyantes (algues bleu-vert). Il a acquis une popularité considérable dans l'industrie des aliments sains et est considéré comme un complément alimentaire pour l'homme, alimentation du bétail, de la volaille et de l'aquaculture. La spiruline pousse dans l'eau et peut être récolté et traité facilement. Il a une teneur très élevée en macronutriments et micronutriments, tels que protéines, acides aminés, acides gras insaturés, minéraux et vitamines. [\[93\]](#) [\[94\]](#)

Ce n'est plus seulement d'une question de valeur nutritive, Elle est entrée dans le domaine pharmaceutique, cosmétique et l'industrie alimentaire et la plus important dans le traitement des eaux.

En Algérie, La spiruline a été isolée et purifiée pour la première fois par Dr. Hiri Abdelkader en 1998 dans Tin Aman à Tamanrasset. Il y a quelques petits projets de production artisanale de cette cyanobactérie à Ouargla, Tamanrasset et Oran, cette dernière a été créée en 2013, Aujourd'hui, sa capacité de production annuelle atteint 7 quintaux. [\[95\]](#)

2.3. Description Morphologique :

Arthrospira est bleu-vert multicellulaire et flamboyant microalgues avec des bactéries symbiotiques qui fixent l'azote de l'air. Ils sont photosynthétiques, donc autotrophes, et reproduits par scission binaire. *Arthrospira* les trichomes (filaments), qui contiennent des cellules cylindriques, alignés ensemble en spirales ou en lignes droites. L'hélicoïdal la forme des flammes est caractéristique du genre et est maintenu uniquement dans un environnement ou une culture liquide moyen. La présence de vacuoles remplies de gaz dans les cellules, avec la forme hélicoïdale des flammes, il en résulte en tapis flottants. Ces flammes ont une longueur variable (généralement 50–500µm) et un diamètre proche de 3–12µm, mais les dimensions de la cellule, le degré d'enroulement et la longueur des flammes varient selon les espèces.

L'organisation cellulaire de *Arthrospira* (*spirulina*) est typique d'une bactérie procaryote à Gram négatif dépourvue d'organites liés à la membrane. La paroi cellulaire constitue une enveloppe fragile composée d'un certain nombre de couches, principalement d'un peptidoglycane et nature lipopolysaccharidique. Les cellules d'*Arthrospira* ont un certain nombre d'inclusions, telles que les membranes thylakoïdes avec phycobilisomes,

carboxysomes, ribosomes, ADN des fibrilles et des vacuoles gazeuses, ainsi que des granules de polyglycane, de polyphosphate et de cyanophycine. La surface du corps d'*Arthrospira* est lisse et sans revêtement, il est donc facilement digestible par des systèmes enzymatiques simples. [93] [96]

Microscopie électronique de coupes minces de *A. platensis* a montré que la paroi cellulaire était probablement constituée de quatre couches. [97] [98]



Figure 10 : Micrographie de *S platensis* (A) microscopie optique (X400) axénique, (B) micrographie électronique à balayage d'un trichome, (C) micrographie électronique à balayage d'une partie d'un trichome, (D) micrographie électronique a balayage de trichome non axéniques. [99]

On distingue trois morphologies sont :

Spiralées : désigne les souches dont les filaments on la forme du ressort.

Ondulées : désigne les souches dont les filaments sont en spirale étirée.

Droites : désigne les souches dont les filaments sont tellement étirés qu'il donne l'impression d'être presque rectiligne.

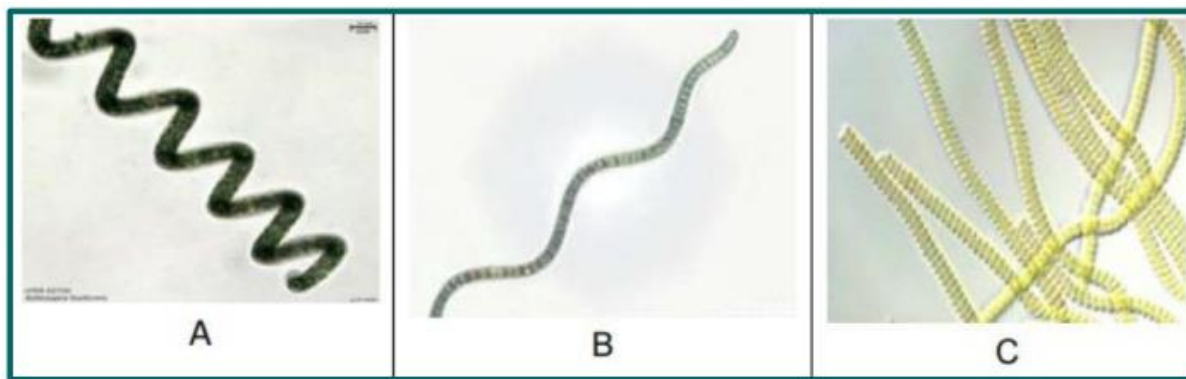


Figure 11 : Les différents espace de la spiruline (A) spiralé, (B) ondulée, (C) droit. [\[100\]](#)

2.4. Taxonomie :

Malheureusement, il existe une véritable confusion entre les termes Spirulina, Spiruline et *Arthrospira*. Ces troubles sur la nomenclature est aujourd'hui compliquée par la commercialisation du produit industriel *Arthrospira* sous le faux nom taxinomique Spiruline et ils résultent à la fois d'erreurs de détermination scientifique [\[101\]](#) dans les années cinquante, et des noms commerciaux de certaines cyanobactéries alimentaires. Voici les définitions qu'ont utilisée :

Spiruline :

➤ Nom commercial d'une cyanobactérie alimentaire appartenant toujours au genre *Arthrospira*.

Spirulina :

- Nom commercial anglais d'une cyanobactérie alimentaire appartenant toujours au genre *Arthrospira*.
- Nom Scientifique d'un genre de cyanobactérie assez éloigné des *Arthrospira*. On connaît par exemple *Spirulina subsalsa*, *Spirulina major*, etc. Aucune cyanobactérie du genre *Spirulina* n'a été testée Scientifiquement sous l'angle de l'alimentation humaine. Il n'existe aucun commerce de cyanobactéries du genre *Spirulina*. Les Spirulines sont des cyanobactéries filamenteuses comparant plusieurs dizaines de cellules alignées d'une manière fortement spiralée.

Arthrospira :

- Nom Scientifique d'un genre de cyanobactérie assez éloigné du genre *Spirulina*. Le genre *Arthrospira* comprend l'ensemble des cyanobactéries alimentaire vendues sous le nom de Spiruline (*Spirulina* en anglais).

Les scientifiques qui étudient la spiruline pensaient initialement qu'il existait de nombreuses espèces d'*Arthrospira*. Mais, Scheldeman et Coll, ont analysé les caractéristiques génétiques de la spiruline en 1999 sur la base de l'ARDA (Amplified Ribosomal DNA Restriction Analysis) et ils ont trouvé qu'il n'y avait que deux espèces d'*Arthrospira* (*platensis* et *maxima*). Ils supposent ensuite que ces deux espèces dérivent plusieurs souches [\[102\]](#)

Tableau 03 : Classification d'*Arthrospira platensis* selon le centre américain pour les informations biotechnologiques [\[102\]](#).

Empire	Prokaryota
Règne	Eubacteria
Division	Cyanobacteria
Classe	Cyanophyceae
Ordre	Oscillatoriales
Famille	Microcoleaceae
Genre	<i>Arthrospira</i>
Espèce	<i>Arthrospira platensis</i>

2.5. Milieu Cultural :

Bien que plusieurs souches de microalgues soient cultivées dans le monde à des fins différentes, par exemple, comme aliments diététiques, additifs alimentaires ou comme source de composés bioactifs pour la pharmacologie, les cosmétiques ou les produits de diagnostic, l'essentiel de la production annuelle de biomasse est envoyé par seulement trois espèces la cyanobactérie *A.platensis* et les algues vertes *Chlorella* et *Dunaliella*. [\[103\]](#)

La principale culture commerciale à grande échelle de microalgues a commencé au début des années 1960 au Japon avec la culture de la *Chlorella*, suivie de la Spiruline au début

des années 1970 au lac Texcoco, au Mexique. La troisième grande industrie des microalgues a été créée en Australie en 1986. [\[104\]](#)

Les microalgues font partie des organismes photosynthétiques à la croissance la plus rapide puisque leur temps de doublement cellulaire peut être aussi court que quelques heures. La production de biomasse par les microalgues (organismes photosynthétiques oxygéniques) repose sur le schéma simple présenté ci-dessous, qui détermine toutes les exigences nécessaires à ce processus biologique :



A. platensis prospère naturellement dans les lacs salés et alcalins des régions chaudes du globe. Elle est maintenant cultivée dans de grandes usines aux U.S.A., en Inde, en Chine, en Thaïlande, etc., car on lui découvre toujours plus de qualités intéressantes pour l'alimentation et la santé (Chapitre III), tant pour les hommes que pour les animaux. [\[105\]](#)

2.6. Facteurs climatiques :

• Température

Les premiers repères concernant les températures sont à peu près les mêmes que pour l'homme, 37°C : température idéale pour pousser. Au-dessus, c'est trop chaud (43°C peut être mortel). En dessous, la vitesse de multiplication baisse avec la température. A 20°C la croissance est pratiquement stoppée. La température du milieu de culture doit donc se situer entre ces deux températures. [\[105\]](#)

• Lumière

La lumière est la source d'énergie primaire des organismes réalisant la photosynthèse. Pour les microalgues les durées et les périodes d'ensoleillement seront déterminantes. Les régions les plus ensoleillées seront les plus favorisées pour la culture de microalgues y compris la spiruline.

Une très forte lumière (plein soleil) peut être dangereuse dans les cas suivants :

- Une brusque illumination d'une culture froide (moins de 14°C à 15°C)
- Une culture très chaude, (réchauffement)
- Une culture très diluée (Secchi de plus de 6 cm)

On réduit volontairement la luminosité par ombrage si l'on désire freiner la croissance de la spiruline, ou si l'on se trouve dans l'un des trois cas précédents. [\[106\]](#)

- **Salinité**

La spiruline peut être considérée comme une espèce à la fois halophile et très euryhaline, en milieu naturel les salinités tolérées vont de 8 PSU à 270 PSU. [\[107\]](#)

Les limites de la salinité et d'alcalinité permises sont assez larges, 13 g/litre pour la salinité et une alcalinité de 0,1 molécule-gramme/litre ($b = 0,1$) [\[106\]](#)

- **PH**

Pour aboutir à une bonne croissance de la spiruline, le milieu de culture doit présenter un degré d'alcalinité situé entre 9 et 11 [\[108\]](#), selon Sili et Torzillo [\[109\]](#) pH 9.5 est la valeur optimale pour la croissance de *Arthrospira*.

Partie 2 :
Etude Expérimentale

Chapitre 03 :
Matériels et Méthodes

➤ Matériels et méthodes

La partie expérimentale a été réalisée au niveau des laboratoires de la Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université El chahid Hamma Lakhdar -El OUED pendant la période allant de janvier 2023 à la fin de février 2023.

Dans cette partie, nous avons étudié expérimentalement l'adsorption des polluants organiques présents dans l'eau en utilisant des micro algues spiruline comme biomatériau adsorbant, et du colorant safranine comme polluant organique (adsorbat), dont la quantité d'élimination est estimée en fonction de plusieurs facteurs : technologies, protocoles et appareils utilisés à ce but.

➤ Biomasse adsorbant (Spiruline)

Dans cette étude nous avons utilisé des microalgues spécifiques qui s'appellent *Athrospira platensis*, que nous avons fournies par Dr:KIRAM- Abd- elrazak , Enseignement à l'université d' El-Oued , qui ont été cultivés dans la ferme AL KIRAM - Loutaya Biskra .



Figure 12 : Ferme AL-KIRAM Biskra



Figure 13 : Spirulina AL-KIRAM

1. Matériels :

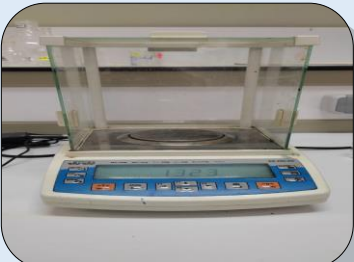
1.1. Les Outils

Tableau 04 : Les outils utilisés dans notre travail.

Photo des outils	Nom	Utilisation
	Bisette d'eau distillé	Rincer, compléter une fiole jaugée
	Pipette	Mesure un volume précis de liquide
	Porte tube	Ranger des tubes a essai
	Spatille	Prélever un solide ou une poudre
	Mortier de fierté	Broyer des produits solides en petite fragments

1.2. Les appareils

Tableau 05 : Les appareils utilisés dans la préparation des produits et des solutions et pour les mesures.

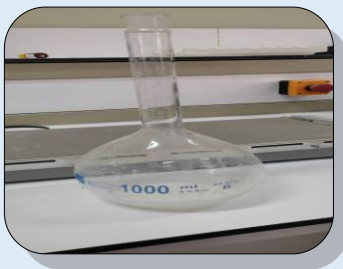
Photo des appareils	Nom	Vocabularies
	Broyeur électrique	Broyer les produits solides
	PH mètre Consort C3010	Mesurer le PH des solution
	Balance électrique	Mesurer une masse de petites quantités
	Spectrophotomètre magnétique. UV-visible JENWAY 7300	Mesurer l'absorbance d'une substance chimique (dans une solution)
	Centrifugeuse SIGMA 2-6E	Séparation des constituants de taille et de masse variables

	Balance	Mesurer une masse
	Agitateur magnétique MS 1.510 DLAB	Agiter les produits et les réactives
	Thermomètre	Mesurer une température

1.3. Les verreries

Tableau 06: Les verreries utilisées dans la préparation des solutions et pour faire les réactions chimiques.

Photo des verreries	Nom	Vocabularies
	Becher 100, 250 ,1000ml	Mélanger, récupérer, faire une réaction chimique
	Éprouvette graduée 100 ,250ml	Mesurer un volume précis de liquide

	Fioule jaugée 1000ml	Préparer une solution par dissolution ou dilution
	Erlemmeyer 250,500ml	Agiter, stocker, protéger les produits chimiques
	Tube à essai (plus un bouchon)	Tester, faire une réaction chimique avec de petites quantités

1.4. Produits chimiques

Tableau 07: Les produits chimiques et leurs formules chimiques.

Nom des produits	Les formule chimique	La marque	N de cas
Chlorure de sodium	NaCl	SIGMA-ALDAICH	
Hydroxyde de sodium.	NaOH	SIGMA-ALDAICH	1310-73-2
Hydroxyde de sodium Acide chlorhydrique.	HCl	SIGMA-ALDAICH	
Safranine _o	C ₂₀ H ₁₉ ClN ₄	SIGMA-ALDAICH	477-73-6

2. Méthodes

2.1. Préparation des solutions

- **Préparation de solvant Soude caustique NaOH :** nous préparons une solution de concentration 0.01 M par la mesure de 0.04 g de NaOH et puis fonte dans un 100 mL de l'eau distillée.
- **Préparation d'acide sulfurique hydraté HCl :** la solution de HCl de 0.08ml dans 100 ml de l'eau distillée.
- **Préparation une solution de chlorure de sodium NaCl :** Nous préparons une solution avec une concentration de 0.1 Molarité, nous mesurons 584,4 mg de chlorure de sodium et puis nous l'ajoutons dans un volume de 100 ml d'eau distillée.

2.2. Préparation des micro algues :

- **Préparation de la poudre brute :** à partir des micro algues *Athrospira platensis* dures sont broyées manuellement à l'aide d'un mortier de fierté pour obtenir de petits fragments, puis à l'aide d'un broyeur électrique pour obtenir une poudre fine. Une étuve à une température de (60) °C pendant 24 heures puis conservées dans des contenants hermétiques.

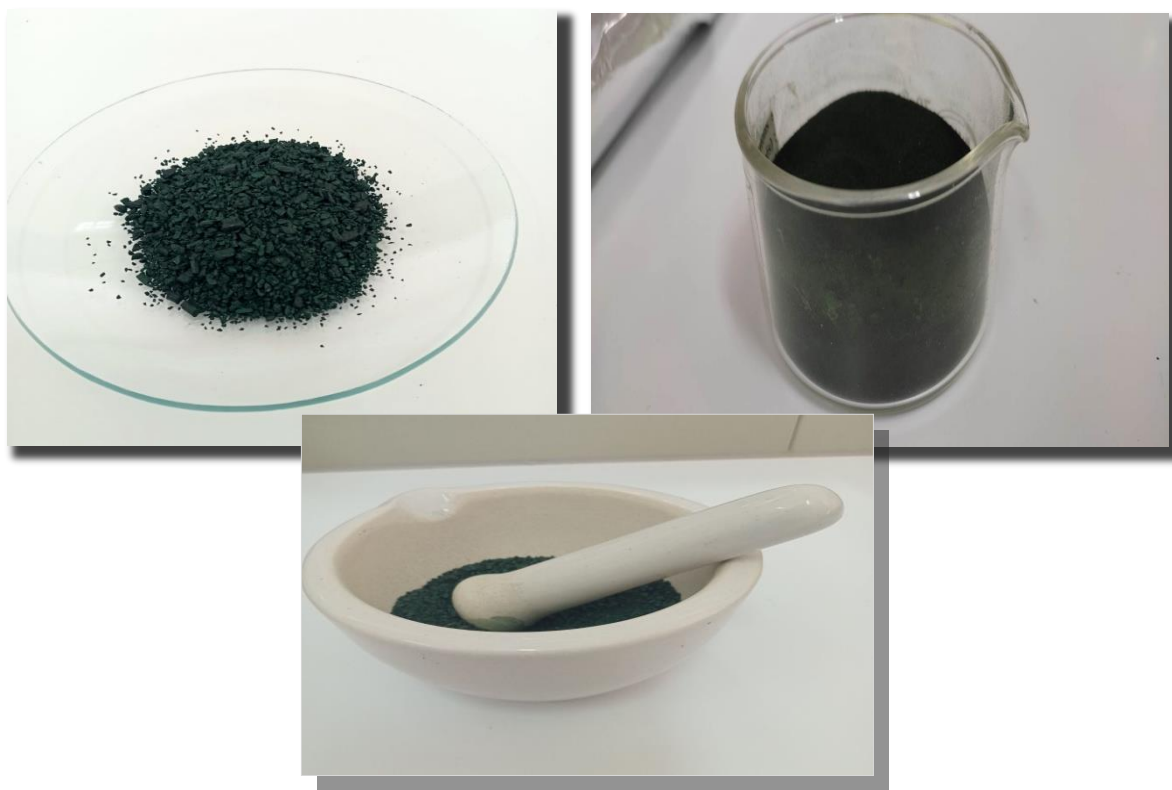


Figure 14: Biomasse micro algues avant et après broyage. (original)

2.3. Étude des Caractéristiques de la biomasse étudiée :

Connaître les propriétés chimiques et physiques de toute substance est nécessaire avant d'aborder son utilisation dans le traitement des eaux polluées, et pour contribuer à la compréhension de nombreux phénomènes tels que l'adsorption et autres, nous avons étudié les micro algues et leurs caractéristiques selon les méthodes suivantes :

2.3.1. Etude de la charge d'un échantillon (potentiel d'hydrogene pH_z) :

Connaissance du « modérément cationique ou ionique » de micro algues nous étudions la petite charge du nombre pour cette présentation, nous avons décidé de préparer du sulfate de Na Cl à une concentration de 0,1 Molaire, en pesant 584.4 mg de chlorure de sodium dans une balance sensible, puis en ajoutant de l'eau distillée pour atteindre un volume de 100 ml. On mélange la quantité nécessaire pour remplir 8 béchers, dans chaque bêche on met 25ml et ajuster le pH (4-11) en ajoutant NaCl et HCl à une concentration de 0,01M et les valeurs ajustées sont suivies avec précision à l'aide d'un pH-mètre de type Consort C3010.

En ajoutant 25 mg de micro algues et laissé dans l'agitateur magnétique MS 1.510 DLAB pendant 24 heure et puis on mesure pHf.

2.3.2. Analyse Infrarouge :

Une liaison chimique entre deux atomes peut être assimilée à un ressort, où les atomes jouent le rôle des masses accrochées à ses extrémités. Ce système atome et ressort possède une fréquence d'oscillation propre, appelée fréquence de résonance. Les liaisons peuvent vibrer lorsqu'elles sont frappées par une radiation électromagnétique dont la fréquence coïncide à leur fréquence de résonance [\[110\]](#). Chaque type de liaison (C-C, C-H, C-O, Si-O, Al-O, ...) a une fréquence de résonance spécifique. Pour les liaisons chimiques, ces fréquences se situent dans le domaine infrarouge, seule la zone centrale de l'infrarouge (4000 à 625 cm^{-1}) est habituellement explorée. On distingue deux modes de vibrations [\[111\]](#):

- Vibrations d'élongation (stretching). Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent régulièrement le long de leur axe. Ces vibrations sont observées généralement dans le domaine des énergies élevées donc dans le domaine des fréquences élevées.

- vibrations de déformation (bending) conviennent à un changement de l'angle de liaison. Il existe quatre vibrations possibles (rocking, scissoring, wagging et twisting). L'analyse par FTIR (infra rouge à transformée de Fourier) ou ATR (infra rouge à réflexion atténuée totale) permet d'identifier les molécules organiques et inorganiques présentes dans l'échantillon.

FTIR : Le spectromètre FTIR Cary 630 est un instrument de paillasse flexible offrant des performances élevées et une facilité d'utilisation extraordinaire dans un design ultra-compact. Sa modularité offre une flexibilité d'échantillonnage pour l'analyse des solides, liquide et gaz. Le système d'optique permet à une large gamme de modules d'être échangés en quelques secondes, fournissant des informations quantitatives et qualitatives supérieures rapidement. Équipé du logiciel Micro LAB très intuitif, il permet d'analyser rapidement des échantillons sans préparation préalable. [\[112\]](#)



Figure 15 : Spectromètre FTIR Cary 630.(original)

2.3.3. Analyse par Diffraction des Rayon X sur poudre (DRX) :

C'est une technique qui permet de déterminer la composition de mélanges des phases cristallines d'un solide et donner des informations sur la microstructure de celui-ci. Elle est basée sur la mesure de l'angle de diffraction en utilisant l'équation de Bragg. L'analyse DRX

Repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme, avec lequel on peut identifier et quantifier les phases existantes, calculer les paramètres cristallographiques et déterminer la taille moyenne des cristallites par différentes méthodes [113].



Figure 16 : appareil PROTO penetchop. (original)

Le phénomène de diffraction des rayons X par la matière est traduit par une loi dite « la loi de Bragg » qui détermine les directions (voir figure 2) selon lesquelles les interactions des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). L'équation de cette loi est :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

θ : Angle de diffraction (°).

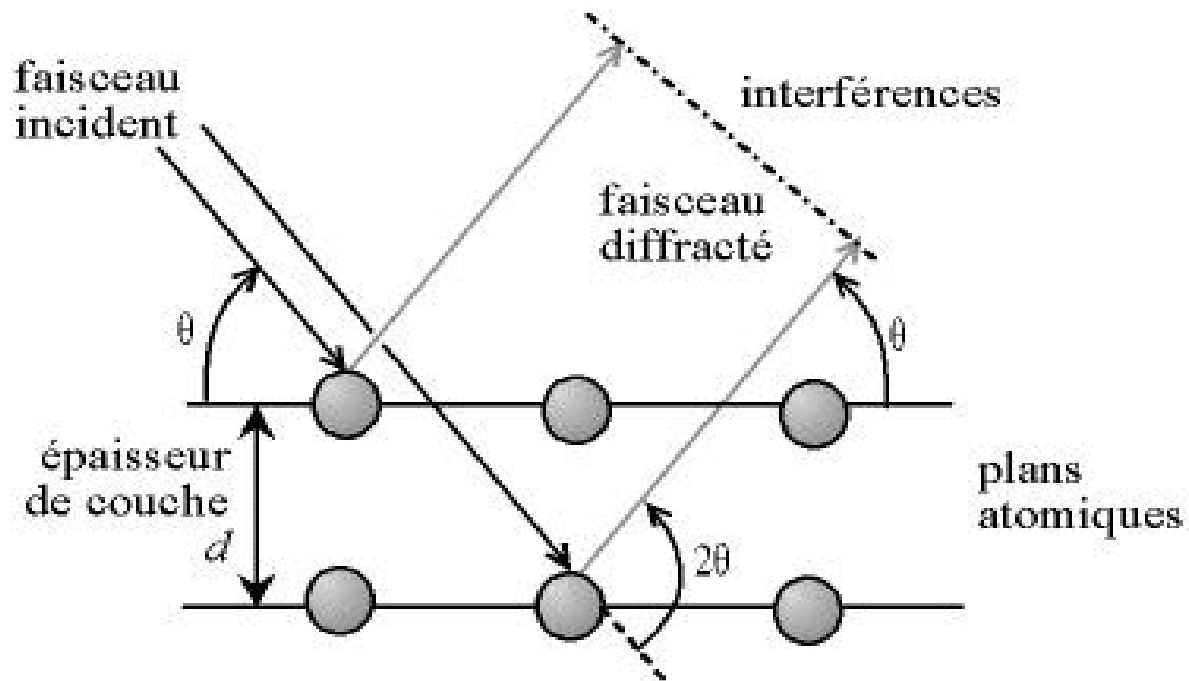


Figure 17: Représentation du phénomène de diffraction des rayons X [\[114\]](#)

2.3.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux (morphologie et texture), capable de façonner des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en se basant sur le principe des interactions électrons- matière [\[115\]](#). Elle consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface de particules de l'échantillon avec un fort grossissement et une profondeur de cette surface. Il s'agit de l'envoi d'un paquet d'électrons issus d'une cathode, pour irradier la surface de l'échantillon puis y percer profondément et simuler un volume appelé "poire d'interaction". Un signal est par la suite repéré par un détecteur. Le résultat du balayage est expliqué par l'acquisition d'une image via la découverte de la surface de l'échantillon point par point, en déplaçant le faisceau d'électrons primaires [\[116\]](#)

Phenom ProX: Le MEB de table Phenom ProX est le système ultime tout-en-un d'imagerie et d'analyse par rayonnements X. Le ProX permet d'étudier en même temps la structure physique de l'échantillon et d'en déterminer la composition chimique grâce à son détecteur EDS spécifique. [\[117\]](#)

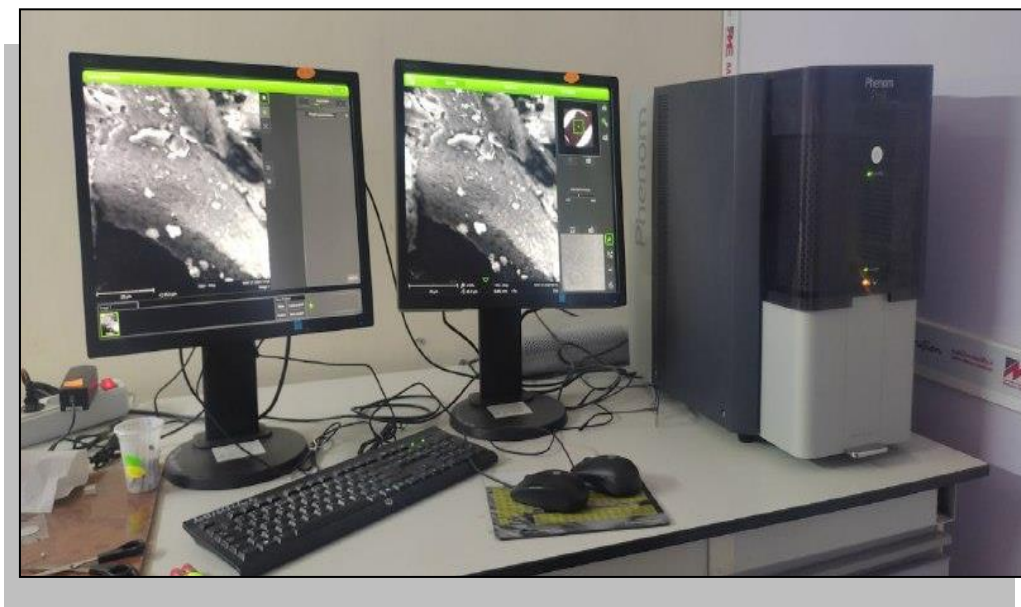


Figure 18 : microscopie électronique à balayage (MEB) ; Phenom ProX. (original)

3. Safranine O :

3.1. Definition de Safranine O :

La Safranine O est un colorant industriel, solide à l'état poudre de couleur rouge foncé, il appartient à la famille des colorants basiques solubles dans l'eau. La Safranine est employée pour colorer des noyaux rouges dans l'histopathologie médicale, qu'il est employé comme méthode métachromatique pour le cartilage qui est souillé jaune. [\[118\]](#)

Le composé de la Safranine devrait être manipulé comme risque sanitaire potentiel.
Symptômes liés à l'utilisation :

- Les poussières éventuelles du produit peuvent provoquer une irritation respiratoire à la suite d'une exposition excessive par inhalation. Gorge sèche. Maux de tête.
- Le contact avec la peau cause l'irritation, les symptômes incluent la rougeur et douleur.

- Le Contact avec les yeux Risque de lésions oculaires graves. Vision brouillée. En cas de contact, rincer immédiatement les yeux ou la peau avec de l'eau pendant au moins 15 minutes. Enlever l'habillement, le laver avant réutilisation, les gants protecteurs et lunettes de sécurité chimique sont indispensables.

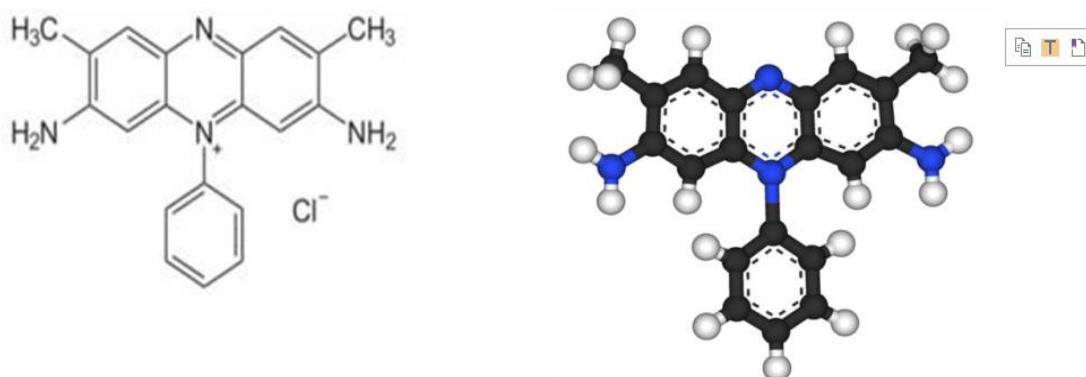


Figure 19: Structure De Safranine-O

3.2. Propriétés physiques et chimiques de la Safranine : La safranine possède de nombreuses propriétés physiques et chimiques qui sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 08 : Propriétés physiques et chimiques de la Safranine. [\[118\]](#)

Propriétés	Safranine O
Formule brute	C ₂₀ H ₁₉ N ₄ Cl
Masse molaire	350.85g/mole
Etat physique	Solide
Aspect	Poudre
Odeur	Inodore
Solubilité	Dans l'éthanol= 3.41%
Absorbance maximale	530Nm

3.3. Préparation de la solution mère :

Afin de préparer une solution ou une concentration de 100 mg/L, nous suivons les étapes suivantes:

- 100 mg de colorant ont été pesés puis placés dans un Fiole jaugée de 1000 ml.
- Nous dissolvons en principe le colorant équilibré dans une petite quantité d'eau distillée jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous.
- Ajouter de l'eau à la ligne standard.



Figure 20: le solution mère de Safranine O (original)

4. Expériences d'adsorption :

4.1. Méthodologie des surfaces de réponses (Désigne RSM):

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) constitue le second volet de la méthode des plans d'expériences. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative. Les plans du second degré ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. La méthode des surfaces de réponse doit être vue comme un ensemble d'outils permettant la compréhension et l'exploitation d'objets simplificateurs de la fonction réponse étudiée, plus largement et plus aisément exploitables [\[119\]](#) [\[120\]](#)

Cette méthode permet d'organiser et d'exécuter les expériences d'une manière optimale afin d'obtenir des modèles mathématiques de simulation du procédé de coupe. La stratégie de recherche expérimentale consiste à déterminer tout d'abord le nombre d'essais nécessaires. Le nombre d'essais dépend des facteurs influençant et du nombre de niveaux de variation de ces facteurs.

Dans notre étude nous avons considéré l'influence de trois facteurs (Masse, pH, Temps) sur l'adsorption en utilisant la méthodologie de surface de réponse RSM à l'aide de logiciel statistique d'optimisation Design Expert.

Tableau 09 : les Expériences d'adsorption selon le (Désigne RSM (original))

	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	R	R
	A:m	B:t	C: pH	R _{exp}	R _{Prd}
	mg	min		%	%
1	100	30	7	/	/
2	20	30	7	/	/
3	60	180	10	/	/
4	60	105	7	/	/
5	100	105	10	/	/
6	60	30	4	/	/
7	60	105	7	/	/
8	60	105	7	/	/
9	20	105	10	/	/
10	100	105	4	/	/
11	60	105	7	/	/
12	60	105	7	/	/
13	60	30	10	/	/
14	60	180	4	/	/
15	20	105	4	/	/
16	20	180	7	/	/
17	100	180	7	/	/

4.2. Les plans de Box-Behnken :

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1 , 0 et $+1$. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. Pour quatre facteurs ce plan est construit sur un hypercube à quatre dimensions. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube ou de l'hypercube, mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes.

Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère ou sur une hypersphère suivant le nombre de dimensions. On ajoute des points au centre du domaine d'étude. [\[120\]](#) [\[121\]](#)

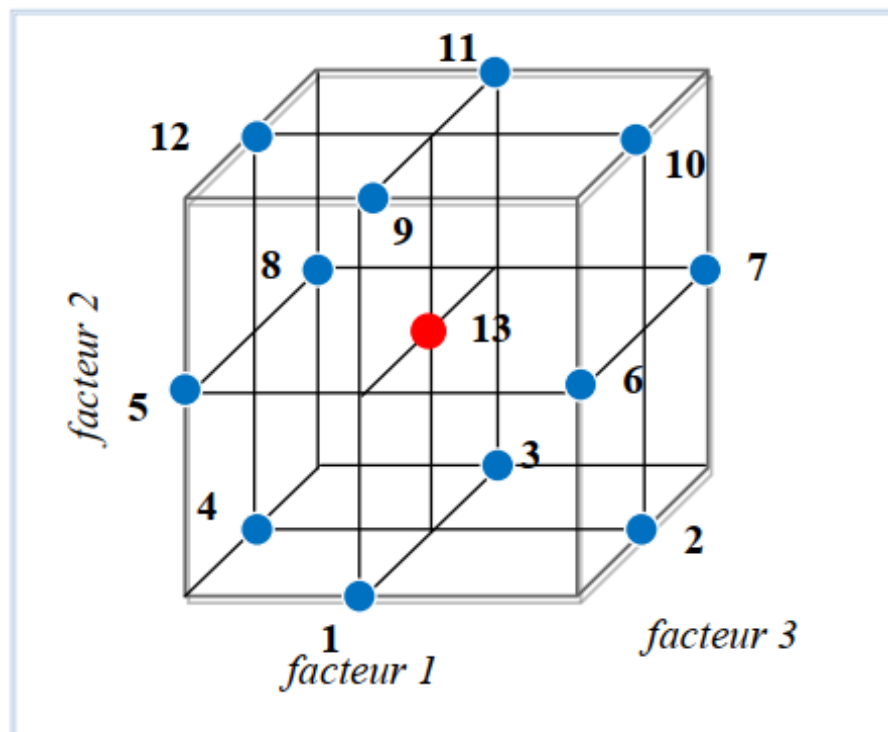


Figure 21: plan de Box-Behnken pour trois facteurs. ⁽¹²¹⁾

Lors de l'obtention des résultats, nous utilisons le plan Box-Behnken afin d'obtenir les résultats sous forme de graphique.

4.3. Test de confirmation :

Afin de confirmer les résultats du modèle, nous menons trois expériences dans des conditions idéales d'adsorption avec des microalgues extraites de Design Expert ; Dans des béchers de 100 ml de safranine O avec des conditions optimales :

- pH optimal
- Masse des microalgues (spiruline) optimale
- Temps optimal

Les résultats obtenus sont lus dans un appareil UV-visible après dilution de 25 (prendre 1ml de chaque bécher est vidée dans un tube gradué et puis complété par l'eau distillée jusqu'à la tire de 25ml), puis les résultats sont enregistrés.

4.4. Cinétique d'adsorption :

L'étude d'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'effet du temps de contact pour déterminer la modélisation de la cinétique d'adsorption. Dans cette étude, quatre solutions de différentes concentrations de safranine (**25- 50-100-150**) ont été utilisées. Et la masse idéale de l'adsorbant (la masse des algues déterminée par la modélisation RSM) a été utilisée, et le pH était prédéterminée. Une série d'expériences ont été réalisées à des périodes de temps différentes et précisément définies (**1 min - 180 min**), puis il a été entré dans une centrifugeuse puis passée sur un UV pour détecter la longueur d'onde.

- On note les valeurs d'absorbance visible dans un tableau (voir résultats et discussions).

4.5. Modélisation Thermodynamique :

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'adsorption, nous avons mené cinq expériences avec différentes températures.

L'effet de la température a été étudié à l'aide d'un radiateur et d'un thermomètre pour atteindre les différentes valeurs requises (25, 30, 35, 40 et 45 degrés Celsius). Des solutions de

100 ml de solution de safranine ont été utilisées, le pH optimal a été ajusté pour chaque solution et placé sur un agitateur magnétique chauffé.

Lorsque les températures requises sont atteintes, les masses des microalgues idéaux sont ajoutés à chaque solution pendant 36 minutes, Puis le contenu de chaque bécher est vidé dans des tubes, puis placé dans une centrifugeuse, puis lu dans un appareil UV-visible après dilution de 25 (prendre 1ml de chaque bécher est vidée dans un tube gradué et puis complété par l'eau distillée jusqu'à la tire de 25ml), puis les résultats sont enregistrés. (tableau original)

	25	30	35	40	45
Absorbance	/	/	/	/	/
Rendement	/	/	/	/	/

Chapitre 04 :
Résultats et Discussion

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats liés à l'optimisation des conditions d'adsorption du colorant safranine par les algues dans des conditions expérimentales spécifiques : masse d'algues, temps de réaction et pH de la solution, dans le but de déterminer les conditions optimales pour atteindre le meilleur résultat. Les résultats concernent également la cinétique d'adsorption et la thermodynamique.

1. Etude des propriétés physico-chimiques :

1.1. Etude de la charge d'un échantillon (potentiel d'hydrogène pH_Z)

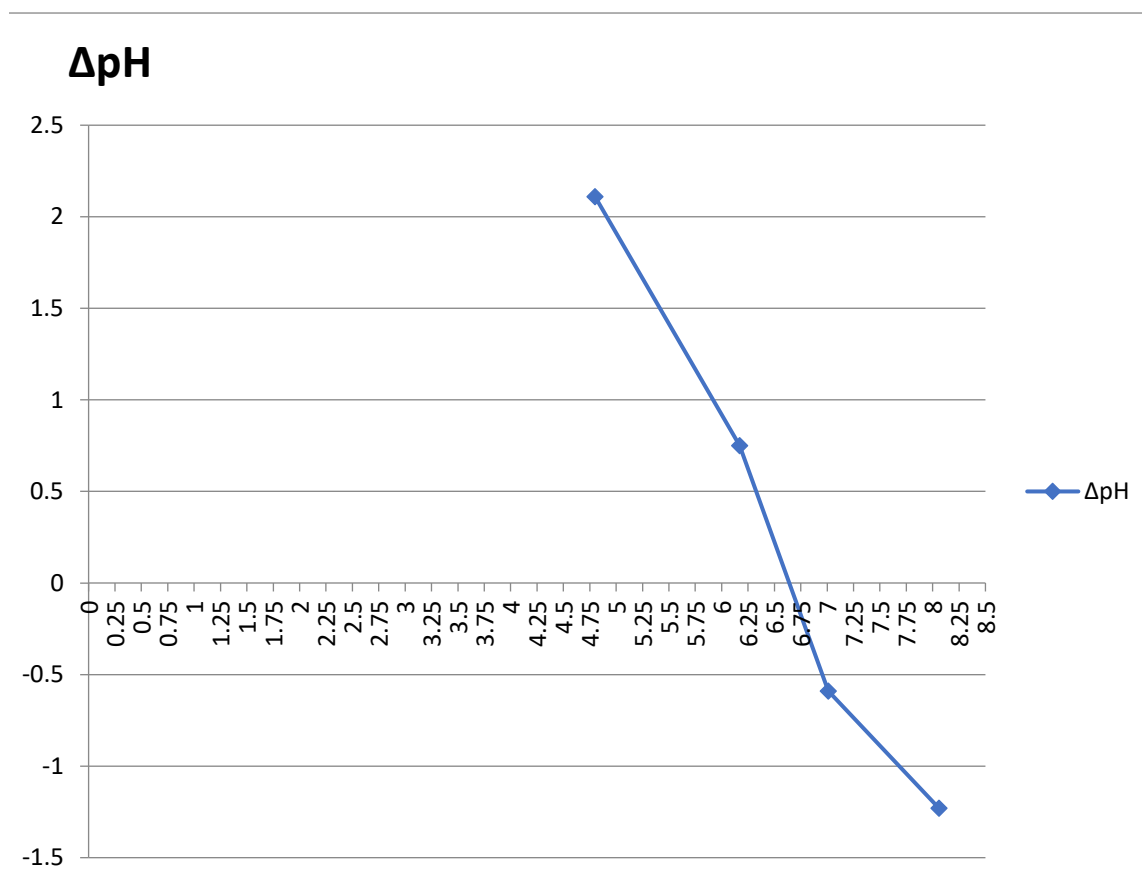


Figure 22 : Courbe d'étude de la charge de la biomasse.

La valeur pH_Z de SMA a été déterminée à partir de la figure (22) comme étant de **6,62**. Cette observation indique la nature et le caractère acide du SMA.

1.2. Analyser les spectres FTIR

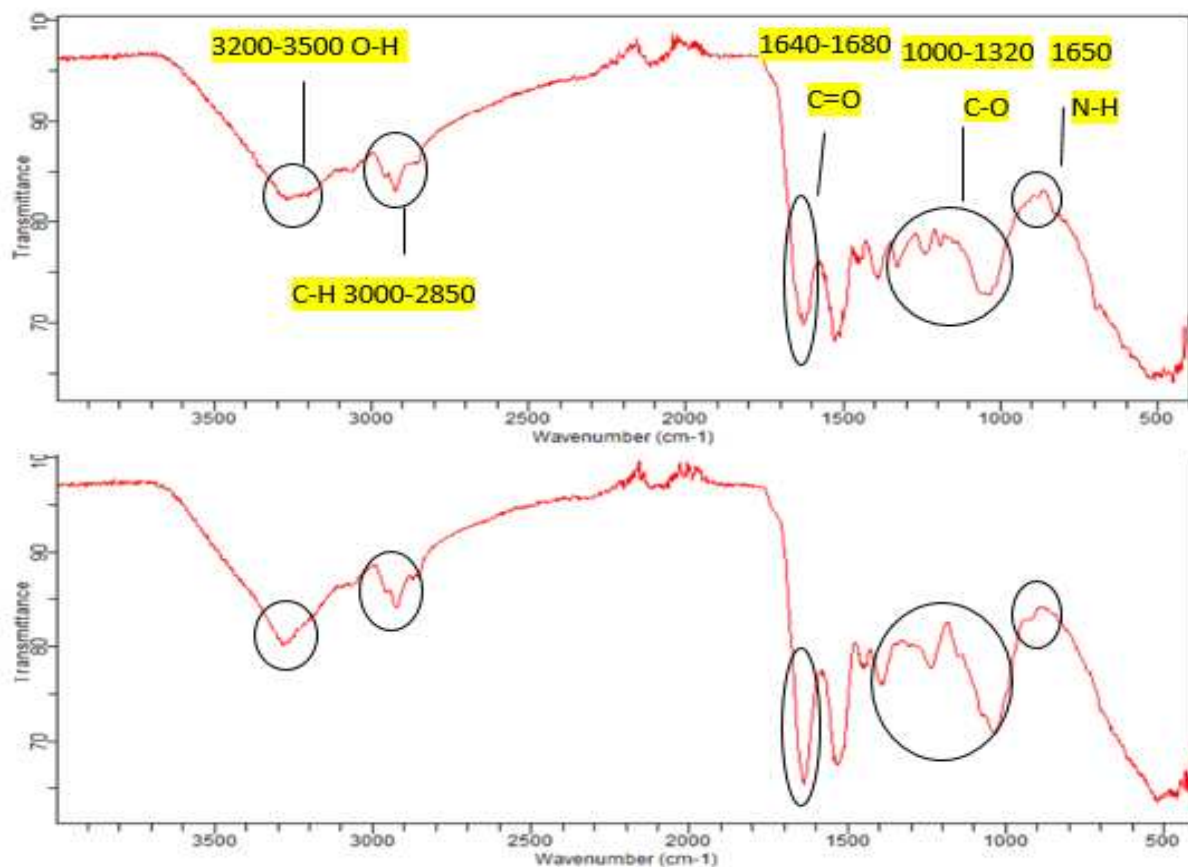


Figure 23: Spectres FTIR de la Spiruline micro algues.

La technique FT-IR a été utilisée pour évaluer le type de complexes organiques et inorganiques dans les plantes. Les analyses ont été effectuées sur du matériel de séchage et à basse température de différentes parties de plantes. Les analyses FT-IR de la spiruline représentent les groupes fonctionnels suivants.

Le spectre infrarouge montre une gamme de fréquences de 3500 à 3200 (s,b) cm^{-1} représentant la vibration d'étirement O-H, la présence d'alcools, de phénols. La fréquence varie de 3000 à 2850 cm^{-1} , les pics représentent dans la vibration d'étirement C-H la présence d'alcènes. Les gammes de fréquence de 3300 à 2500 cm^{-1} pic représentent la présence de vibration d'étirement O-H aliphatique de carboxylique acides. Les plages de fréquence de 2260 à 2100 cm^{-1} pic représentent $\text{C}\equiv\text{C}$ (triple liaison) $\text{C}\equiv\text{N}$ vibration d'étirement (ester alcynes). Les pics suivants 1680–1640 cm^{-1} sont présents dans la vibration d'étirement $\text{C}=\text{O}$ présente dans

les acétones, aldéhyde, acides carboxyliques. Les gammes de fréquence de 1550 à 1475 cm^{-1} pic sont présentes dans la vibration d'étirement asymétrique N – O présente dans les composés nitrés. La fréquence particulière varie de 1320 à 1000 cm^{-1} étirement C-O, vibration de flexion O-H présence d'alcools, d'acides carboxyliques, d'esters, d'éthers. Ce qui suit gammes de fréquence de 1300 à 1150 cm^{-1} , présence d'étirement C–H vibration ($-\text{CH}_2\text{X}$) présence d'halogénures d'alkyle, la gamme de pics 1250–1020 cm^{-1} présente dans l'étirement C–N, présence d'amines aliphatiques, la valeur maximale représentant 910–665 cm^{-1} présents dans les amines primaires et secondaires de vibration d'étirement symétrique N – H. Les gammes de fréquences de 700 à 610 cm^{-1} pics représentent la vibration d'étirement de courbure -C (triple liaison) C–H : C–H des composants alcynes. [\[122\]](#) Les gammes de fréquences de 690 à 515 cm^{-1} pics représentent dans la vibration d'étirement C – Br la présence de composés d'halogénures d'alkyle.

Après adsorption de SO (Fig 23), Une nette réduction de certaines bandes peut être observée de la bande O-H d'alcools, de phénols et C=C d'alcènes et un décalage évident peut être observé de la vibration d'étirement de C–O d'alcools, carboxyliques acides, et N-H d'amines primaires et secondaires. Ce qui peut reconfirmer l'implication des groupes fonctionnels des algues avec les molécules SO [\[122\]](#)

2.3. Analyse par Diffraction des Rayon X sur poudre (DRX) DRX

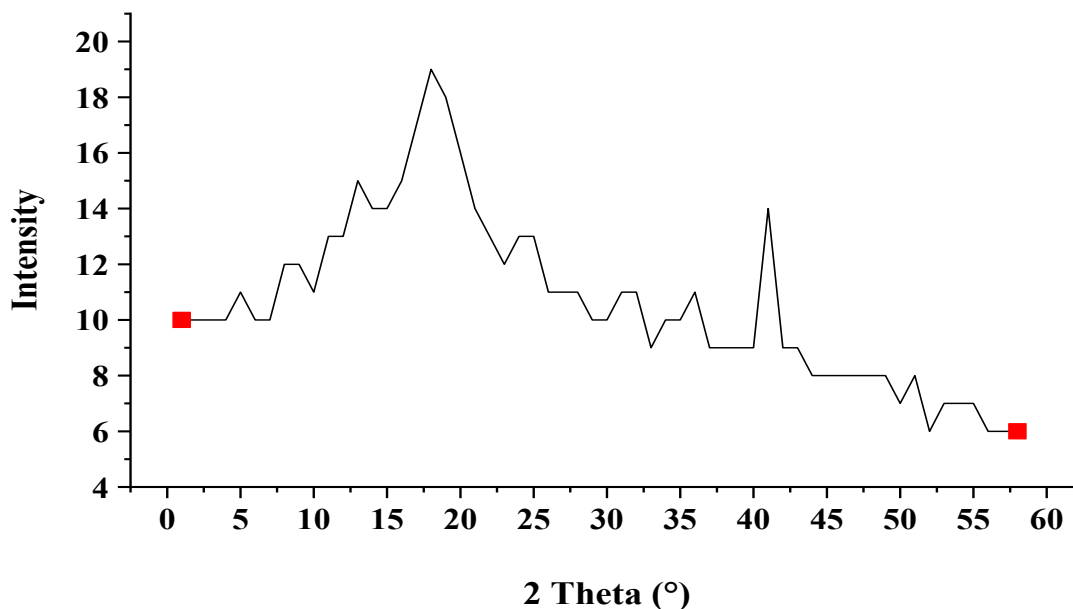


Figure 24: XRD spectra of SMA.

Une mesure de diffraction des rayons X de la spiruline a été effectuée pour vérifier la présence de toute structure cristalline sur la poudre brute du matériau. Le diagramme de diffraction (Fig 24) montre une prééminence principale amorphe avec un maximum de 17 de 20,5°. Cette structure amorphe est liée à la teneur plus élevée en hémicellulose par rapport à la cellulose dans la composition glucidique de ces algues bleues [123]. Une série de petits pics ont été trouvés à 2 °C à partir de 10,5 °C, ce qui pourrait être lié aux formations de cristaux de protéines présentes dans la spiruline. Il existe également deux pics proéminents définis à 17 de 28,5° et 42°. Ces deux pics sont liés au KCl [124], qui est un complément très courant utilisé comme source de potassium dans le milieu de culture pour la culture des algues [96] [125]

1.4. Analyses MEB –EDX

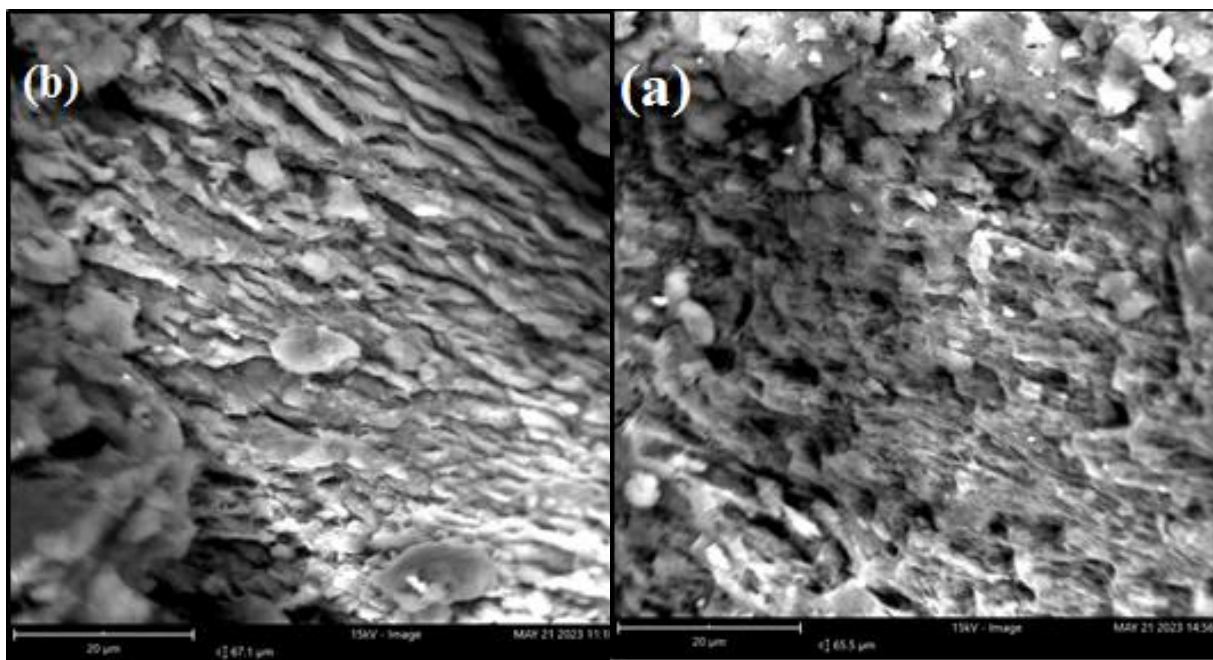


Figure 25 : Images SEM et spectres EDX de (a) SMA, et (b) SMA après adsorption de

Comme le montre la figure (25) (a), SMA a une surface irrégulière et ondulée avec de nombreux pores et crevasses et pourrait être considérée comme hétérogène. La structure poreuse et rugueuse du SMA a favorisé l'adsorption du colorant SO. D'autre part, La surface de micro-algues après adsorption de SO (SMA-A) (Fig. (25) b) a été modifiée pour être plus compacte avec des cavités moins visibles sur la surface externe, ce qui peut être attribué aux molécules de SO chargées sur la surface de l'adsorbant. En ce qui concerne l'analyse EDX représentative, il a également été observé que le SMA après adsorption de SO (SMA-A) se compose principalement de C, O et N. La légère augmentation de la teneur en C de microalgues après adsorption de SO (Fig. (25) b) était liée à l'adsorption de SO sur la surface de SMA. Le tableau (10) montre Les valeurs de concentration atomique et massique de la biomasse avant et après adsorption.

Tableau 10 : Les valeurs de concentration atomique et massique de la biomasse avant et après adsorption.

	Avant absorption		Après absorption	
	Pourcentage de poids (%)	Pourcentage atomique (%)	Pourcentage de poids (%)	Pourcentage atomique (%)
C	43.2	50.17	47.715	53.37
O	23.84	20.82	17.4025	20.7475
N	27.3825	27.0875	29.81	28.55
Cl	1.21	0.54	1.17	0.45
K	8.98	3.65	/	/
Mo	8.34	1.38	/	/
P	2.1	1.08	/	/
Al	1.68	0.99	/	/
Ca	/	/	2.26	0.77
S	/	/	1.94	0.83
P	/	/	1.54	0.68

2. Expériences d'adsorption

Dans cette étude, les variables indépendantes étaient : (1) la masse (mg), (2) le temps et (3) le pH, comme indiqué dans le tableau 1. Les termes pour chaque paramètre de processus différaient sur trois niveaux -1, 0, +1.

Tableau 11 : Plan d'expérience de conception de Box-Behnken et facteurs

Facteur	Code	Plage de niveau		
		+1	0	-1
m	A	100	60	20
t	B	180	105	60
pH	C	10	7	4

2.1. Plan d'expériences d'adsorption

Au total, 17 expériences (séries) ont été conçues par BBD (tableau 11). Pour les trois facteurs examinés, la masse (A), le temps (B), le pH de la solution (C) ont été considérés comme des facteurs de processus indépendants et leurs effets individuels et interactifs sur le rendement d'élimination du SO (comme réponse) ont été étudiés en utilisant l'approche BBD. Un modèle polynomial quadratique a été choisi pour développer la relation mathématique entre la réponse et les facteurs de processus. Le test de signification du modèle de régression pour la réponse a été évalué et les résultats des tests ANOVA sont représentés dans le tableau 12.

Tableau 12. Valeurs réelles et prédites des rendements d'élimination de SO.

	A:m	B:t	C:pH	Rexp	Rprd	SSE
	mg	min		%	%	
1	100	30	7	91.38	90.42	1.88
2	20	30	7	35.89	36.85	1.88
3	60	180	10	88.13	86.66	1.88
4	60	105	7	79.57	79.57	1.88
5	100	105	10	97.57	100	1.88
6	60	30	4	68.06	69.54	1.88
7	60	105	7	79.57	79.57	1.88
8	60	105	7	79.57	79.57	1.88
9	20	105	10	50.64	51.16	1.88
10	100	105	4	84.59	84.07	1.88
11	60	105	7	79.57	79.57	1.88
12	60	105	7	79.57	79.57	1.88
13	60	30	10	86.65	85.18	1.88
14	60	180	4	68.06	69.53	1.88
15	20	105	4	36.77	34.94	1.88
16	20	180	7	40.9	41.87	1.88
17	100	180	7	87.83	86.88	1.88

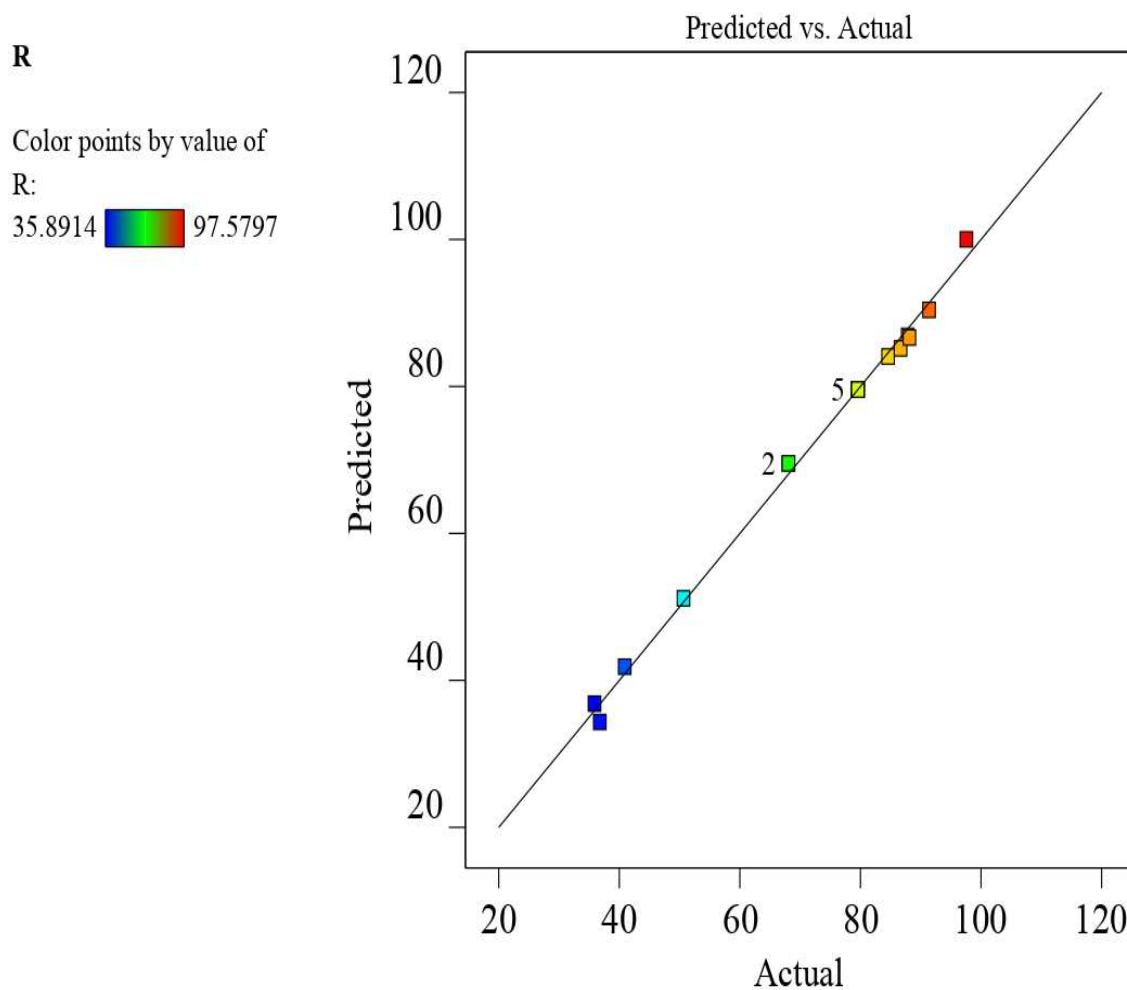


Figure. 26. Tracé de la relation entre les valeurs prédites et réelles de l'élimination de la safranine (%)

Comme le montre Sur la figure (26), la relation entre les valeurs d'absorbance attendues et réelles est illustrée. Selon la Fig. (26), les valeurs attendues de R à partir du modèle sont en bon accord avec les données expérimentales réelles Tableau (12).

La valeur numérique du coefficient de détermination ($R^2 = 0,94$) indique une bonne relation entre les réponses prédites et expérimentales.

2.2 . ANOVA pour le modèle quadratique

Response 1 : R

Tableau 13. Analyse de la variance (ANOVA) du modèle quadratique de surface de réponse pour l'efficacité d'élimination du Safranine O (**original**)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	6168.34	9	685.37	193.57	< 0.0001	significant
A-m	4859.33	1	4859.33	1372.39	< 0.0001	/
B-t	1.09	1	1.09	0.3076	0.5964	/
C-pH	536.70	1	536.70	151.58	< 0.0001	/
AB	18.32	1	18.32	5.17	0.0571	/
AC	0.1960	1	0.1960	0.0554	0.8207	/
BC	0.5445	1	0.5445	0.1538	0.7066	/
A²	706.13	1	706.13	199.43	< 0.0001	/
B²	28.89	1	28.89	8.16	0.0245	/
C²	2.53	1	2.53	0.7139	0.4261	/
Residual	24.79	7	3.54	/	/	/
Lack of Fit	24.79	3	8.26	/	/	/
Pure Error	0.0000	4	0.0000	/	/	/
Cor Total	6193.13	16	/	/	/	/

Le codage factoriel est **Codé**.

La somme des carrés est de **type III – Partielle**

La valeur F du modèle de 193,57 indique que le modèle est significatif. Il n'y a que 0,01 % de chances qu'une valeur F de cette taille soit causée par le bruit.

Les valeurs de P inférieures à 0,0001 indiquent que les conditions du modèle sont significatives. Dans ce cas, A, C, A² et B² sont des termes typiques importants. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les conditions du modèle ne sont pas significatives. S'il existe de nombreux termes sans importance dans le modèle (sans compter les termes nécessaires pour prendre en charge la hiérarchie), la réduction du modèle peut améliorer votre modèle.

Tableau 14: Statistiques d'ajustement (original)

Std. Dev.	1.88	R ²	0.996
Mean	72.61	Adjusted R ²	0.9909
C.V. %	2.59	Predicted R ²	0.936
		Adeq Precision	45.505

Le R² prévu de 0,9960 est en accord raisonnable avec le R² ajusté de 0,9909 ; c'est-à-dire que la différence est inférieure à 0,2.

Adeq Précision mesure le rapport signal sur bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Votre ratio de 45,5053 indique un signal adéquat. Ce modèle peut être utilisé pour naviguer dans l'espace de conception.

2.3 . Équation finale en termes de facteurs codés

$$R = +79.57 + 24.65 * A + 0.3689 * B + 8.19 * C - 2.14 * AB - 0.2214 * AC + 0.3689 * BC - 12.95 * A^2 - 2.62 * B^2 + 0.7748 * C^2$$

L'équation en termes de facteurs codés peut être utilisée pour faire des prédictions sur la réponse pour des niveaux donnés de chaque facteur. Par défaut, les niveaux hauts des facteurs sont codés +1 et les niveaux bas sont codés -1. L'équation codée est utile pour identifier l'impact relatif des facteurs en comparant les coefficients des facteurs.

2.4 . Équation finale en termes de facteurs réels

$$R = -11.13895 + 1.67521 \times m + 0.134035 \times t + 1.4635 \times pH - 0.000713 \times m * t - 0.001845 \times m * Ph + 0.001640 \times t * Ph - 0.008094 \times m^2 - 0.000466 \times t^2 + 0.086088 \times pH^2$$

L'équation en termes de facteurs réels peut être utilisée pour faire des prédictions sur la réponse pour des niveaux donnés de chaque facteur. Ici, les niveaux doivent être spécifiés dans les unités d'origine pour chaque facteur. Cette équation ne doit pas être utilisée pour déterminer l'impact relatif de chaque facteur car les coefficients sont mis à l'échelle pour s'adapter aux unités de chaque facteur et l'ordonnée à l'origine n'est pas au centre de l'espace de conception.

2.5 . Effet des facteurs indépendants

Factor Coding: Actual

R (%)

Actual Factors

A: m = 60

B: t = 105

C: pH = 7

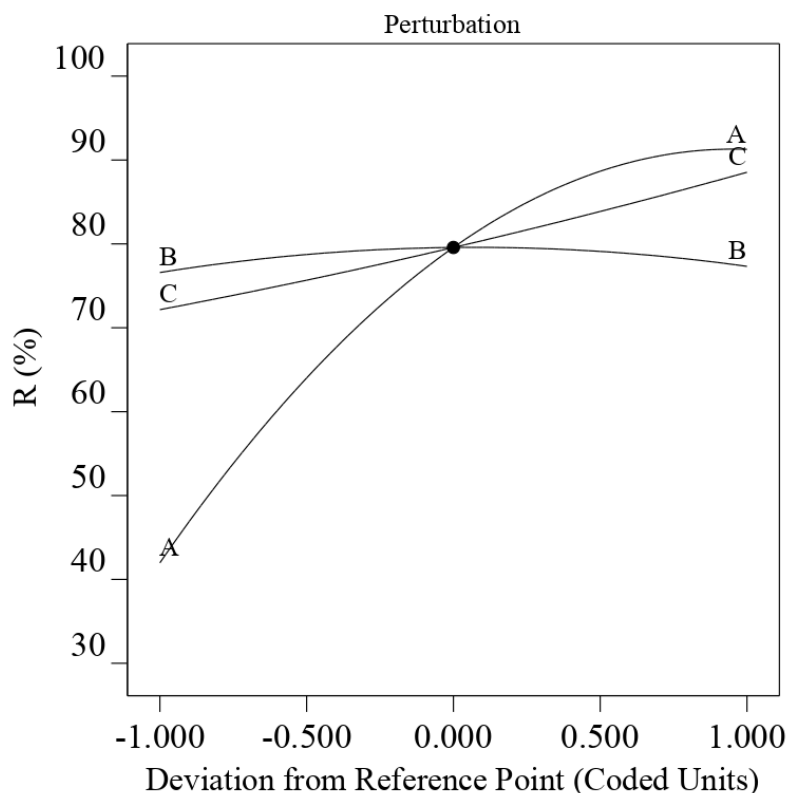


Figure. 27: Graphiques de perturbation pour l'efficacité d'élimination du colorant de SO₂ ; (A) dose d'adsorbant ; (B) temps et (C) pH.

Le diagramme de perturbation a été utilisé pour étudier l'effet de trois facteurs indépendants simultanément sur l'efficacité d'élimination du SO₂, comme le montre la Fig. (27). Comme on peut le voir, trois facteurs indépendants (A, B, C) peuvent être considérés comme des facteurs clés pour obtenir une efficacité maximale d'élimination du SO₂. Une courbure prononcée pour la masse de SMA (facteur A) révèle que l'efficacité d'élimination du SO₂ était si sensible à ce facteur. Généralement, à mesure que le pH de la solution (facteur C) augmente, l'efficacité d'élimination du SO₂ augmente également. La courbe de temps (facteur B) indique l'insensibilité de la réponse aux niveaux de temps de travail.

2.6. Modèle graphique

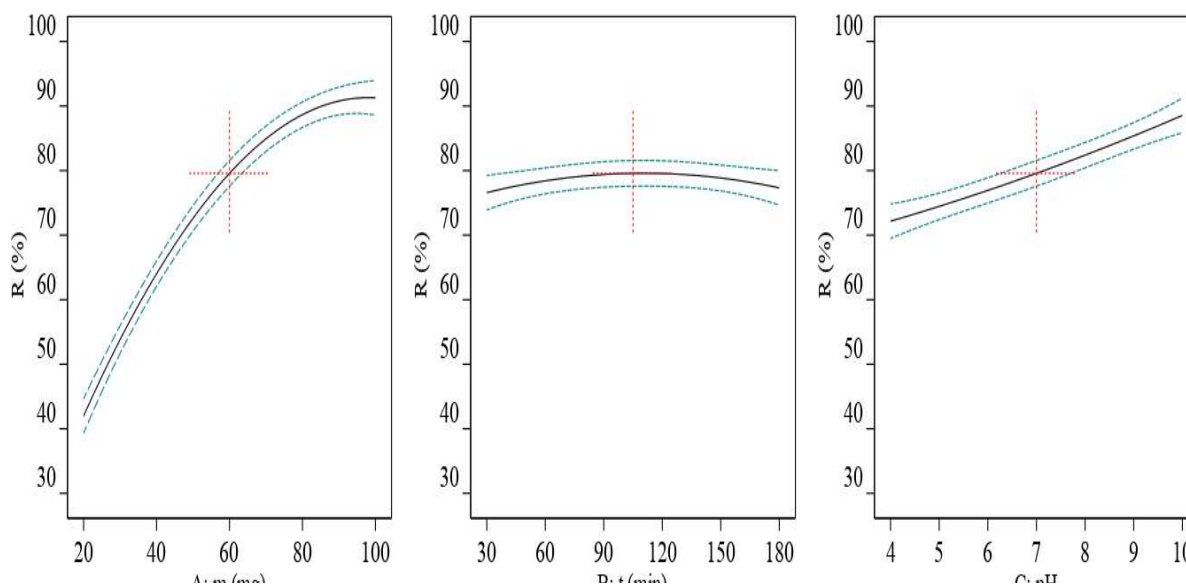


Figure 28 : Effets individuels, de la masse, le temps et du pH.

La figure (28) montre l'effet de changement de chaque facteur séparément sur la capacité des SMA à adsorber la safranine O. L'augmentation de la masse de SMA augmente de manière progressive le rendement d'élimination de SO. Ceci est dû à l'augmentation de la surface active de SMA au fur et à mesure l'augmentation de la masse de SMA. A la fin de domaine étudié le rendement commence à se stabiliser à cause de la formation des agglomérations massiques ce qui limite l'augmentation de la surface active de SMA. L'influence de pH est également remarquable du milieu acide au milieu basique. La concurrence des protons H^+ avec les cations formés de SO diminue la possibilité de ce dernier à être adsorbé sur la surface de SMA. En allant du milieu acide au milieu basique la concentration de H^+ diminue et la concentration de OH^- augmente ce qui favorise l'adsorption de SO sur la surface de SMA. Le temps n'a pas montré un comportement significatif dans le domaine choisi car l'équilibre a été atteint dans des temps de contact très réduits.

2.7 . Effets de l'interaction sur la réponse et l'optimisation des processus

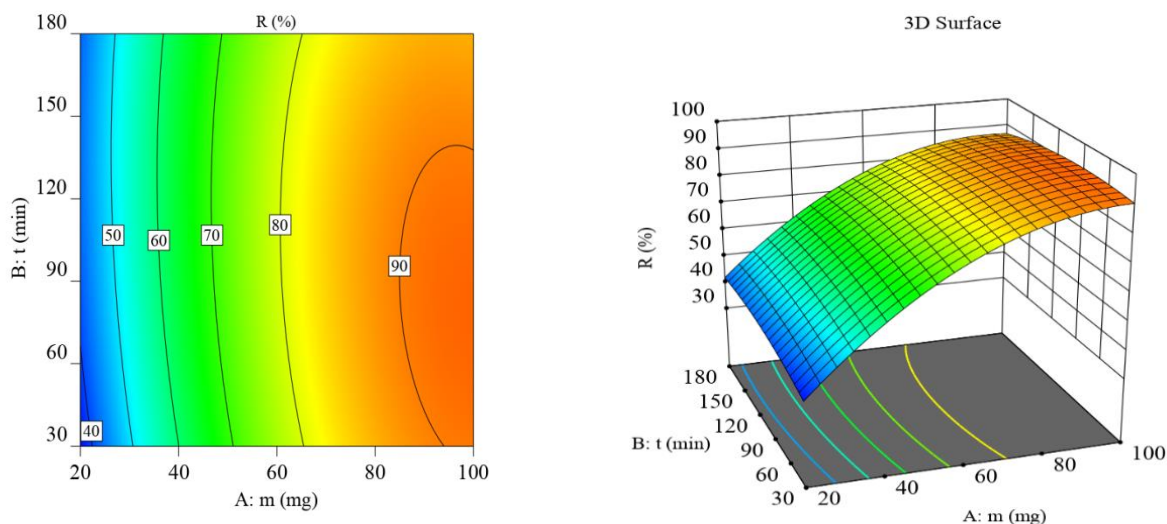


Figure 29 : (a) Tracé de surface de réponse 3D, (b) et tracé de contour de l'efficacité d'élimination du colorant (DR%) montrant l'interaction entre le temps et la dose d'adsorbant

La figure (29) montre l'effet interactif de la masse et du temps de contact sur la capacité de sorption des algues à pH constant. Il peut être remarquable que le seul paramètre qui a un effet considérable est la masse, car les surfaces des changements sont parallèles à l'axe du temps. Le rendement a varié de 35.89% à 97.58% seulement en tenant compte l'effet de la masse tout en remarquant l'effet peu significatif du temps.

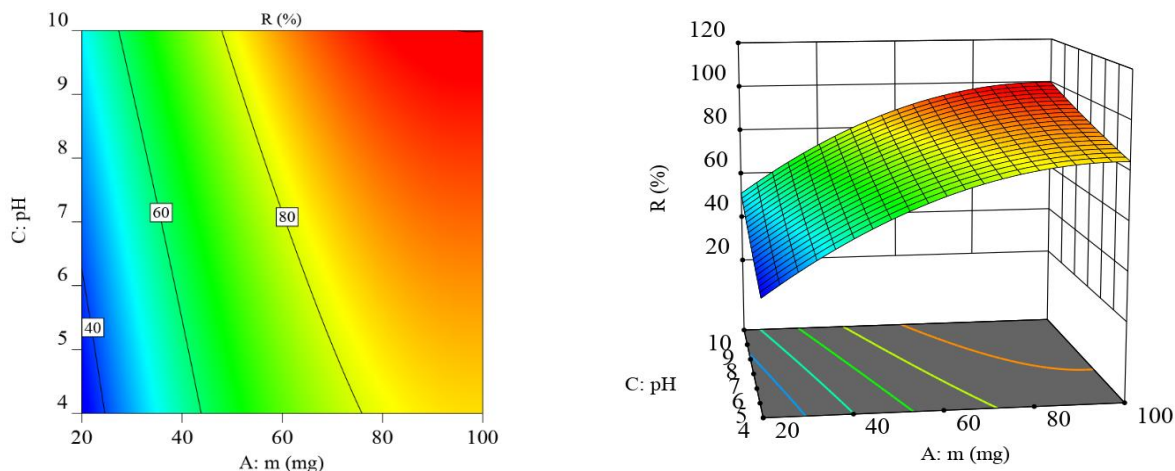


Figure 30 : (a) Tracé de surface de réponse 3D, et (b) tracé de contour de l'efficacité d'élimination du colorant (%) montrant l'interaction entre le pH et la masse.

La figure (30) montre l'effet interactif de la masse et pH de solution sur la capacité de sorption des algues à temps constant. Il peut être remarquable que le seul paramètre qui a un effet considérable est la masse, car les surfaces des changements sont parallèles à l'axe du pH. Le rendement a varié de 35.89% à 97.57% seulement en tenant compte l'effet de la masse tout en remarquant l'effet peu significatif du pH.

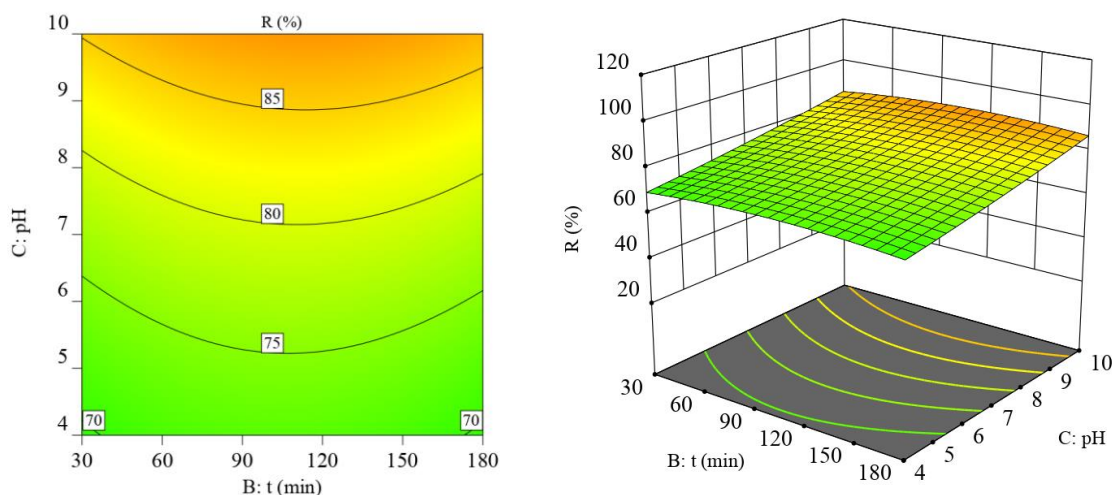


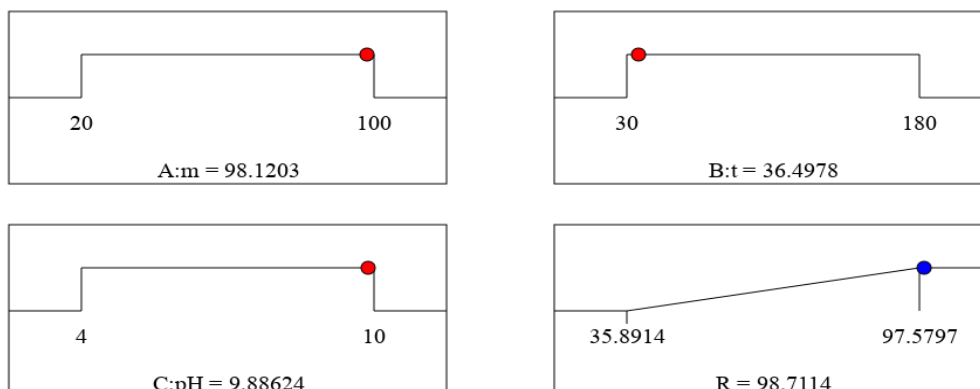
Figure 31 : Tracé de l'environnement et de la réponse d'adsorption en termes de temps d'agitation et de pH

La figure (31) montre l'effet interactif de pH et temps de contact sur la capacité de sorption des algues à la masse constant. Il peut être remarquable que le seul paramètre qui a un effet considérable est le pH, car les surfaces des changements sont parallèles à l'axe du temps. Le rendement a varié de 35.89% à 97.59% seulement en tenant compte l'effet du pH tout en remarquant l'effet peu significatif du le temps.

2.8. Les conditions optimales

Le processus de modélisation se termine avec le programme suggérant un ensemble de valeurs expérimentales de confirmation, qui confirment la pertinence de la modélisation et des attentes statistiques.

La figure (32) donne les valeurs qu'il juge optimales afin d'obtenir le meilleur rendement.



Desirability = 1.000
Solution 10 out of 100

Figure 32 : Rampes de désirabilité pour l'optimisation des paramètres d'entrée d'adsorption importants pour l'élimination du colorant SO par SMA

L'élimination optimale de SO a été obtenue à une masse de SMA de **98.12mg**, un pH de solution de **9,88**, et une durée de **36min** ; dans ces conditions de fonctionnement, l'élimination de SO est de **98.71 %** avec une valeur de désirabilité de 1, comme le montre la figure (32). La validité de cette prédiction a été vérifiée par des expériences de confirmation de trois répétitions. Dans l'ensemble, les résultats obtenus à partir des données expérimentales étaient en bon accord avec les données obtenues en tenant compte l'erreur statistique calculée dans le tableau (15). Cela indique que le modèle BBD avec des fonctions de désirabilité peut être utilisé efficacement pour optimiser les conditions expérimentales d'adsorption SO par SMA. Par conséquent, les conditions expérimentales optimales d'adsorption de SO ont été appliquées dans les travaux ultérieurs.

Tableau 15 : Expériences de confirmation (original)

R_{Exp 1} (%)	R_{Exp 2} (%)	R_{Exp 3} (%)	Moyenne (%)	R_{prd} (%)	Erreur (%)
98.63	98.76	98.62	98.69	98.71	0.04

3. Etude cinétique

3.1. Etude cinétique en termes de concentration

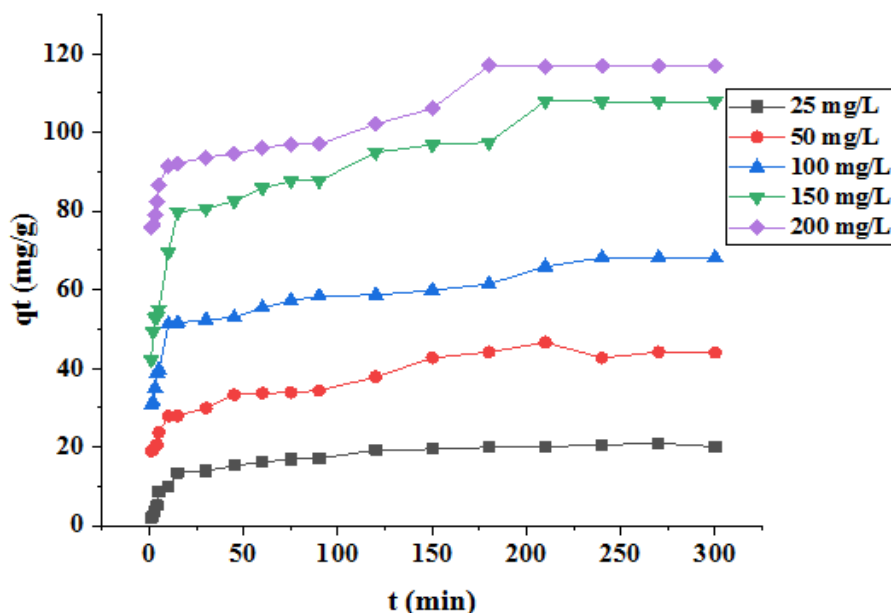


Figure 33 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant SO par SMA (pH initial de la solution = pH 9.88, dose d'adsorbant = 98.12m g, temps= 36 min, et volume de solution = 100 ml).

L'étude d'adsorption du SO sur les SMA a été réalisée en suivant l'effet du temps de contact et de la concentration initiale en SO (25 à 200 mg/L) sur la capacité d'adsorption du SMA. D'autres facteurs clés optimaux ont été simultanément maintenus constants dans cette expérience. Comme le montre la figure (33), les données expérimentales révèlent que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente de 20 à 120 mg/g, avec une augmentation de la concentration initiale en SO de 25 à 200 mg/L. Cela a été attribué à un taux de collision plus élevé entre les molécules de SO et les microalgues en augmentant la concentration initiale de SO. De plus, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre a également augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale en SO.

4. Modélisation isotherme, Langmuir, Freundlich et Toth

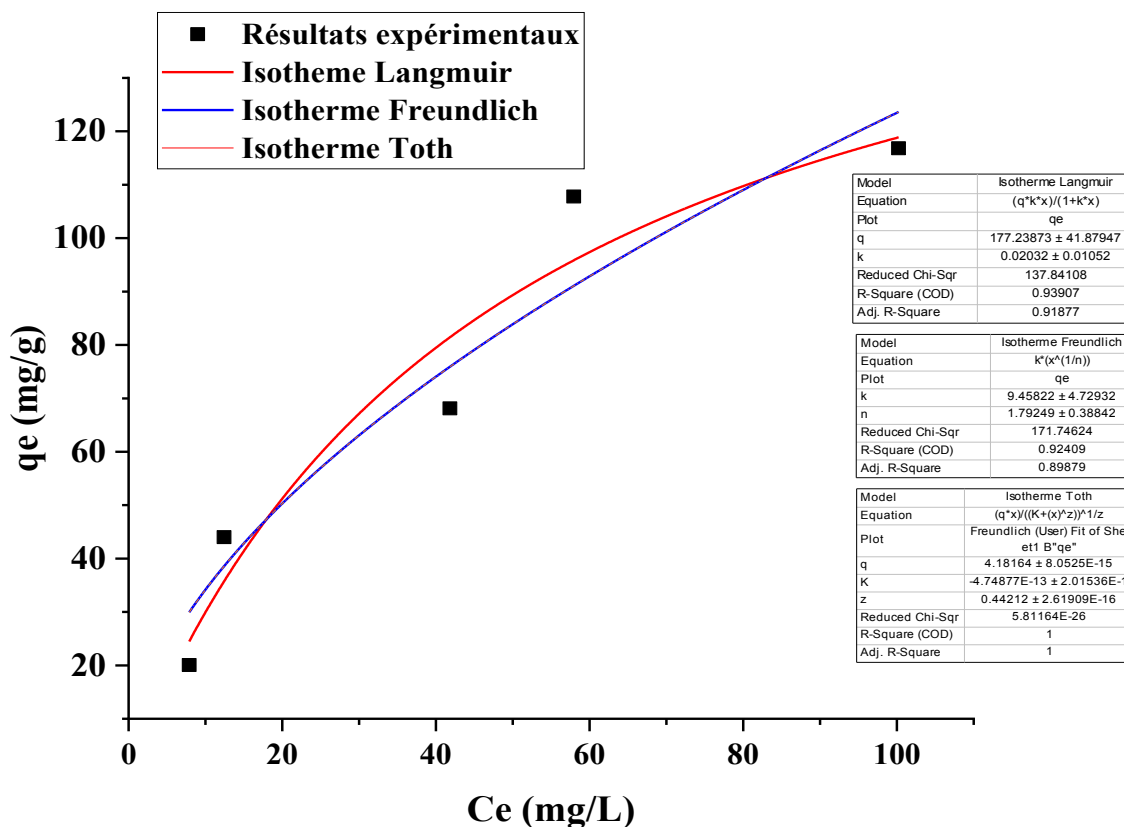


Figure 34 : Graphiques isothermes de Langmuir, Freundlich et Toth pour l'adsorption du colorant SO sur SMA

Une isotherme d'adsorption est un tracé de la concentration à l'équilibre d'un adsorbant sur la surface de l'adsorbant par rapport à la concentration d'adsorbant dans la solution. À cet égard, trois modèles isothermes, à savoir Langmuir, Freundlich et Toth, ont été utilisés pour étudier la constante et les capacités d'isotherme d'adsorption. Le modèle isotherme de Langmuir indique un processus d'adsorption homogène. Cela signifie que l'affinité de tous les sites d'adsorption envers l'adsorbant est égale.

Dans le modèle isotherme de Freundlich, l'hétérogénéité de la surface ainsi que la distribution exponentielle des sites actifs et les énergies des sites actifs sont décrites. De plus, le modèle de Freundlich n'étant pas limité à la formation monocouche, il est possible de l'appliquer à l'adsorption multicouche [\[126\]](#)

Tableau 16 : Résultats de l'isotherme d'adsorption du colorant safranine O (tableau original)

	Langmuir			Freundlich			Toth				
	Q _{max}	K _L	R ²	K _f	n _f	R ²	1 /n	k	q	Z	R ²
SO	177.23	0.02	0.91	9.45	1.72	0.89	0.58	-4.74	4.18	0.44	1

Les tracés non linéaires des modèles d'isothermes testés sont illustrés sur la Fig (34), et d'autres paramètres d'isotherme sont enregistrés dans le tableau (16). Selon les valeurs de R², on peut constater que nos résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec l'isotherme de Toth (R²=1), ainsi que les isothermes de Langmuir et Freundlich ayant des valeurs de régression de 0.91 et 0.89 respectivement. Le modèle d'isotherme de Freundlich et Toth fournit un ajustement satisfaisant à l'isotherme résultats, et suggérant un mode d'adsorption homogène. Les microalgues présente une bonne propriété d'adsorption vis-à-vis du SO avec une capacité d'adsorption relativement élevée de 177.23 mg/g selon le modèle de Langmuir.

De plus, une constante sans dimension appelée paramètre d'équilibre (RL) ou facteur de séparation est couramment appliquée pour évaluer la faisabilité du processus d'adsorption, où l'adsorption est : défavorable lorsque (RL > 1) ; linéaire quand (RL = 1) ; favorable lorsque (0 < RL < 1) ; irréversible lorsque (RL = 0) [127] est décrite par l'Equation : (1). [128]

$$R_L = \frac{1}{1+(K_a C_0)} \quad (1)$$

C₀ : concentration initiale de SO (mg/L)

K_a : adsorption de Langmuir constante (L/mg)

Tableau 17 : Résultats de paramètre d'équilibre (RL) qui obtenues à différentes concentrations initiales de colorant SO (original)

C₀	R_L
25	0.67
50	0.50
100	0.33
150	0.25
200	0.20

Les valeurs RL obtenues à différentes concentrations initiales de colorant SO sont présentées dans le tableau (17), les valeurs RL obtenues étaient comprises entre 1 et 0, indiquant que l'adsorption de SO sur les SMA est un processus favorable.

La valeur de $1/n$ peut être utilisée pour déterminer le type d'isotherme, comme irréversible ($1/n = 0$), favorable ($1 > 1/n > 0$) ou défavorable ($1/n > 1$). La valeur $1/n$ de l'isotherme de Freundlich de 0,58 indique une bonne caractéristique d'adsorption. [\[129\]](#)

4.1. Modélisation cinétique, modèle de pseudo- premier ordre et de pseudo-second ordre

Tableau 18 : Paramètres cinétiques PFO et PSO pour l'adsorption de SO sur SMA (original)

Concentration (mg /l)	q_{exp}	PFO			PSO		
		q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
25	20.04	18.79	0.07	0.93	20.74	0.004	0.97
50	44	38.67	0.21	0.58	40.99	0.007	0.74
100	68.1	59.43	0.34	0.73	61.68	0.009	0.85
150	107.8	93.64	0.23	0.69	98.30	0.0034	0.84
200	116.82	100	0.83	0.30	103	0.014	0.60

D'après le tableau (18) , il a été constaté que l'adsorption de SO par Les microalgues suit le modèle PSO en termes de valeurs de coefficient de corrélation plus élevées R^2 . De plus, les valeurs de q calculées (q_{cal}) à partir du modèle PSO étaient plus cohérentes avec les valeurs de q expérimentales (q_{exp}) que celles calculées à partir du PFO. [\[130\]](#)

5. Diffusion moléculaire dans les pores

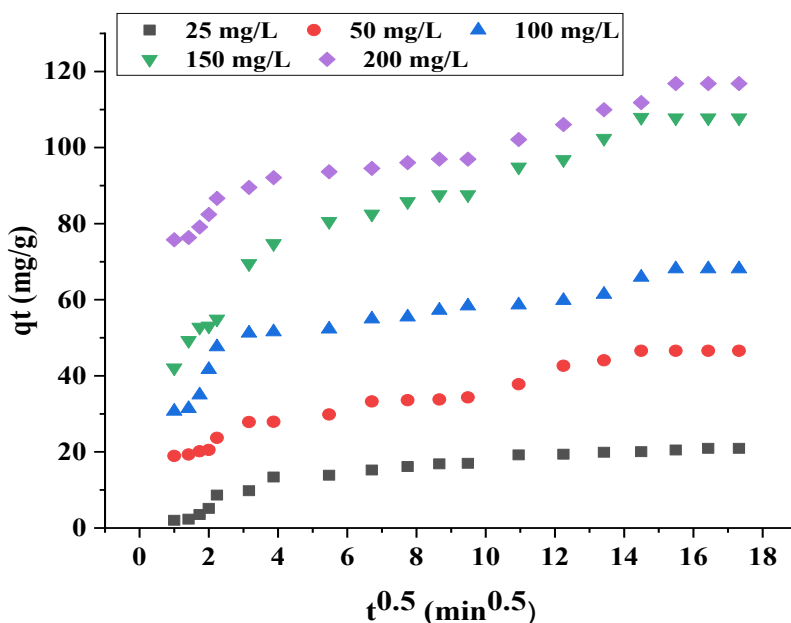


Figure 35 : Courbes de diffusion intra particulaire pour l'adsorption de SO sur SMA à différentes concentrations initiales (pH initial de la solution pH = 9.88, Masse d'adsorbant = 98.12mg, temps = 36min, et volume de solution = 100 mL)

Le diagramme de diffusion intra-articulaire montre une multi-linéarité, indiquant que le processus d'adsorption est composé de plusieurs étapes et que la diffusion intra-articulaire n'est pas la seule étape de contrôle de vitesse dans le processus d'adsorption,

Cette étude a montré que le processus d'adsorption de la safranine par les algues comprenait deux étapes en ce qui concerne les courbes de concentration de 25, 50 et 100 et trois étapes en ce qui concerne les courbes de concentration de 150 et 200, diffusion externe, adsorption progressive et équilibre final.

En cela, il a attribué la première étape de diffusion externe, où la safranine a migré de la solution vers la surface externe de l'algue. Alors que la deuxième étape présentait un taux d'adsorption relativement élevé et se référait à l'étape d'adsorption progressive. A ce stade, la diffusion moléculaire de la safranine s'est produite de la surface externe vers les sites d'adsorption des algues, et elle a été adsorbée sur les sites actifs. L'étape finale était l'étape finale

d'équilibre où le taux d'adsorption était égal au taux de diffusion. Cela peut être dû à une diminution de la surface disponible pour les algues.

Tableau 19 : Paramètres du modèle de diffusion intra particulaire. (original)

C₀	K_i (mg/g.min)	C (mg/g)	R² (°/°)
25	1.09	5.06	0.84
50	1.77	19.04	0.96
100	1.93	37.90	0.84
150	3.8	50.60	0.92
200	2.36	77.74	0.95

Les résultats du coefficient de sorption (K_i) sont enregistrés dans le tableau (19). D'après le tableau (19), les valeurs de K_i augmentent avec l'augmentation de la concentration de SO. Ces résultats indiquent que le processus de diffusion peut être plus rapide à travers les pores de l'adsorbant à faible concentration de SO. [\[131\]](#)

K_i : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ((mg/g) /min).

C_i : une constante qui donne une idée de l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

6. Etude thermodynamique de l'adsorption : Le tracé de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer $-\Delta H^\circ/R$ (ligne de pente) et $\Delta S^\circ/R$ (intersection Y).

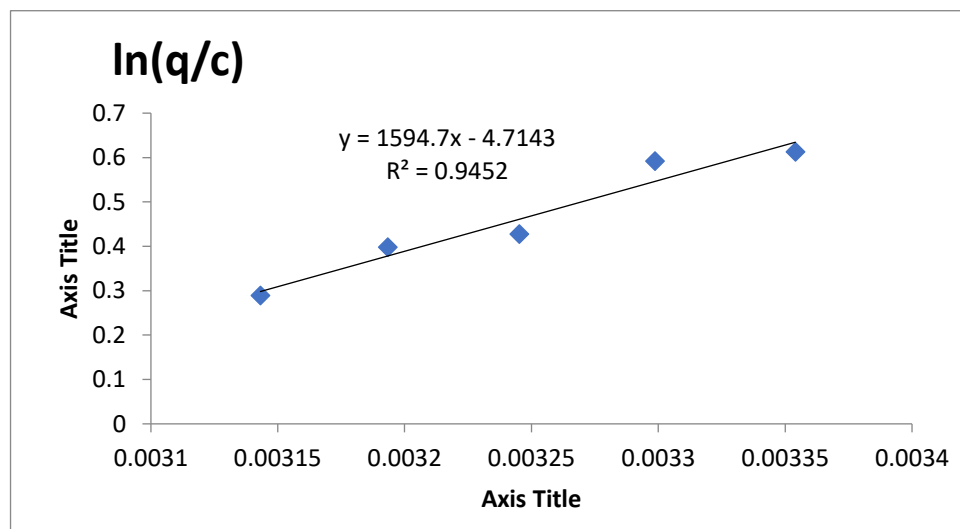


Figure 36 : Courbe Thermodynamique de l'adsorption de la SO

Tableau 20 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant SO par SMA.
(original)

	(Kj/mol.K)	(Kj/mol.)	(Kj/mol)	T(K)
	ΔS	ΔH	ΔG	
SO	-0.039	-13.25	-1.64215	298.15
			-1.43715	303.15
			-1.24215	308.15
			-1.04715	313.15
			-0.85215	318.15

Le tableau (20) montre les Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant SO par SMA, Une valeur ΔH° négative indique que le processus d'absorption est exothermique La valeur négative de ΔG° illustre que le mode d'adsorption SO est spontanée et thermodynamiquement appropriée [\[132\]](#)

Les valeurs de l'entropie ΔS sont négatives, synonymes d'une diminution du désordre du système après adsorption, d'une translation à l'adsorption des molécules de SO sur les microalgues entraînant une moindre libre circulation dans la solution [\[133\]](#)

7. Mécanisme l'adsorption :

Les mécanismes d'adsorption du colorant SO à la surface de SMA ont pu être déduits de l'analyse FTIR, qui a démontré l'existence de groupes fonctionnels tels que -OH, -COOH et -C=O. La figure (37) montre diverses interactions possibles qui pourraient se produire entre les molécules de colorant SO et la surface SMA. L'attraction électrostatique a été favorisée en raison de la nature cationique du colorant SO avec la SMA chargée négativement. Une autre interaction pourrait impliquer une liaison hydrogène entre les groupes donneur et accepteur du système SMA-SO. L'interaction s'est également produite entre le système d'électrons de la surface de l'adsorbant et les cycles aromatiques des molécules de colorant SO [\[134\]](#).

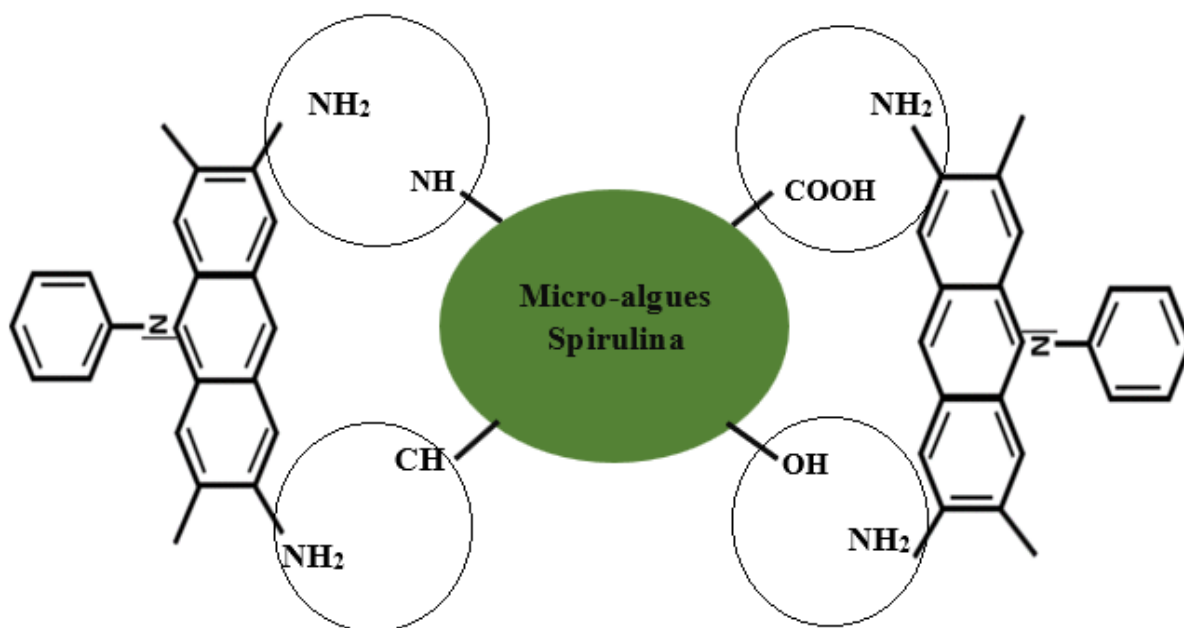


Figure 37: Illustration de l'interaction possible entre la surfaces des SMA et la colorants SO .

Conclusion

L'eau est une ressource essentielle pour laquelle il n'existe aucun substitut. L'élimination des colorants est l'un des principaux problèmes associés au traitement des eaux usées. Diverses techniques de traitement physique, chimique et biologique peuvent être utilisées pour éliminer les colorants des eaux polluées. En raison de la nature non biodégradable de la plupart des colorants, la méthode d'adsorption s'est avérée efficace et pratique.

Les microalgues est un adsorbant disponible localement et peu coûteux en Algérie. Par conséquent, elle peut être utilisée comme un adsorbant efficace pour l'élimination des colorants cationiques. Cette dernière possède une combinaison unique de propriétés physiques et chimiques, ce qui la rend applicable pour l'élimination des métaux lourds et des polluants organiques. C'est dans ce contexte que l'on a tenté d'évaluer la faisabilité de l'utilisation de la microalgue pour l'élimination des colorants des eaux polluée.

À partir d'expériences d'adsorption, nous pouvons conclure que le microalgue spiruline ont une grande capacité à adsorber les polluants colorants de solution aqueuse, avec des résultats qui leur permettent d'être un fort candidat en tant qu'adsorbant naturel prometteur à faible coût pour le traitement de l'eau.

Nous recommandons également, à travers cette recherche, d'élargir les voies de réutilisation de l'eau traitée avec des algues et de l'appliquer dans différents domaines comme la germination ou la pisciculture.

En plus d'étendre l'utilisation des algues dans d'autres domaines, nous suggérons de développer la technologie des algues modifiées avec des nanoparticules.

Références bibliographiques

Références:

- [1] S.S. Mostafa, N.S. El-Gendy, Evaluation of fuel properties for microalgae *Spirulina platensis* bio-diesel and its blends with Egyptian Petro-diesel, Arab. J. Chem. 10 (2017)
- [2] N. Mezzomo, A.G. Saggiorato, R. Siebert, P.O. Tatsch, M.C. Lago, M. Hemkemeier, L.M. Colla, Cultivation of microalgae *Spirulina platensis* (*Arthrospira platensis*) from biological treatment of swine wastewater, Food Sci. Technol. 30 (1) (2010) 173–178.S2040–S2050.
- [3] H. Andemichael, J.W. Lee, Toxicological study of biofuel ethanol with blue green alga *Spirulina platensis*, Algal Res. 18 (2016) 110–115.
- [4] N.F. Cardoso, E.C. Lima, B. Royer, M.V. Bach, G.L. Dotto, L.A. Pinto, T. Calvete, Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents, J. Hazard. Mater. 241 (2012) 146–153
- [5] M Capon., C. V Courilleu, (1999), Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et techniques
- [6] Rangabhashiyam S., Anu N., Selvaraj N. (2013), Sequestration of dye from textile industry waste water using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, p: 629–641.
- [7] A. Demirbas A. (2009), Agriculturally based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 167, p: 1–9.
- [8] M. Brahim, M. Abdisalam Hassen, Rafael Borja. Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds, J. Chem. Tech. Bioéthanol. 64, 153-156 ,1995
- [9] Cours de Pollution de l'environnement (Licence LMD : Spécialité : Ecologie et Environnement) – L3 – 5ème Semestre Université de Hassiba Ben Bouaali - Chlef –Faculté de sciences de la nature et de la vie. Dr. TEBANI (Département Eau, environnement et développement durable, Faculté de Sciences de la nature et de la vie, UHBC

- [10] K Emilion. (2004), Traitement des pollutions industrielles Eau- Air- Déchet- Sols boues. Ed. Du mode. P :177
- [11] B Perraud., (2009), Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets, 2^{ème} Edition Français de Boeck : p : 7-360.
- [12] Fatima Zohra Bouzit, Etude d'un mécanisme de traitement des eaux superficielles à base des plantes végétales, mémoire de magister, 2012, Guelma.
- [13] A. Decaux, Pollution des eaux superficielles et solutions de traitement, Université de Picardie Jules Verne, 1999-2000.
- [14] J. Rodier, L'analyse de l'eau (eaux naturelles- eaux résiduaires- eau de mer), 7^{ème} édition, Dunod, 1996, Paris.
- [15] J. Boeglin, Pollution industrielle de l'eau (Caractérisation, classification, mesure), Technique de l'ingénieur, traité l'environnement, G1 210.
- [16] [www. Découvrir l'eau.htm](http://www.Découvrir l'eau.htm)
- [17] F. Galaf, S. Ghannam, Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin, Maroc, 2003.
- [18] L. Djabri, Mécanismes de la pollution et vulnérabilité des eaux de la Seybouse, origine géologiques, industrielles, agricoles et urbaines, thèse de doctorat d'état, université d'Annaba, Algérie, 1996.
- [19] H Boudjelal Djoudi., (2008), pollution de l'oued boussellem par les eaux usées urbaines et industrielle et impact de leur utilisation dans l'irrigation. Thèses ing, tatho des écosystèmes universitaires, Sétif : 6-13
- [20] M, Bouzaini (2000). L'eau de la pénurie maladie. Ed. I BN-KHALDOUN., Oran: 59- 64. Bureau d'étude et de réalisation des ouvrages U.R.T.O, PADV de Hassi ben Abdellah Phase 1 : rapport d'orientation, p :1-4.
- [21] Trevors J. T et Saier Jr M. H., (2007), Regulation of Pollution. Water Air Soil Pollution.

- [22] K. Emilian ; Traitement de pollutions industrielles. 2004.
- [23] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » Volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse. Novembre. 2001.
- [24] P. Robert, Jean-Pierre, S ; Chimie industrielle, 2ème édition, Edition DUNOD.1996.
- [25] N. Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister. Université Mentouri Constantine-Algérie.2009.
- [26] B. DeeganShaik, K.; Nolan, K.; Urell, M.; Oelgemöller, J.; Tobin, A.; Morrissey, Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, International Journal of Environmental Science Technology .2011, 8: 649-666.
- [27] L Hecini. ; Achour, S. ; Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation floculation, Sciences & Technologie B. 2010, 32 : 35-40.
- [28]. Debelles fontaine H; Chakchouk, M.; Foussard, J.; Tisso, D.t.; Striolo, P.; Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation, Environmental Pollution .1996, 92: 155-164.
- [29] Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P.; Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresource Technology .2001,77.
- [30] Adosinda, M.; Martins, M.; Lima, N.; Silvestre, A.J.D.; Joao Queiroz, M.; Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, Chemosphere .2003, 52: 967–973.
- [31] Beccari, M.; Carucci, G.; Majone, M.; Torrisi, L.; Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents, Environmental Technology. 1999, 20 :105-110

- [32] Lacombe, Sylvie, et al. "La photocatalyse pour l'élimination des polluants." *Actualité chimique* 308 (2007) : 79.
- [33] https://www.cchst.ca/oshanswers/phys_agents/ultravioletradiation.pdf
- [34] Field R (2010) Fundamentals of Cross-Flow Microfiltration. In: *Membrane Bioreactor in Water Treatment* (ed. by Drioli E, Giorno L). Elsevier, Italy, pp. 141-153.
- [35] Maurel A (1993) Membrane séparation. Reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, crossflow microfiltration. Theoretical study. *Techniques de l'Ingénieur*, 3, 1-24.
- [36] Bandini S and Bruni L (2010) Transport Phenomena in Nanofiltration Membranes. In: *Fundamentals of Cross-Flow Microfiltration* (ed. by Drioli E, Giorno L). Elsevier, Italy, pp. 67-88.
- [37] Peeva L G, Sairam M, Livingston A G (2010) Nanofiltration Operations in Nonaqueous Systems. In: *Membrane Bioreactor in Water Treatment* (ed. by Drioli E, Giorno L), Italy, pp. 91-109.
- [38] Berland J-M, Juery C (2002) Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Office International de l'Eau SNIDE, France, pp. 71.
- [39] R. Boussahel, M Baudu, A Montiel (2002) influence de la matière organique et inorganique de l'eau sur l'élimination des pesticides par nano filtration. *des sciences de l'eau* 15, 709-702.
- [40] Walker, G.M.; Weatherley, L. R.; Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, *Water Research* .1997, 31: 2093–2101.
- [41] Snyder, S.; Adham, A.; Redding, F.S.; Cannon, J.; De Carolis, J.; Oppenheimer, E.C.; Wert, Y.; Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination* .2007, 202:156- 181.
- [42] Koller, E. ; Aide-mémoire, génie chimique, 2ème édition Dunod. 2005, pp 364- 366,374-375.

- [43] Khaoula Nouioua et Belaada Hanane, le thème : Elaboration et caractérisation d'un matériau inorganique (destiné à la préparation des matériaux composites), mémoire de master, 2021, M'SILA.
- [44] Thèse pour le Diplôme d'État de Docteur en Pharmacie ; L'ARGILE, SON UTILISATION A L'OFFICINE ; HERNOT François, pages 41,42,43.
- [45] N. Bouziane ; Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur La Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre, Diplome De Magister. Universite Mentouri De Constantine. 2007.
- [46] D Obemah. Nartey and Baouei Zhao, biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect of bioavailability of contaminations: an overview, volume 2014, article id715398,12pages
- [47] Sharma, Pushpendra Kumar, Sohail Ayub, and Chandra Nath Tripathi. "Agro and horticultural wastes as low-cost adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: A review." International Refereed Journal of Engineering and Science 2.8 (2013): 18-27.
- [48] كتاب الواضح في هندسة الطرائق صفحة 42 و 43.
- [49] Garon-Lardiere, S. 2004 : Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonne maisoniales). Université De Bretagne Occidentale.
- [50] McCabe W.L., Smith J.C., Harriott P., 1993. Opérations unitaires de génie chimique, 5e éd. New York: McGraw Hill.
- [51] A Dabrowski., P. Podkosiński, Z Hubicki, M. Barczak, 2005. Adsorption de phénolique composés par le charbon actif - un élément critique review. Chemosphere 58, 1049-1070.
- [52] Robert L., 1989. Opérations unitaires Adsorption. Techniques d'ingénieurs J 2730: 1- 22. Editions Technique de l'Ingenieur, Paris, France.
- [53] Tomlin C. D. S The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition (1997).

- [54] Laffranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, 449, 49-51 (1993).
- [55] Chitoure S.E.."Chimie des surfaces introduction a la catalyse" ,2eme adition, "Chimie physique des phénomènes de surface"(1981).
- [56] Beckman -C. "La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules", Chitoure S.E.."Chimie physique des phénomènes de surface". (1979) (1999)
- [57] Nouredine Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Mémoire pour obtenir un grade de docteurés sciences, Agadir, 2008, p 18-19.
- [58] W.J. Weber, B, M Vanvliet, In. Activated carbon adsorption of organic from the aqueuse phase,Ed. I. H. suffet , M.J.Mc cuivre.
- [59] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption>
- [60] L-Ming Sun Et F. Meunier, Adsorption : Aspect Théoriques, Technique de l'ingénieur, P J2730.
- [61] M. S. OUALI, cours de procèdes unitaires biologiques et traitement des eaux, Office des publications universitaire, 2008
- [62] M. M. Abd El-Latif, M. Amal. Ibrahim, M. F. El-Kady, adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite, Journal of American Science 2010, 6(6), pp267-283.
- [63] Marsteau S. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail (institut national de recherche et de sécurité inrs), Département Ingénierie des procédés (2005).
- [64] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, dyes and pigments (2007), pp 143- 149.
- [65] Bouziane N. élimination du 2-mecaptobenzothiazol par voie photo chimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, mémoire de magistère, Costantine. Algérie (2007).

- [66] Emna Errais. Thèse doctorat. Réactivité de surfaces d'argiles naturelles étude d'adsorption de colorants anioniques, (21.2.201)
- [67] Cornelissen G., Van Noort P.C.M., Parsons J.R., Govers H.A.J., 1997. La température dépendance des cinétiques lentes d'adsorption et de désorption des composés organiques dans sédiments. Environ. Sci. Technol. 31, 454-460.
- [68] Toth J., 1995. Exactitude thermodynamique des équations isothermes d'adsorption gaz/solide. J. Colloïde Interf. Sci. 163, 299-302.
- [69] Organique. 2000. La mesure et l'interprétation des taux de sorption et de désorption des composés organiques dans les milieux du sol. Adv. Agro. 69: 1-73. Pointing.
- [70] Hinz C., 2001. Description des données de sorption avec des équations isothermes. Géoderme 99, 225-243.
- [71] Smith J.A., Jaffe P.R., Chiou C.T., 1990. Effect of ten quaternary ammonium cations on sorption du tétrachlorométhane sur l'argile à partir d'eau. Environ. Sci. Technol. 24, 1167-
- [72] Sposito G., 1984. La chimie de surface des sols. L'université d'Oxford Presse, New York, États-Unis.
- [73] Freundlich H.M.F., 1906. Sur l'adsorption en solution. J. Phys. Chim. 57, 385-471. Fu Y., Viraraghavan T., 2001. Décoloration fongique des eaux usées de teinture : une revue. Bioresour Technol. 79, 251-62.
- [74] Langmuir I., 1918. L'adsorption de gaz sur des surfaces planes de verre, de mica et de platine. Chim. Soc. 40, 1361-1403.
- [75] Aksas.H. (2012). "Étude Cinétique Et Thermodynamique De L'adsorption des Métaux Lourds Par L'utilisation Des Adsorbants Naturels". Thèse De Doctorat, Université M'hamed Bougara, Boumerdes.

- [76] Ammar, H. ; Évaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale, Diplôme de Master. Université L'arbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi . 2012
- [77] Lagergren, S.; K Sven Vetenskapsaka Handl. 1898, 241-39
- [78] H.Y.S.G. Mc KAY. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (5), 1999, 451-465.
- [79] Abou-Shanab, R.A.I., Hwang, J.H., Yunchul, C., Booki, M., Jeon, HunB. 2011. "Characterization of microalgal species isolated from fresh water bodies as a potential source for biodiesel production," *Applied Energy*. 88. 3300-3306.
- [80] Patel, V.K., Sundaram, S., Patel, A.K. 2018. Characterization of Seven Species of Cyanobacteria for High-Quality Biomass Production. *Arab J Sci Eng*. 43, 109–121.
- [81] Chomel-Guillaume, S., Leloup, G. et Bernard, I. (2010). *Les aphasies : Evaluation et rééducation*. Elsevier Masson.14,
- [82] Prescott, A.G.W. 1978. *How to know the fresh water algae* (Third edition). pp 293.
- [83] Floc'h J.Y Leclerc V. (2010). *Les Secret des Algues*. Editions Quae. Editions Quae. France.
- [84] Chu, W.-L. 2012. Biotechnological applications of microalgae. *IeJSME*. 6 (Suppl 1), S24-S37.
- [85] Guiry, M. D. (2012). How Many Species of Algae Are There? *J Phycol* 48 : 1057-1063
- [86] De Morais, M.G., Vaz, B.D.S., Morais, E.G.D., Costa, J.A.V. 2015. Biologically active metabolites synthesized by microalgae. *Biomed. Res. Int.*, 1–15
- [87] Mohmmmed, S., Eladel, H., Battah, M. 2022. Screening of the potentiality of four green microalgae to be used as feedstock for biodiesel and nutraceutical production. 23, 34.

- [88] Dejoye, C. 2013. Eco-extraction et analyse de lipides de micro-algues pour la production d'algo-carburant. Thèse de doctorat. Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse- France. pp 177
- [89] Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A. 2006. Commercial applications of microalgue. J. Biosci. Bioeng. 101, 87-96.
- [90] Lucchetti, A. 2014. Modélisation et conception d'un système de culture de microalgues. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, France. pp196
- [91] Sheehan, J., Dunahay, T., Benemann, J., Roessler, P. 1998. A look back at the U.S. Department of Energy 's Aquatic Species Program. National Renewable Energy Laboratory
- [92] Moreno, R. 2012. Identification of algal strains by PCR amplification and evaluation of their fatty acid profiles for biodiesel production. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College. LSU Master's Theses. 2479.
- [93] Ciferri O. et Tiboni O. (1985). The biochemistry and industrial potential of spirulina. Ann. Rev. Microbiol., v.. 39, p.503-26. µ
- [94] Sotiroudis T.G., Sotiroudis T.G., 2013. Health aspects of spirulina (arthrospira) microalgae food supplement .J.serb. Chem.Soc.78 (3), 395.
- [95] Farhat.W, Lakhale.S, these culture et production de la spiruline arthrospira platensis dans la region de El oued, 2019.
- [96] Habib M.A.B., Parvin M., Huntington T.C., Hasan M.R. (2008). A review on culture, production and use of spirulina as food for humans and feeds for domestic animals and fish. FAO Fisheries and Aquaculture Circular. No. 1034. Rome, FAO.
- [97] Marty F. and Busson F. (1970). Données cytologiques et systématiques sur Spirulina platensis (Gom.) Geitl. T Spirulina Geitleri J.De Toni (Cyanophyceae-Oscillatoriaceae), C.R.Acad. Sc. Paris, 270, 786.

- [98] Van eykelenburg C. (1979). The ultrastructure of *Spirulina platensis* in relation to temperature and light intensity, *A.Leeuwenhoek*, 45, 369
- [99] Ciferri, O. (1983). *Spirulina*, the edible microorganism. *Microbiological reviews*, 47(4), 551.
- [100] Goulamabasse, T. R. (2018). *Spiruline : Effets thérapeutiques et lutte contre la malnutrition à Madagascar - Thèse d'exercice, Faculté de Pharmacie de Lille*
- [101] Scheldeman, P., Baurain, D., Bouhy, R., Scott, M., Mühling, M., Whitton, B. A., ... & Wilmotte, A. (1999). *Arthrospira* ('*Spirulina*') strains from four continents are resolved into only two clusters, based on amplified ribosomal DNA restriction analysis of the internally transcribed spacer. *FEMS microbiology letters*, 172(2), 213-222.
- [102] Ahounou, M. N. (2018). *La SPIRULINE : un complément alimentaire en conseil à l'officine. Enquête d'utilisation. (Doctoral dissertation, Université de Rouen)*
- [103] Masojidek J et Torzillo G. (2008). *Mass Cultivation of Freshwater Microalgae. Ecological Engineering*
- [104] Borowitzka M. (1998). Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *J of Biotech* 70 : 313-321.
- [105] Jordan,1999- cultivez votre spiruline : Manuel de culture artisanale, Genève, PP85,63
- [106] Jourdan JP. (2006). *Cultivez votre Spiruline, Manuel de culture artisanale pour la production de spiruline. Edt. Antenna Technologie.*
- [107] Beadle L. C. (1943). An ecological survey of some inland saline waters of Algeria. p.44
- [108] Khatun S., Hossain M.A., Akter T., Banu and Kawser A. Q. M. R. (2019). Replacement of Sodium Bicarbonate and Micronutrients in Kosaric Medium with Banana Leaf Ash Extract for Culture of *Spirulina Platensis*. *Ann. Bangladesh Agric.* 23 (1): 37-47.
- [109] Sili, C ; Torzillo, G ; Vonshak, A. (2013). *Arthrospira (Spirulina)*. B.A. Whitton (ed.), *Ecology of Cyanobacteria II: Their Diversity in Space and Time.*

- [110] Bentahar, Yassine. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Publication Number 2016AZUR4081) Université Côte d'Azur et Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc]
- [111] Abidi, Nejib. (2015). Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants (Publication Number 2015STRAH005) Université de Strasbourg Université de Carthage Tunisie]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01222041>.
- [112]. <https://www.physitek.fr/produit/spectrometre-ftir-tri-plastique-cary-630/> 24.05.2023
- [113] Williamson, G., & Hall, W. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Metall., 1, 23.
- [114] Dubus, Michel. (2018). X-ray diffraction applied to cultural heritage.
- [115]. Passerel M, 1987 : (1987). Analyse X en dispersion d'énergie. Microscopie à balayage.
- [116] Errais, Emna. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de Colorants anioniques <http://www.theses.fr/2011STRA6013/document>
- [117] <https://www.meb-de-table.com/phenom-prox-2/>
- [118]. S. Attouti ; Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants ; thèse de doctorat, (2015)
- [119]. George E. P. Box, Norman R. Draper, «Response surfaces, mixtures, and ridge analyses». -2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey,304p (2007).
- [120] M. Cavazzuti, « Optimization Methods : From Theory to Design ». Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2013), DOI: 10.1007/978-3-642-31187-1_2.
- [121] Hinkelmann Klaus., Kempthorne, Oscar. «Design and Analysis of Experiments, Advanced Experimental Design», A John Wiley & Sons, Inc., United States of America.

- [122] Doshi HA. Ray IL. Kothari. "Bioremediation potential of live and dead Spirulina: spectroscopic, kinetics and SEM studies," *Biotechnology and Bioengineering* 2007; (96)6:1051-1063.
- [123] Domozych, D. S., Stewart, K. D., and Mattox, K. R. 1980. "The Comparative Aspects of Cell Wall Chemistry in the Green Algae (Chlorophyta)." *Journal of Molecular Evolution* 15: 1-12.
- [124] Wang, C.-Y., Fu, C.-C., and Liu, Y.-C. 2007. "Effects of Using Light-Emitting Diodes on the Cultivation of *Spirulina platensis*." *Biochemical Engineering Journal* 37: 21-5.
- [125] Chen, T., Wong, Y.-S., and Zheng, W. 2006. "Purification and Characterization of Selenium-Containing Phycocyanin from Selenium-Enriched *Spirulina platensis*." *Phytochemistry* 67: 2424-30
- [126] H. Hameed, H. Hakimi, Utilization of durian (*Durio zibethinus* Murray) peel as low-cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions, *Biochem. Eng. J.*, 39 (2008) 338–343.
- [127] Othman, N.H., Alias, N.H., Shahrudin, M.Z., Bakar, N.F.A., Him, N.R.N., Lau, W.J., 2018. Adsorption kinetics of methylene blue dye on magnetic graphene oxide. *J. Environ. Chem. Eng.* 6(2), 2803-2811.
- [128] Weber, T.W., Chakravorty, R.K., 1974. Pore and solid diffusion models for fixed-bed Adsorbers. *AIChE J.* 20(2), 228-238.
- [129] Jani, N. A., Haddad, L., Abdulhameed, A. S., Jawad, A. H., Al-Othman, Z. A., & Yaseen, Z. M. (2022). Modeling and optimization of the adsorptive removal of crystal violet dye by durian (*Durio zibethinus*) seeds powder: insight into kinetic, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-14.
- [130] AbdulKarim-Talaq Mohammad a, Ahmed Saud Abdulhameed a, Ali H. Jawad b, * a Chemistry Department, College of Science, University of Anbar, Ramadi, Iraq b Faculty of Applied Sciences, Universiti Teknologi MARA, 40450 Shah Alam, Selangor, Malaysia

- [131] Cheng, S., Chen, Q., Xia, H., Zhang, L., Peng, J., Lin, G., Zhang, Q., 2018. Microwave one pot production of ZnO/Fe₃O₄/activated carbon composite for organic dye Removal and the pyrolysis exhaust recycle. J. Clean. Prod. 188, 900-910.
- [132] 19. A.H. Jawad, R. Razuan, J.N. Appaturi and L.D. Wilson, Surf. Inter- fac., 16, 76 (2019).
- [133] S. Hong, C. Wen, J. He, F. Gan, Y.-S. Ho, Journal of hazardous materials, Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite, 167 (2009) 630-633.
- [134] .X. Li, D. Han, M. Zhang, B. Li, Z. Wang, Z. Gong and X. Yang, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 578, 123505 (2019).

Page 06 et 11 : figure 01 .02 .03. 04.05.06 google image le 29 Avril 2023.

[01] wwd 2008-a04-fr pollute.pdf JMZH 2008

Les annex

