



ROYAUME DU MAROC  
Université Hassan II - Mohammedia  
Faculté des Science Ben M'sik Casablanca



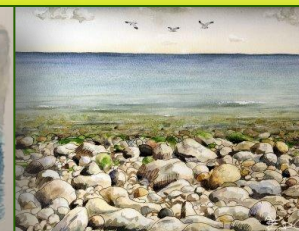
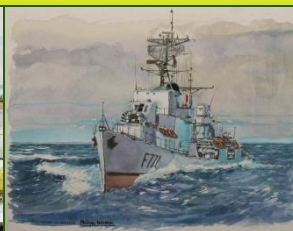
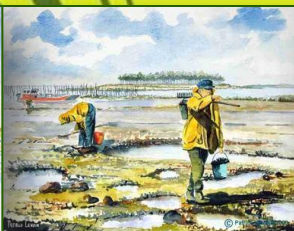
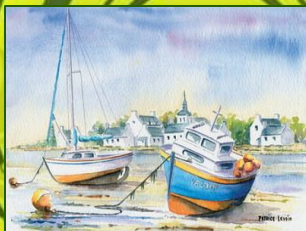
Thèse Présentée à la Faculté des Sciences Ben M'Sik Pour obtenir le diplôme de :

**DOCTORAT**

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

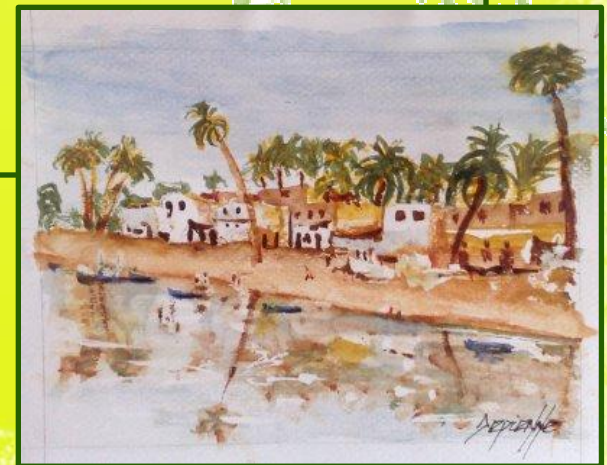
Valorisation de la biomasse algale du Maroc :  
Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales.  
Cas des algues brunes *Cystosira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*



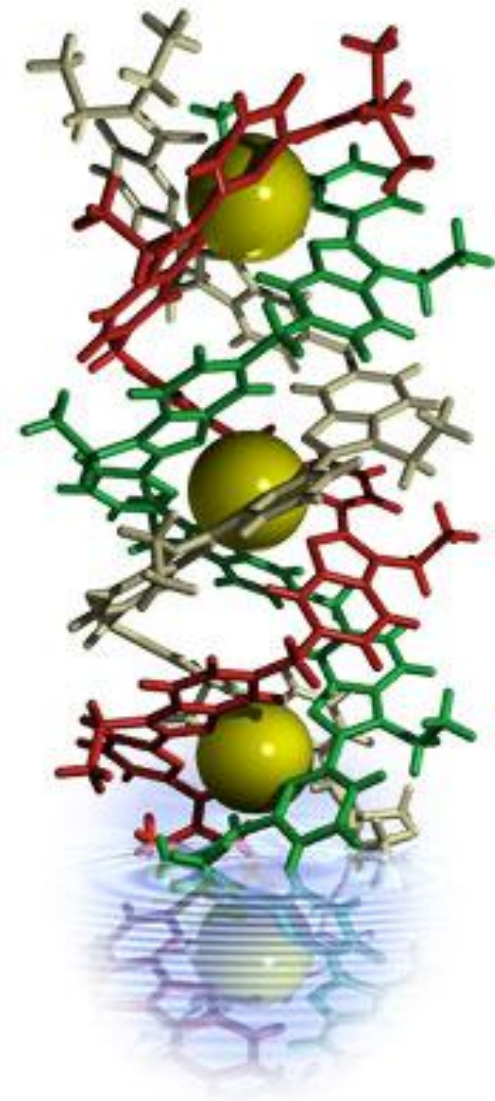
Présenté par : Mr Ainane Tarik

# PLAN

- **Introduction.**
- **Partie I :** Synthèse bibliographique.
- **Partie II :** Potentialités pharmacologiques des deux algues marines : *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*.
- **Partie III :** Elaboration de nouveaux matériaux adsorbants à partir de *Cystoseira tamariscifolia* et de *Bifurcaria bifurcata*.  
Application environnementale : utilisation des matériaux élaborés pour l'élimination du Chrome.
- **Conclusion.**



# Introduction



∞ La vie sur Terre est apparue dans le milieu marin il y a environ 3,8 milliards d'années alors que les premières espèces terrestres remontent, quant à elles, à 400 millions d'années → grande diversité des espèces marins importante.

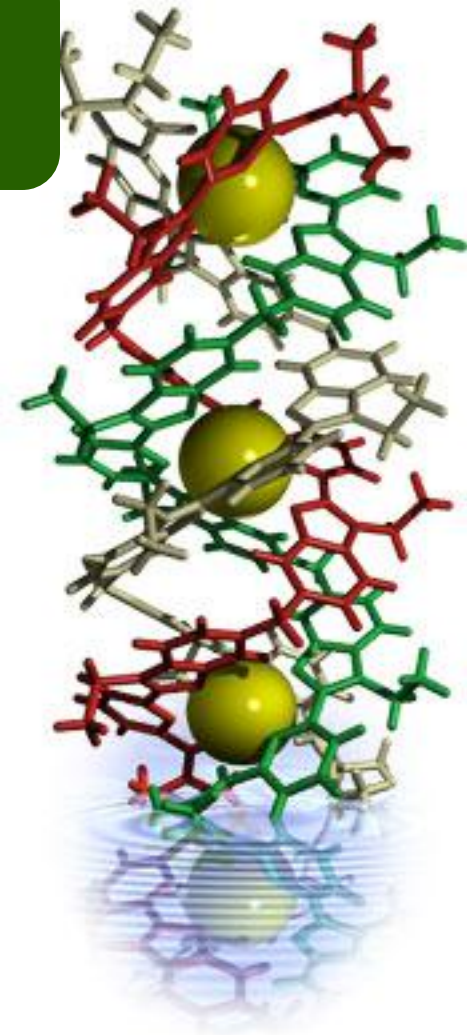
∞ 220 000 substances naturelles répertoriées, seules 10 % sont d'origine marine → les organismes marins ont été moins étudiés que leurs analogues terrestres.

∞ Le Maroc, avec sa double façade Atlantique et Méditerranéenne, longue de plus de 3500 Km, est un pays profondément influencé par la mer → Existence de milliers d'espèces marines.

OBJECTIF → La valorisation de la biomasse algale du Maroc



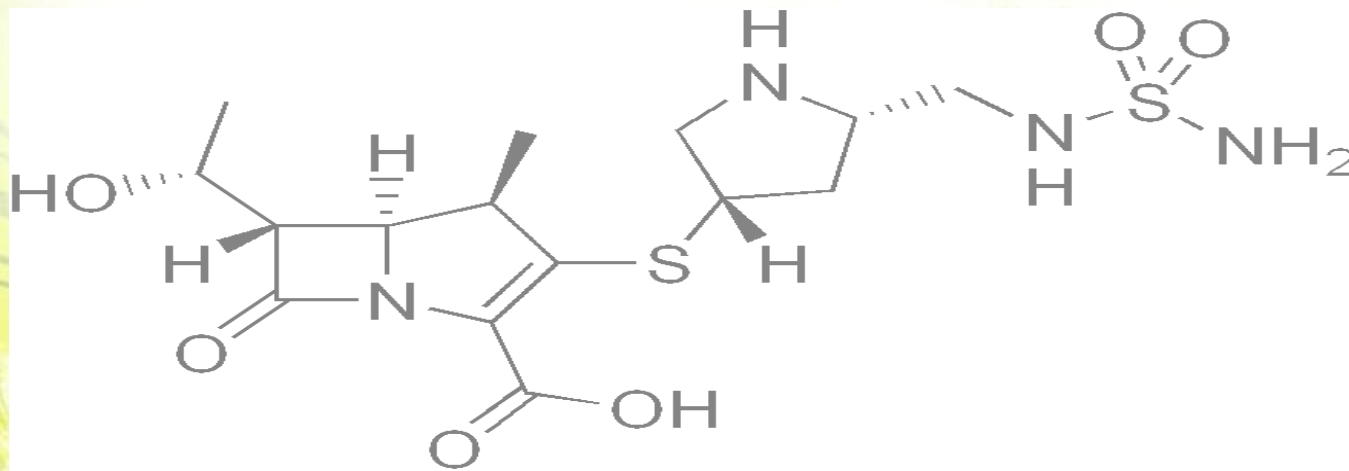
1<sup>ère</sup> Partie :  
Synthèse bibliographique



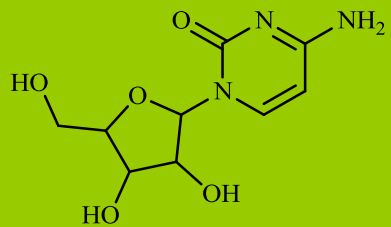
# Etudes chimiques antérieures et potentialités pharmacologiques des organismes marins :

## Résultats encourageant des substances marines:

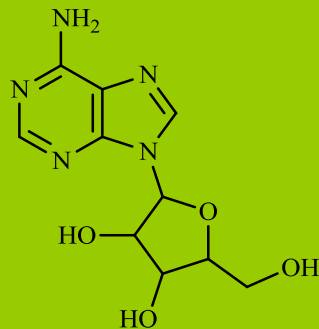
Une dizaine de produits sont actuellement soit en usage thérapeutique, soit suffisamment avancés en phase II et III des essais cliniques pour espérer une commercialisation prochaine. Les sources biologiques de ces molécules sont majoritairement les algues, les spongiaires, les ascidies ou les mollusques



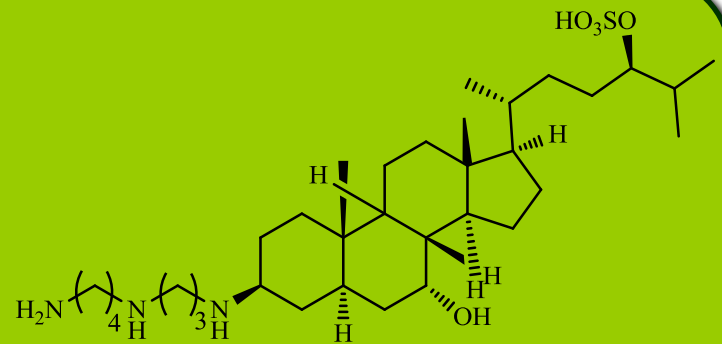
<b>Produits actuellement sur le marché</b>	Ara-a	Spongiaire <i>Cryptotethya crypta</i>
	Ara-c	Spongiaire <i>Cryptotethya crypta</i>
	Immunocyanine	Mollusque <i>Megathura crenulata</i>
	Ziconotide	venin d'un cône carnivore
<b>Produits en essais cliniques phase III</b>	Squalamine	requin
	Bryostatine-1	Bryozoaire <i>Bugula neritina</i>
	Ecteinascidine-743	Ascidie <i>Ecteinascidia turbinata</i>
<b>Produits en essais cliniques phase II</b>	Dolastatines 10 / 15	Mollusque
	Didemnine B	Ascidie <i>Aplidium albicans</i>
<b>Autres produits</b>	Kahalalide F	Mollusque <i>Elysia rufescens</i>
	Krn-7000	Spongiaire <i>Agelas mauritanus</i>



**Ara-c**



**ara-A**



**Squalamine**

## Etudes chimiques antérieures des algues brunes de la famille des Cystoseiracées :

La famille **Cystoseiracée** se compose de plusieurs genres, et elle a fait l'objet de plusieurs études chimiques qui ont débuté vers les années 70. Ces études ont abouti à la découverte de plusieurs nouvelles molécules

### Diterpènes linéaires

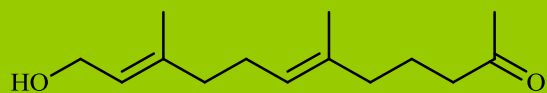
Oxocrinitol, Eléganolone, Crinitol, ...

### Méroditerpènes

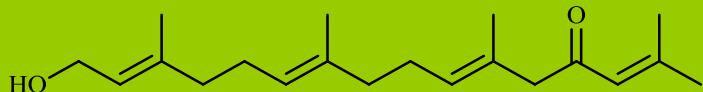
Bifurcarénone, Cystokétal, Amentol, Cystoseirol A, B, C, D, E, ...

### Stérols

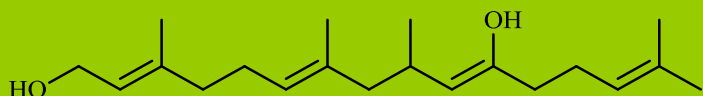
Fucosterol, Isofucosterol, Cholestérol,  $\beta$ -sitostérol, ...



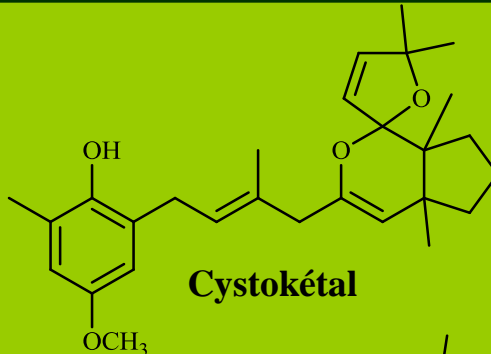
**Oxocrinitol**



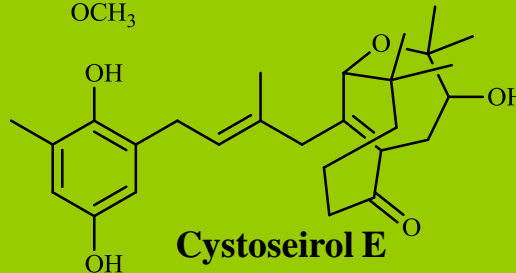
**Eléganolone**



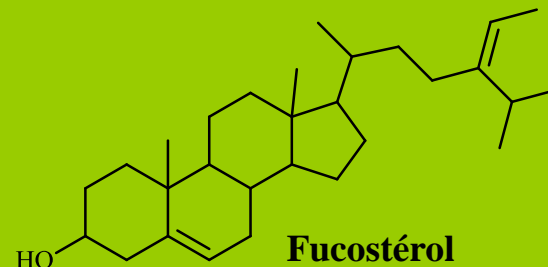
**Crinitol**



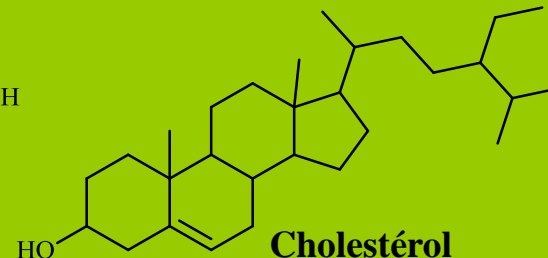
**Cystokétal**



**Cystoseirol E**



**Fucosterol**

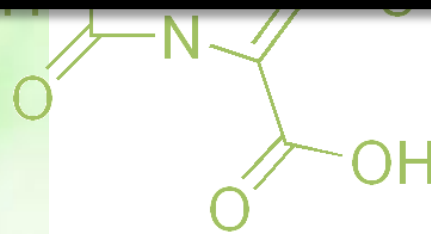
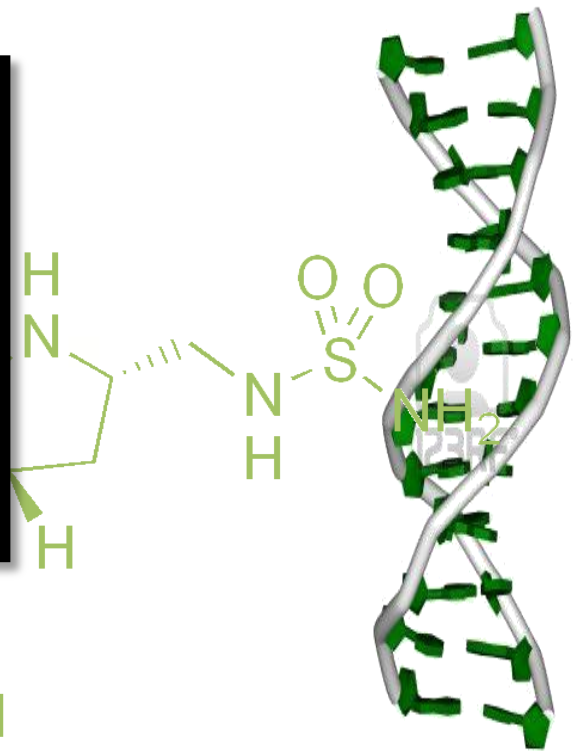


**Cholestérol**



## 2<sup>ème</sup> Partie :

Potentialités pharmacologiques des deux algues marines :  
*Cystosira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*



## Extraction :

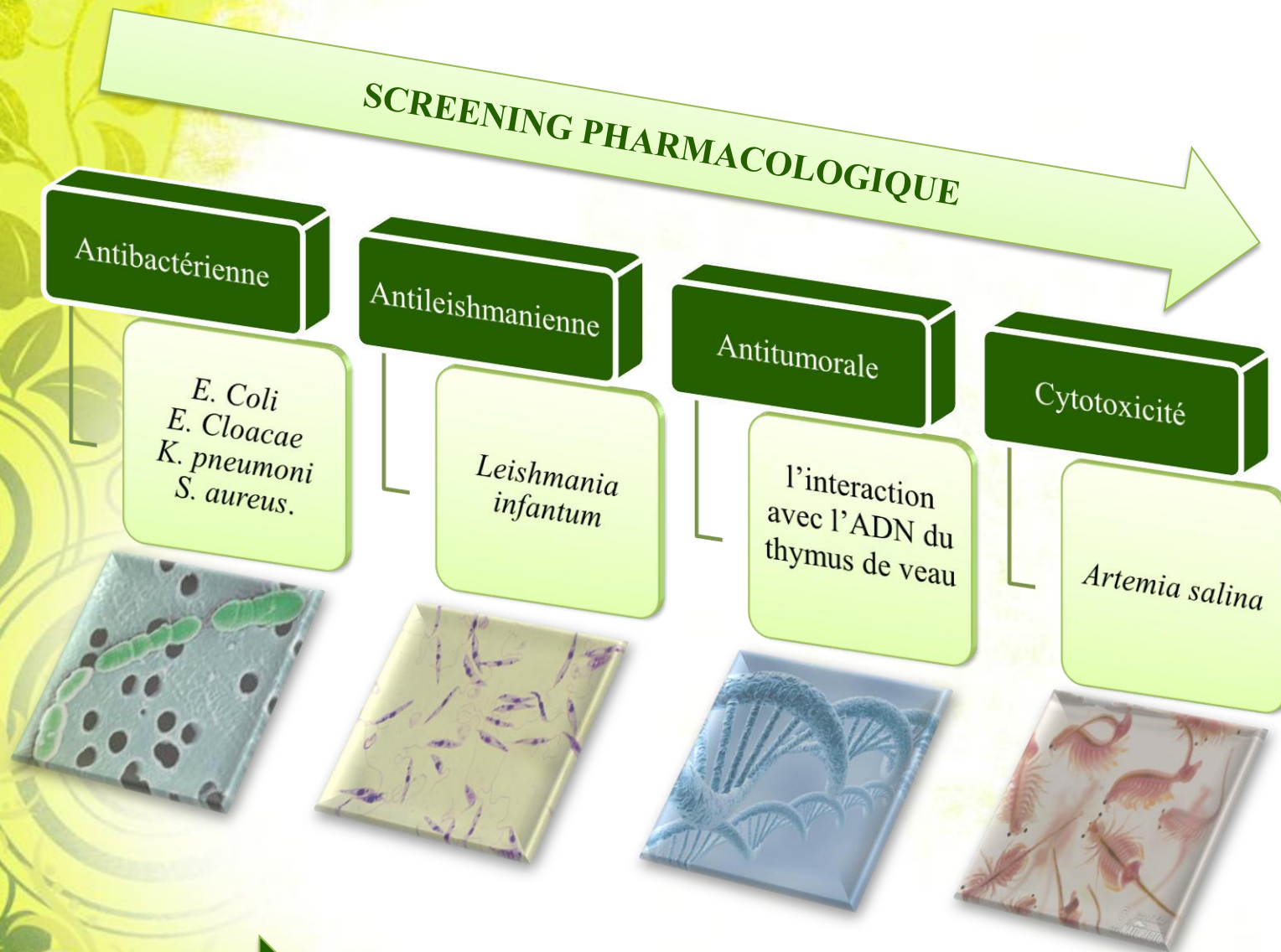
- L'extraction a été réalisée par Soxhlet.
- Principe : permet de réaliser des extractions continues solide – liquide à l'aide de cycles de vaporisation – condensation du solvant.
- Cette méthode présente l'avantage d'être simple d'utilisation



Les résultats obtenus au cours de cette extraction de deux algues marines sont portées sur le tableau suivant :

Espèce	Extrait	Couleur	Masse (g)	Rdt (%)
<i>Cystoseira tamariscifolia</i>	Hexanique	Verte foncée	1,81	0,36
	Ethéré	Verte – jaune	1,12	0,22
	Chloroformique	Verte – jaune	1,25	0,25
	Méthanolique	Marron	28,38	5,67
	Marc (*)	Brune	465	93
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Hexanique	Verte foncée	20,23	4,04
	Ethéré	Verte – jaune	4,6	0,92
	Chloroformique	Verte	7,16	1,43
	Méthanolique	Marron	43,28	8,66
	Marc (*)	Brune	422	84,4

# Activités d'orientation et Screening pharmacologique :



Ces activités constituent pour nous la base des tests d'orientation et de screening pharmacologique.

## Activités Antibactériennes :

### ☛ Les souches bactériennes utilisées :

*Escherichia coli*

*Enterobacter cloacae*

*Klebsiella pneumoni*

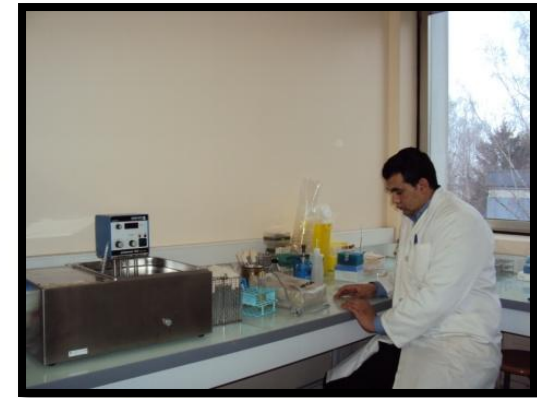
*Staphylococcus aureus*

### ☛ Milieu de culture :

Agar Müller Hinton

### ☛ Principe de la méthode d'évaluation antibactérienne :

L'activité bactériostatique des extraits testés est rendue visible par la présence d'une auréole d'inhibition plus ou moins étendue du développement bactérien.



← Résultats :

Les résultats du test de l'effet antibactérien des extraits des algues *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata* sont résumés dans le tableau suivant :

Algues	Extraits	Souches bactériennes			
		<i>E. coli</i>	<i>E. cloacae</i>	<i>K. pneumoni</i>	<i>S. aureus</i>
<i>Cystoseira tamariscifolia</i>	Hexanique	-	+	++	-
	Ethéré	+	++	+	-
	Chloroformique	+	++	++	-
	Méthanolique	+	+	+	-
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Hexanique	-	++	++	-
	Ethéré	+	++	++	++
	Chloroformique	+	++	++	++
	Méthanolique	++	++	+	-
Tétracycline		+++	+++	+++	+++

Légende : - : pas d'inhibition, + : diamètre d'inhibition inférieur à 10mm, ++ diamètre d'inhibition compris entre 10 et 15mm, +++ diamètre d'inhibition supérieur à 15mm.

## ☞ Activités Antileishmaniennes :

➔ **La leishmaniose** : maladie parasitaire qui appartient à la famille des *Trypanosomatidae*.

➔ *Leishmania* est composé de plusieurs espèces : *L.infantum*, *L.tropica*, *L.arabica*, *L.major*, ...

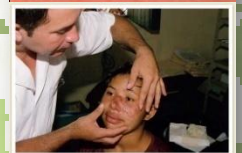
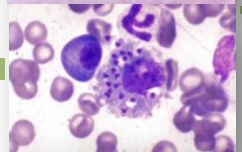
➔ Au Maroc, comme dans la plupart des pays circumméditerranéens, les **leishmanioses** constituent un important problème de santé publique. Qu'elles soient zoonotiques ou anthroponotiques, cutanées ou viscérales.

➔ Au **Maroc**, les études confirme la présence de deux formes nosologiques :

✗ **La leishmaniose viscérale** répartie principalement au Nord du Maroc.

✗ **La leishmaniose cutanée** observée dans le centre du pays, le Sud et le Sud-Est de la chaîne de l'Atlas.

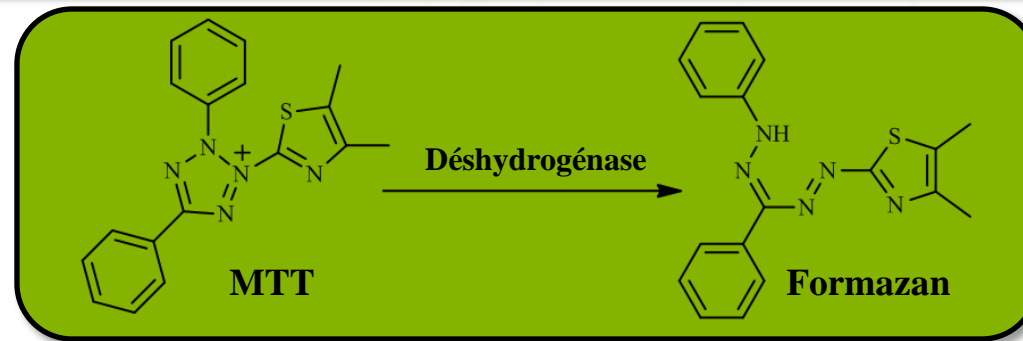
➔ **Traitements contre les leishmanioses** : Pentamidine iséthionate, Miltefosine, Amphotericine B, Stimaquine, Imiquinod, ...



# Activités Antileishmaniennes

Les évaluations antileishmanienne ont été réalisées sur des cultures des promastigotes de *Leishmania infantum*

La méthode utilisée : MTT une technique colorimétrique, qui permet de déterminer l'activité antileishmanienne des formes promastigote du genre *Leishmania*.



## ← Protocole expérimental :

Dénombrement des parasite sur cellule THOMA



Addition les échantillons à tester



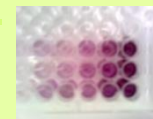
Addition 10  $\mu$ L de MTT



Partager sur plaque Elisa (92 puits)



Incubation à 25°C pdt 72 h



Mesure D.O des puits à 492 nm sur Spectrophotomètre ELISA.

→ Les valeurs des concentrations d'inhibition de 50 %  $CI_{50}$  obtenus sont représentées dans le tableau suivant :

Espèce	Extrait	$CI_{50}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )
<i>Cystoseira tamariscifolia</i>	Hexanique	n.d
	Ethéré	>100
	Chloroformique	>100
	Méthanolique	n.d
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Hexanique	46,83
	Ethéré	51,64
	Chloroformique	63,83
	Méthanolique	n.d
<i>Amphothéricine B</i>		0,24

→ Valeurs de  $CI_{50}$  des extraits organiques de quelques algues marines :

Algue	Espèce <i>Leshmania</i>	$CI_{50}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )
<i>Bostrychia tenella</i>	<i>L. amazonensis</i>	4,3 – 22,2
<i>Dictyota caribaea</i>	<i>L. mexicana</i>	24,4
<i>Lobophora variegata</i>	<i>L. mexicana</i>	49,9
<i>Padina perindusiata</i>	<i>L. mexicana</i>	> 100
<i>Sargassum fluitans</i>	<i>L. mexicana</i>	> 100
<i>Turbinaria turbinata</i>	<i>L. mexicana</i>	10,9

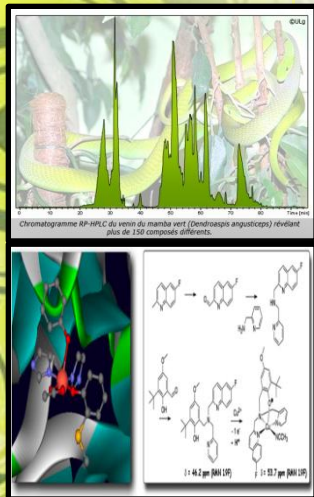
Les valeurs obtenues comparés à d'autres extraits organiques des algues marines montrent que les extraits de *Bifurcaria bifurcata* ont eu des activités intéressantes.



## Activités Antitumorales :

→ Le mode d'action de plusieurs médicaments induit la dénaturation de l'ADN. À partir de cette interaction entre des molécules de faible poids moléculaire et l'ADN, un procédé simple a été mis au point dans le but de mettre en évidence les molécules ayant ce comportement.

→ Le procédé utilise un système HPLC pour détecter la présence ou l'absence d'interactions entre molécules de faible poids moléculaire et l'ADN.



10-deacetylbaocatin III

1. Injection ADN

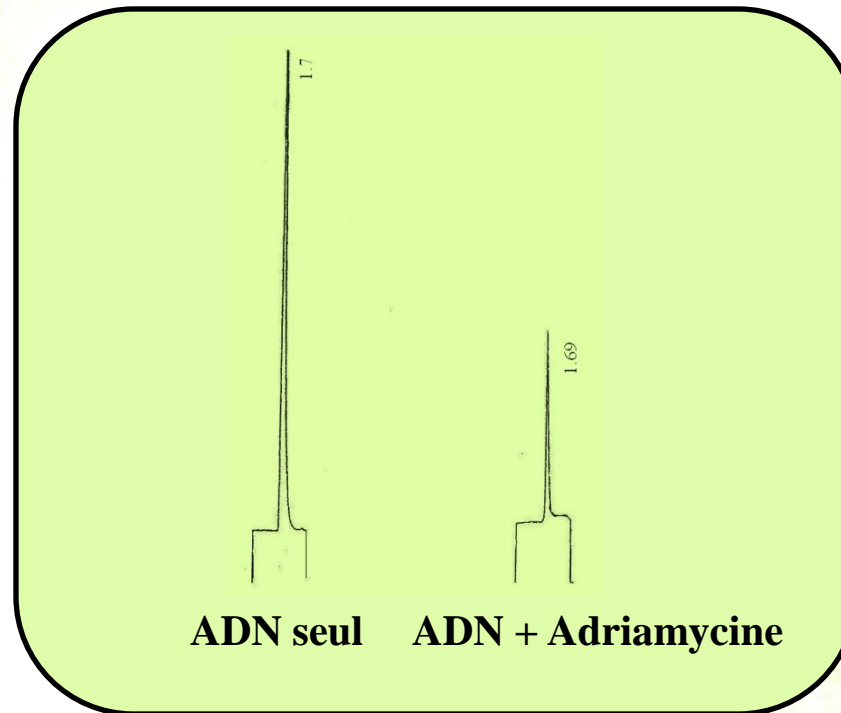
HPLC

2. Injection ADN  
+ Echantillon

3. Comparaison  
Pic ADN obtenu



## ← Résultats :



→ Les résultats de cette activité montrent que tous les extraits de *Cystoseira tamariscifolia* et de *Bifurcaria bifurcata* ne provoquent aucune réduction de l'aire de l'ADN ce qui explique que tous les extraits ne présentent aucune interaction avec l'ADN.

→ D'autre part, L'**adriamycine** qui est utilisée comme substance de référence provoque une réduction de l'aire de l'ADN de l'ordre de **76 %**.

Chromosomes  
humains



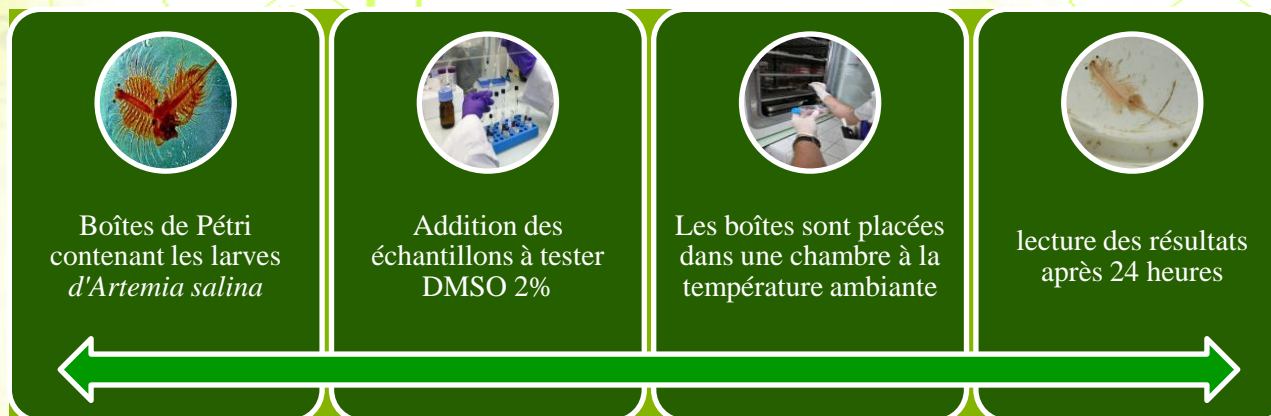
chromatide

## Activités Cytotoxiques « Brine Shrimp » :

### Test « Brine Shrimp » :

- Chercher les **composés toxiques** à partir des extraits.
- Ce test permet de déterminer l'**activité toxique** des produits testés par leurs effets sur les larves de crevettes d'eau salée : *Artemia salina*.

### Protocole expérimental :



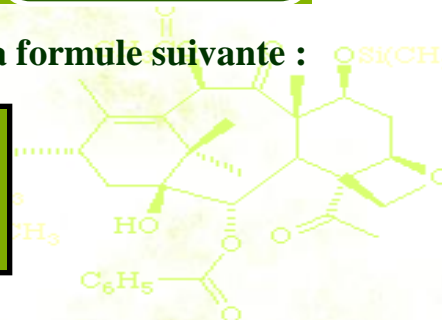
Le pourcentage de mortalité est corrigé en utilisant la formule suivante :

$$\% M = \frac{NLP}{NLT} \times 100$$

Taxol



DMAP  
me



→ Les valeurs de  $DL_{50}$  des différents extraits obtenus sont affichées au tableau suivant :

Espèce	Extrait	$DL_{50}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )
<i>Cystoseira tamariscifolia</i>	Hexanique	n.d
	Ethéré	43,38
	Chloroformique	43,26
	Méthanolique	>>200
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Hexanique	21,8
	Ethéré	40,46
	Chloroformique	37,05
	Méthanolique	n.d
<b>Produits de référence</b>		
Podophyllotoxine		2,4
Digitaline		77,2
Sulfate de strychnine		151

→ L'extrait hexanique de *Cystoseira tamariscifolia* et l'extrait méthanolique de *Bifurcaria bifurcata* ne présentent aucune activité cytoxique.

→ L'extrait méthanolique de *Cystoseira tamariscifolia* présente une valeur  $LD_{50}$  supérieure à  $200\mu\text{g/mL}$ .

→ Les extraits de *Bifurcaria bifurcata* sont toxiques par rapport aux extraits de *Cystoseira tamariscifolia* à l'égard des larves d'*Artemia salina*. Cette toxicité comparée à d'autres produits, montre que tous les extraits sont inférieurs à la podophyllotoxine ( $2,4 \mu\text{g/mL}$ ) et supérieurs à la digitaline ( $77,2 \mu\text{g/mL}$ ) et à la sulfate de strychnine ( $151 \mu\text{g/mL}$ ).

# Screening et fractionnement biodirigé :

## ☛ *Bifurcaria bifurcata* :

### Fractionnement

- Masse adéquate .
- Activité remarquable au niveau de tous les tests réalisés.

### Suivie biodirigé

- Test antibactérien vis-à-vis *K. pneumoni* et d'*Enterobacter cloacae*. (facile à mettre en œuvre et la lecture des résultats est rapide)

Extrait Éthéré

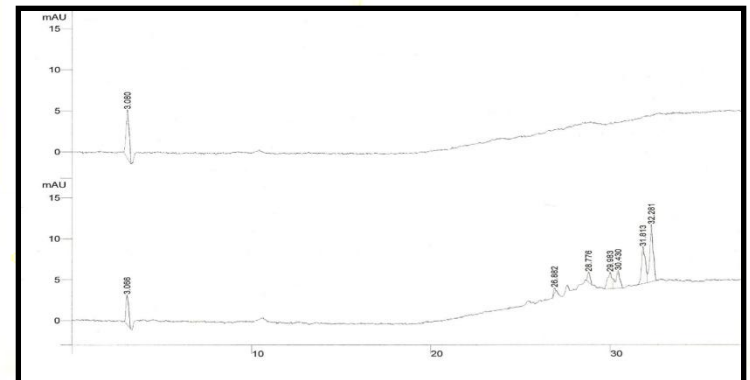
## ➔ Analyse de l'extrait éthéré par des techniques chromatographiques :

CCM

Chlorophylles  
Caroténoïdes  
Composés  
phénoliques  
Stérols

HPLC

la présence de  
plusieurs classes de  
composés.



→ Fractionnement biodirigé de l'extrait éthéré :

L'extrait éthéré de l'algue brune *Bifurcaria bifurcata* d'une masse de 4,6 g a été fractionné sur colonne ouverte de gel de silice avec le gradient de solvant Hexane/Acétate d'éthyle. Onze fractions ont été récupérées.

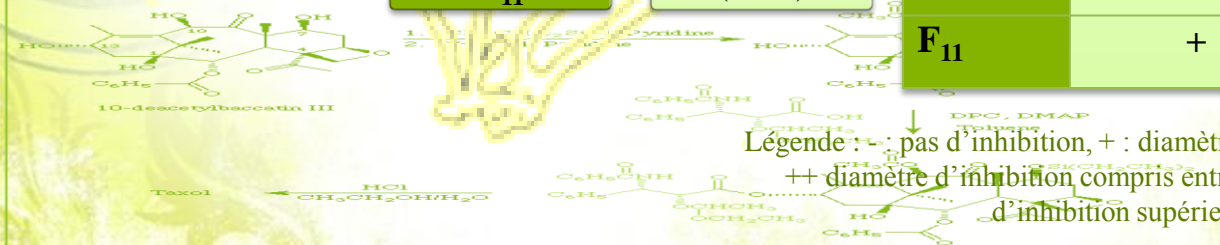
Les différentes fractions ont subi le test antibactérien vis-à-vis d' *K. pneumoni* et d' *E. cloacae*.



Extrait  
Éthéré



Fraction	<i>K. pneumoni</i>	<i>E. cloacae</i>
F <sub>1</sub>	++	+
F <sub>2</sub>	-	-
F <sub>3</sub>	+	-
F <sub>4</sub>	++	++
F <sub>5</sub>	+	++
F <sub>6</sub>	+	+
F <sub>7</sub>	-	-
F <sub>8</sub>	++	+
F <sub>9</sub>	+	-
F <sub>10</sub>	++	-
F <sub>11</sub>	+	+



Légende : - : pas d'inhibition, + : diamètre d'inhibition inférieur à 10mm, ++ diamètre d'inhibition compris entre 10 et 15mm, +++ diamètre d'inhibition supérieur à 15mm.

→ Etudes des fractions :

Les Fractions  
sélectionnées : F4, F5 et F6

Masse importante

Activités notables vis-à-vis  
de *Klebsiella pneumoniae* et  
d'*Enterobacter cloacae*.



F4

- **CCM** : molécules de type stérol
- **Fractionnement** 2<sup>ème</sup> fois  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{E.P}$
- Isolement **A**

F5

- **CCM** : Monotâche.
- Purification : Hexane/Acétate d'éthyle (1/4)
- Isolement **B**

F6

- **CCM** et **HPLC** : présence de plusieurs molécules de type phénolique.

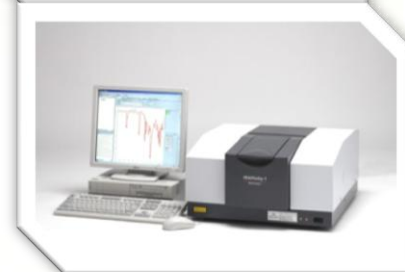
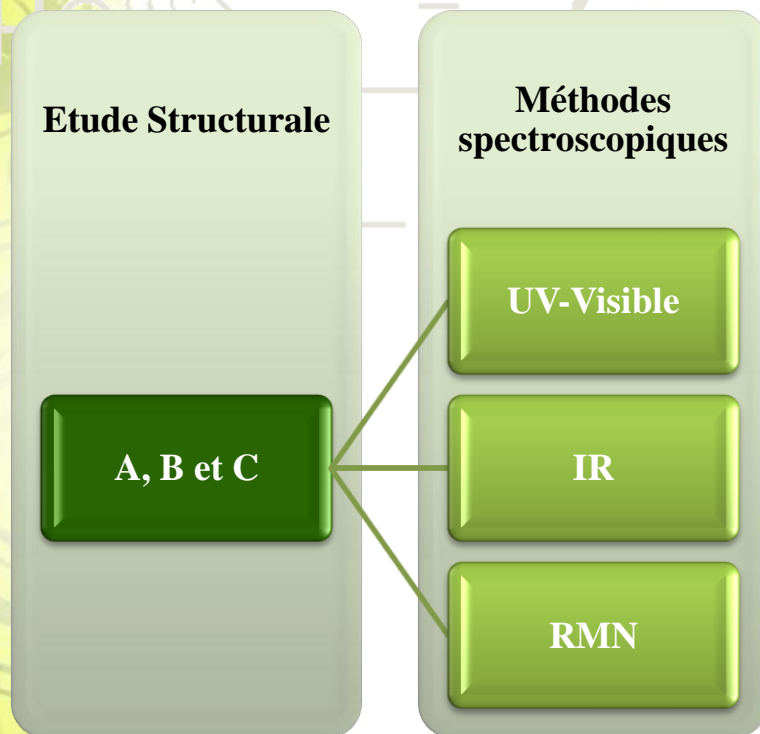
☛ *Cystoseira tamariscifolia* :





## Etude structurale des composés isolés :

L'étude structurale des produits isolés a été effectuée par les techniques spectroscopiques usuelles : l'UV-visible, l'infrarouge et la résonance magnétique nucléaire à une dimension. Cette dernière technique reste le moyen le plus efficace et qui contribue d'avantage à l'élucidation de la structure d'un produit naturel.



☛ Produits A :

Produit A

Cristaux de couleur blanche.

Type de molécule :  
Stérol

$P_f = 123\text{ °C.}$

UV - Visible

•  $\lambda_{\max} = 240\text{ nm}$

IR

- $3440\text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  vibration d'allongement O-H  $\Rightarrow$  fonction alcool.
- $2936\text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  groupement méthyles et méthylènes.
- $1050\text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  vibration d'allongement C-O  $\Rightarrow$  présence d'une fonction alcool.

RMN  $^1\text{H}$

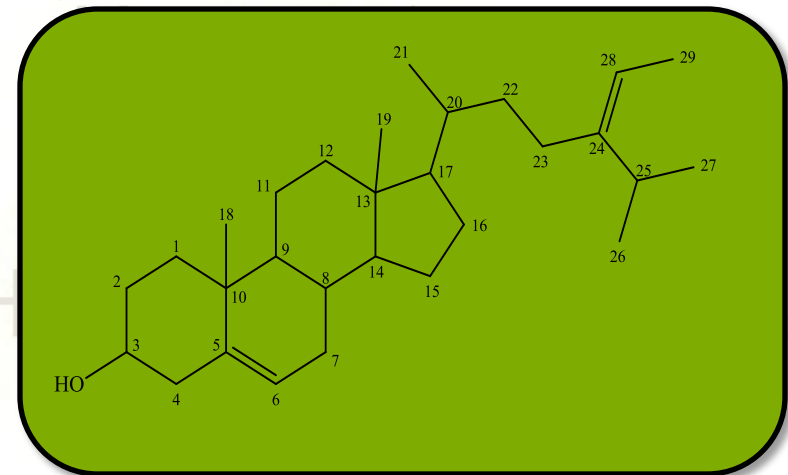
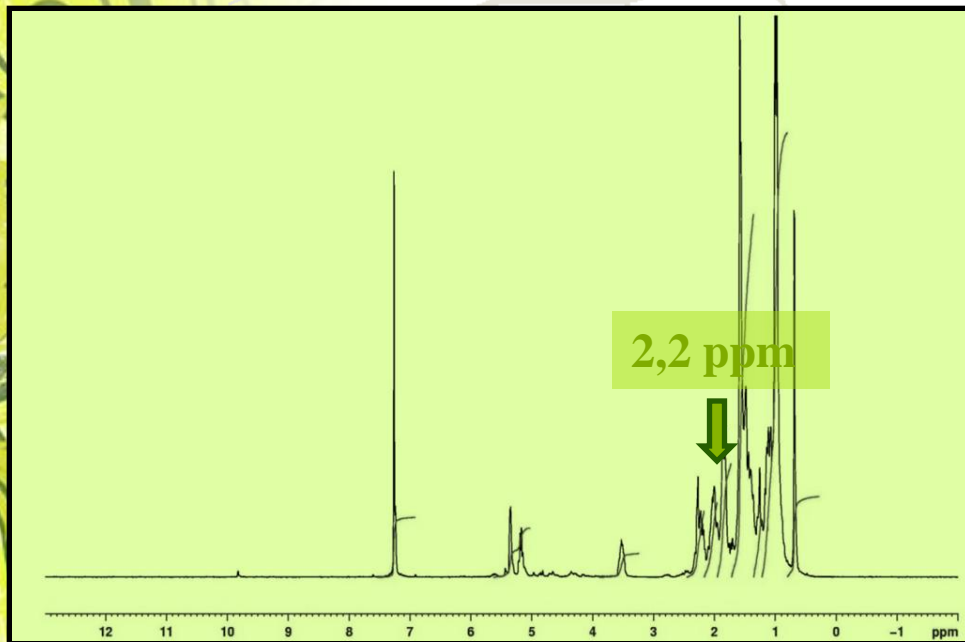
- Deux singulets à  $\delta = 0,68\text{ ppm}$  et à  $\delta = 1\text{ ppm}$ .  $\Rightarrow$  groupements méthyles fixés sur un carbone tertiaire .
- Un doublet centré à  $\delta = 0,98\text{ ppm}$   $\Rightarrow$  groupement méthyle fixé sur un carbone secondaire.
- Un multiplet centré à  $\delta = 3,5\text{ ppm}$   $\Rightarrow$  proton fixé sur un carbone hydroxylé.
- Un multiplet centré à  $\delta = 5,35\text{ ppm}$   $\Rightarrow$  proton éthylénique .
- Un doublet centré à  $\delta = 1,57\text{ ppm}$   $\Rightarrow$  méthyle vinylique.
- Un doublet centré à  $\delta = 1,06\text{ ppm}$   $\Rightarrow$  deux méthyles

## RMN $^{13}\text{C}$

- Cinq signaux  $\Rightarrow$  groupements méthyle .
- Dix signaux  $\Rightarrow$  groupement méthylène
- Deux signaux  $\Rightarrow$  atomes de carbones  $\text{sp}^2$
- Deux signaux à champ faible  $\Rightarrow$  carbones  $\text{sp}^2$
- Deux signaux à champ fort  $\Rightarrow$  carbones  $\text{sp}^3$
- Sept signaux  $\Rightarrow$  atomes de carbones  $\text{sp}^3$

Le **Fucostérol** est le stérol principal chez la plupart des **algues brunes**, nous avons comparé le spectre **RMN  $^1\text{H}$**  obtenus du produit **A** avec celui du **Fucostérol** et de l'**Isofucostérol** son isomère géométrique.

$\Rightarrow$  Différence : la position du signal des protons en **C(25)** et à **2,2 ppm** pour le **Fucostérol** et **2,83 ppm** pour l'**Isofucostérol** .

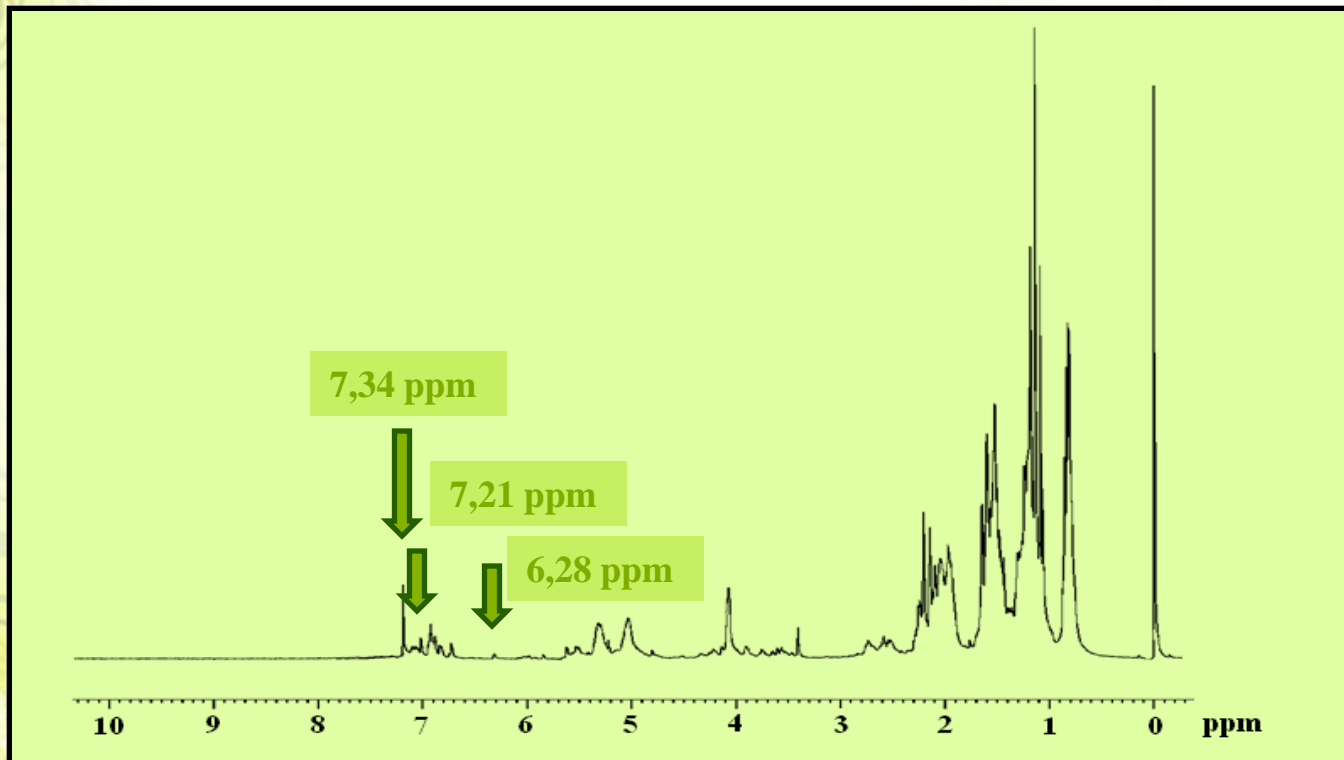


**Fucostérol**

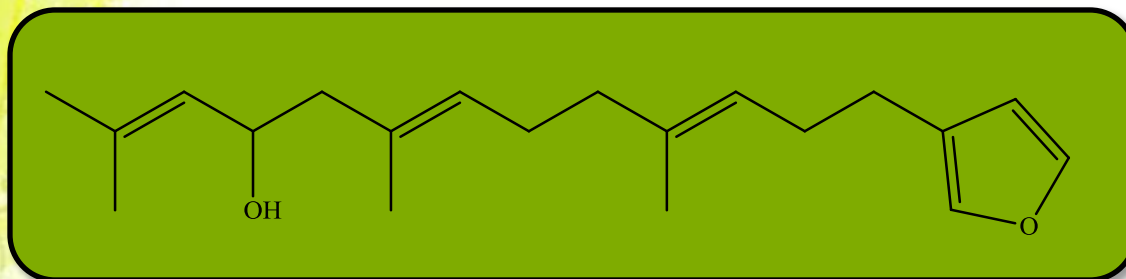
☛ Produits B :



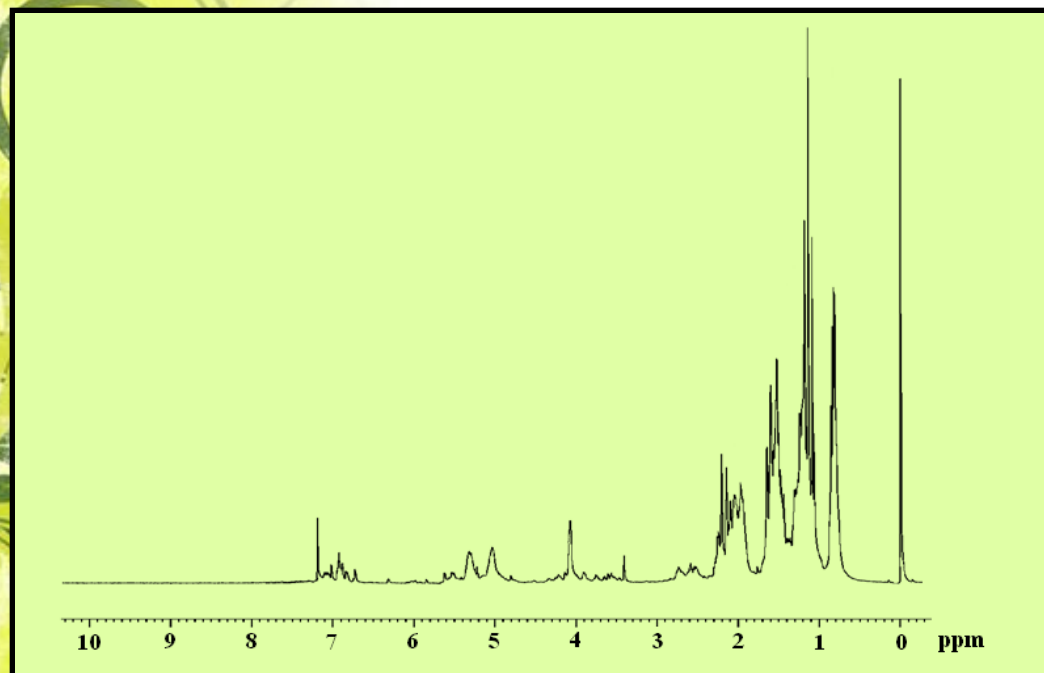
- L'analyse de spectre RMN  $^1\text{H}$  montre que ce produit est constitué d'un mélange de molécules diterpéniques dont le Bifurcane est le produit majoritaire.
- La présence du Bifurcane est confirmée par les déplacements chimiques du radical furanyl apparus dans le spectre tels que :  $\delta = 7,34 \text{ ppm}$ ,  $\delta = 7,21 \text{ ppm}$  et  $\delta = 6,28 \text{ ppm}$ .



Le produit **B** nécessite d'autres **techniques de purification** et d'analyse pour qu'il soit bien caractérisé, mais malheureusement, il présente une faible quantité.



**Bifurcane**



H	$\delta_H$ RMN <sup>1</sup> H (ppm)
1	7,34
2	6,28
3	2,47
4	2,24
5	5,17
6	2,03
7	2,12
8	5,21
9	2,13
10	4,41
11	5,16
12	1,72
13	1,69
14	1,66
15	1,59
16	7,21

## ↳ Produits C :

Produit C

Réagit avec le réactif  
de Gibbs

La présence d'un  
noyau phénolique

UV - Visible

•  $\lambda_{\max} = 214 \text{ nm}, 224 \text{ nm et } 289 \text{ nm}$

IR

- $3400 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$  vibration O-H
- $2800 \text{ et } 3000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$  vibration de valence (C-H) des groupes  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-$ .
- $1680 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$  vibration de valence C=O d'une fonction cétone non conjuguée.
- $1620 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1600 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$  vibration de valence C=C (doubles liaisons aromatiques).

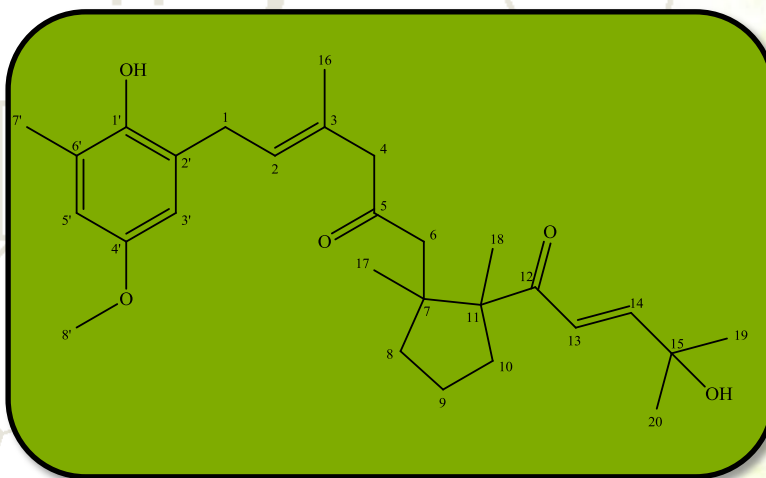
RMN  $^1\text{H}$

- Noyau méthylhydroquinonique méthoxylé : Un singulet à  $\delta = 2,26 \text{ ppm} \rightarrow$  groupement méthyle et Un singulet à  $\delta = 3,73 \text{ ppm} \rightarrow$  groupement méthoxyle fixé sur le noyau aromatique
- Deux doublets à  $\delta = 6,49 \text{ ppm}$  et à  $\delta = 6,56 \text{ ppm} \rightarrow$  protons aromatiques.
- Un multiplet centré à  $\delta = 3,33 \text{ ppm} \rightarrow$  groupe méthylène benzylique
- Un triplet large centré à  $\delta = 5,31 \text{ ppm} \rightarrow$  proton H fixés sur une double liaison
- Deux doublets aux  $\delta = 6,61 \text{ ppm}$  et  $\delta = 6,81 \text{ ppm} \rightarrow$  deux protons éthyléniques fixés sur une double liaison conjuguée à une cétone
- Des singulets aux  $\delta = 1,31 \text{ ppm}$  et  $\delta = 1,33 \text{ ppm} \rightarrow$  deux protons de deux groupes méthyle

RMN  $^{13}\text{C}$

- Sept signaux  $\rightarrow$  groupements **méthyle**.
- Six signaux  $\rightarrow$  groupements **méthylène**
- Cinq signaux  $\rightarrow$  carbone  $\text{sp}^2$
- Cinq signaux à champ faible  $\rightarrow$  carbones  $\text{sp}^2$
- Trois signaux à champ fort  $\rightarrow$  carbones  $\text{sp}^3$

Les résultats obtenus de **RMN  $^1\text{H}$**  et **RMN  $^{13}\text{C}$**  du produit **C**  $\rightarrow$  Méthoxybifurcarénone



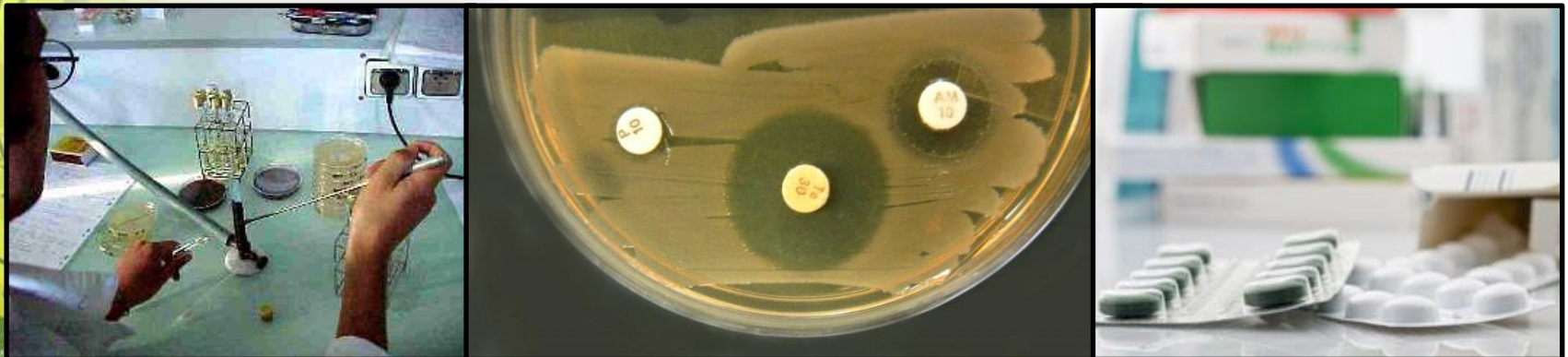
**Méthoxybifurcarénone**

## Activités antibactériennes des produits isolés :

Les différents produits isolés A, B et C ont subi le test antibactérien vis-à-vis de *Klebsiella pneumoniae* et d'*Enterobacter cloacae*.

Produit	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Enterobacter cloacae</i>
<u>A</u>	++	++
<u>B</u>	+	++
<u>C</u>	++	++

Légende : - : pas d'inhibition, + : diamètre d'inhibition inférieur à 10mm, ++ diamètre d'inhibition compris entre 10 et 15mm, +++ diamètre d'inhibition supérieur à 15mm.





# Conclusion :

Dans cette deuxième partie, on a réalisé :

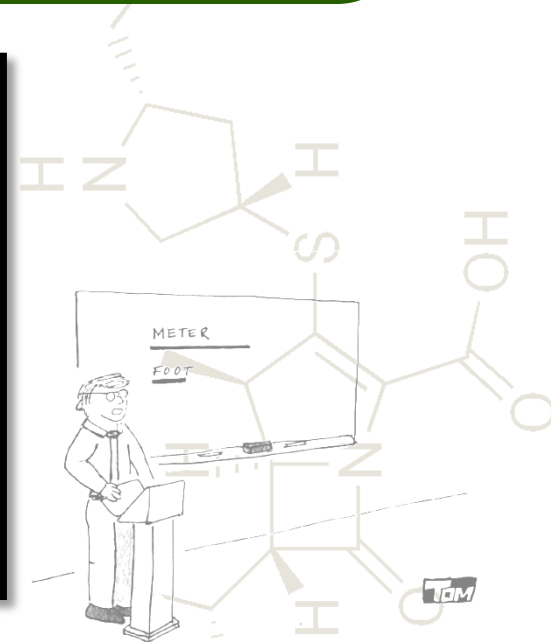
- ☛ Des activités biologiques sur les extraits de deux algues marines *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*. (Activités remarquables)
- ☛ Travaux biodirigés et chimiodirigés sur les extraits étherés de *Bifurcaria bifurcata* et de *Cystoseira tamariscifolia*.
- ☛ Isolement de Trois Produits : A, B et C.
- ☛ Déterminer les structures chimiques : A : Fucostérol, C : Méthoxybifurcarénone.
- ☛ Le produit B : nécessite d'autres techniques analytiques.
- ☛ Produits : A, B et C présentent des activités antibactériennes intéressantes.



## 3<sup>ème</sup> Partie :

Elaboration de nouveaux matériaux adsorbants à partir de *Cystosera tamariscifolia* et de *Bifurcaria bifurcata*.  
Application environnementale : Utilisation des matériaux élaborés pour l'élimination du Chrome

Homologie de séquence  
Homologie de structure



" THIS IS INTRODUCTORY PHYSICS 101, ALSO  
CO-OFFERED AS ADVANCED ROCKET SCIENCE 651 "

# Introduction :

☛ **La pollution** des eaux usées considérée l'un des **grands problèmes** dans le monde.

☛ Plusieurs secteurs (**Associations, Ministres, Universités, ...**) dirigés vers la recherche des solutions convenables pour minimiser le danger de ce problème.

☛ Notre laboratoire a toujours été sensible aux ces problèmes.

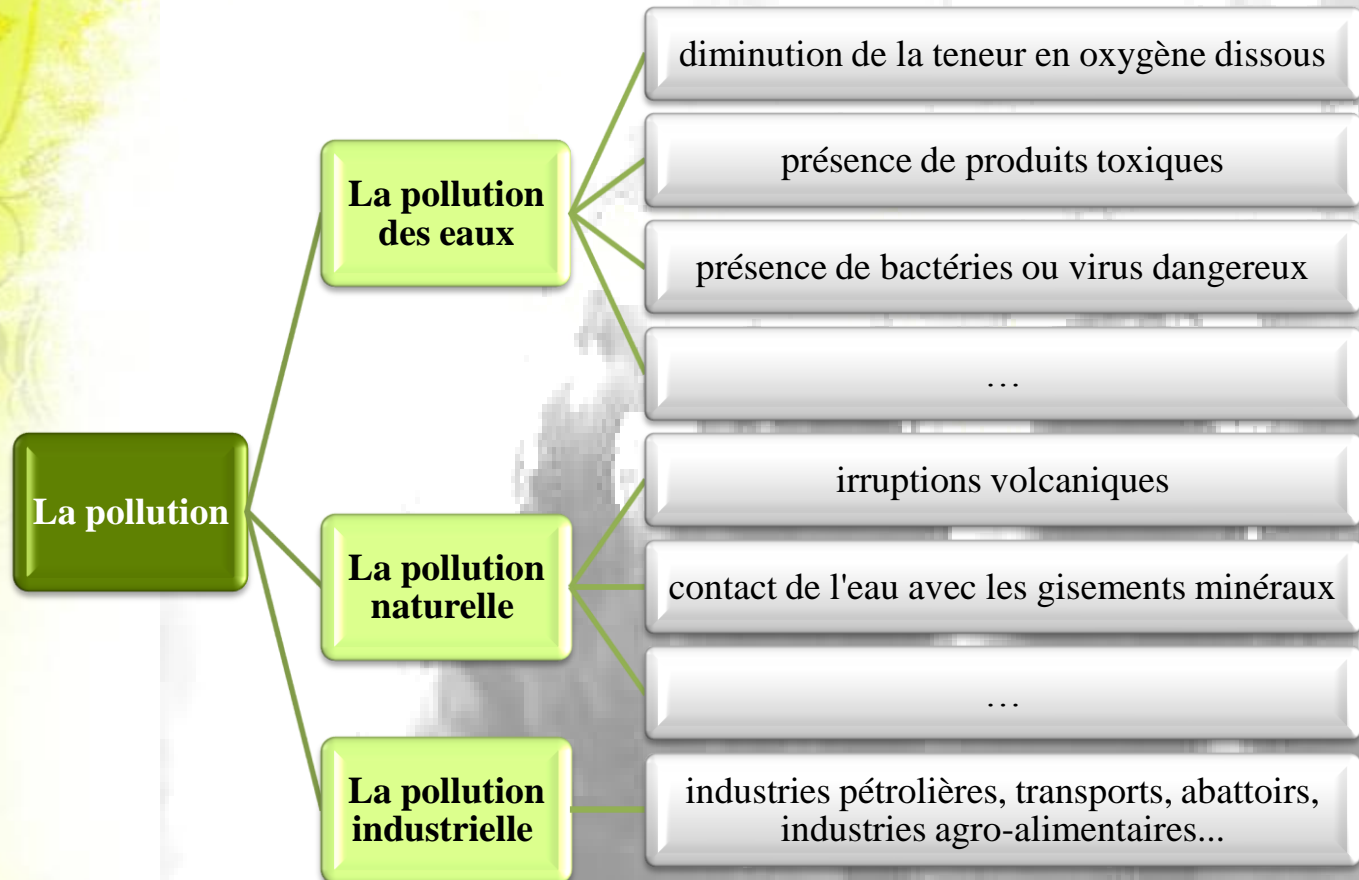
- **Élimination d'un métal lourd (Chrome) par adsorption sur des matériaux préparés à partir des algues marines *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*.**

**Objectif**



## La pollution et les principaux types de polluants :

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique.



### Les principaux types de polluants

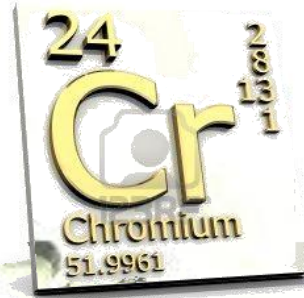
Matières organiques fermentescibles (MOF)

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates)

Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, ...)

les composés organiques de synthèse

## Chrom :



### Principales utilisations du Chrome :

- **Catalyseur** dans la synthèse de l'ammoniac.
- La **fabrication** d'aciers chromés, d'aciers inoxydables et d'alliages.
- Des **complexes organiques** sont utilisés comme colorants de développement dans la photographie couleur, et des dérivés inorganiques du chrome sont utilisés comme pigments.
- Les sels de chrome (VI) connaissent une très large utilisation dans **les produits de conservation** du bois et la tannerie.



DECHET  
TOXIQUE



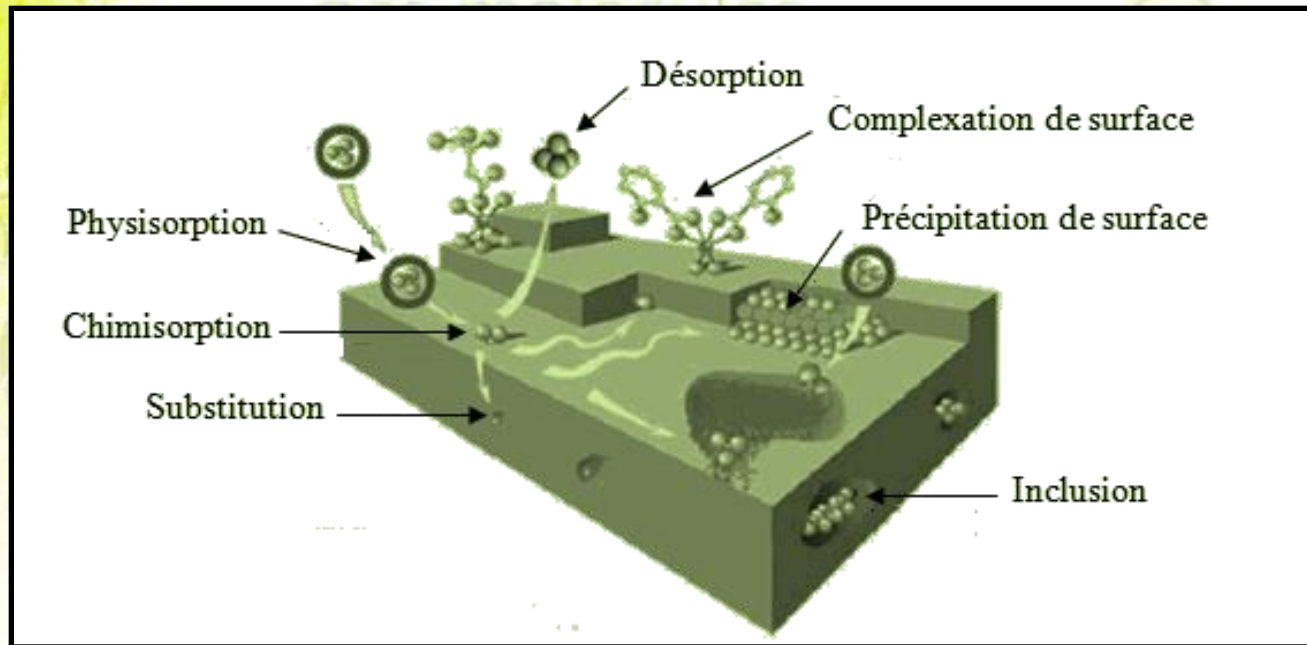
Substance	Hg	Cd	As	Cr	Pb	Cu	Zn	Co	Fe	Mn	Ni
Valeurs limites (mg/l)	0,001	0,01	0,1	0,1	5	0,2	2	0,05	5	0,2	0,2

**Normes de qualité des eaux destinées à l'irrigation.**  
(Bulletin Officiel N°5062 2002)

Types	Substances	Unités	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
			Excellente	Bonne	Moyenne	Mauvaise
Substances indésirables	Fe	mg/l	≤ 0,5	0,5 – 1	1 – 2	2 – 5
	Cu	mg/l	≤ 0,02	0,02-0,05	0,05 – 1	>1
	Zn	mg/l	≤ 0,5	0,5 – 1	1 – 5	>5
	Mn	mg/l	≤ 0,1	0,1 – 0,5	0,5 - 1	>1
Substances toxiques	As	µg/l	≤ 10	≤ 10	10 – 50	>50
	Cd	µg/l	≤ 3	≤ 3	3 – 5	>5
	Cr	µg/l	≤ 50	≤ 50	≤ 50	>50
	Pb	µg/l	≤ 10	≤ 10	10 – 50	>50
	Hg	µg/l	≤ 1	≤ 1	<1	>1
	Ni	µg/l	≤ 20	≤ 20	20 – 50	>50

**Normes de qualité des eaux de surface**  
(Bulletin Officiel N°5062 2002)

## Les principaux mécanismes de rétention des métaux lourds :



## L'Adsorption :

Lorsqu'une phase **gazeuse/Liquide** et une phase **solide** sont en présence et lorsqu'il y a **fixation** d'une fraction de la phase **gazeuse/Liquide** sur la surface d'un **solide** on dit qu'il y a adsorption.

## Approche théorique de l'adsorption :

Il existe plusieurs **modèles cinétiques** pour étudier le **mécanisme d'adsorption**, ceux qu'on a testés dans notre étude sont :

Modèle	Expression du modèle	Expression linéaire	Tracé
<b>Puissance fractionnaire</b>	$q_t = k_p \cdot t^v$	$\text{Ln } q_t = v \cdot \text{Ln } t + \text{Ln } k_p$	$\text{Ln } q_t$ en fonction $\text{Ln } t$
<b>Zéro ordre</b>	$q_t = -k_0 \cdot t + q_{e,0}$	-	$q_t$ en fonction $-t$
<b>Premier Ordre</b>	$q_t = q_{e,1} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$	$\text{Ln } q_t = \text{Ln } q_{e,1} - k_1 \cdot t$	$\text{Ln } q_t$ en fonction $t$
<b>Pseudo premier ordre</b>	$q_t = q_{e,1P} \cdot (1 - e^{-k_{1P} \cdot t})$	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -k_{1P} \cdot t + \text{Ln } q_{e,1P}$	$\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction $t$
<b>Elovich</b>	$q_t = \frac{1}{\beta_E} \cdot \text{Ln}(\alpha_E \cdot \beta_E \cdot t)$	$q_t = \frac{\text{Ln}(\alpha_E \cdot \beta_E)}{\beta_E} + \frac{1}{\beta_E} \cdot \text{Ln } t$	$q_t$ en fonction $\text{Ln } t$
<b>Deuxième Ordre</b>	$q_t = \frac{q_{e,2}}{1 + k_2 \cdot q_{e,2} \cdot t}$	$\frac{1}{q_t} = k_2 \cdot t + \frac{1}{q_{e,2}}$	$\frac{1}{q_t}$ en fonction du $t$
<b>Pseudo deuxième ordre</b>	$q_t = \frac{k_{2P} \cdot q_{e,2P}^2 \cdot t}{1 + k_{2P} \cdot q_{e,2P} \cdot t}$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_{2P} \cdot q_{e,2P} \cdot t} + \frac{1}{q_{e,2P}}$	$\frac{1}{q_t}$ en fonction $\frac{1}{t}$
<b>Diffusion intra-particule.</b>	$q_t = k_D \cdot t^{1/2} + C_D$	-	$q_t$ en fonction $t^{1/2}$



➤ Approche théorique d'isothermes d'adsorption:

Plusieurs auteurs ont proposé des **modèles**, **théoriques** ou **empiriques** et parfois **développés**, pour décrire la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration résiduelle à l'équilibre. Les **principaux modèles** décrits dans la littérature sont :

Modèle	Expression du modèle	Expression linéaire	Tracé
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^n$	$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + n \text{Ln}C_e$	$\text{Ln} q_e$ en fonction $\text{Ln} C_e$
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m,L} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m,L} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_{m,L}}$	$\frac{1}{q_e}$ en fonction $\frac{1}{C_e}$
Dubinin – Radushkevich	$q_e = q_{m,DR} \cdot e^{-(B \cdot \varepsilon^2)}$	$\text{Ln}q_e = \text{Ln}q_{m,DR} - \frac{R^2 T^2}{E^2} [\text{Ln} (1 + \frac{1}{C_e})]^2$	$\text{Ln} q_e$ en fonction $[\text{Ln} (1 + \frac{1}{C_e})]^2$
Temkin	$q_e = B_T \cdot \text{Ln}(K_T \cdot C_e)$	$q_e = B_T \cdot \text{Ln}K_T + B_T \cdot \text{Ln}C_e$	$q_e$ en fonction $\text{Ln} C_e$
Halsey	$q_e = \left(\frac{K_H}{C_e}\right)^{1/n_H}$	$\text{Ln}q_e = \frac{1}{n_H} \cdot \text{Ln}K_H - \frac{1}{n_H} \cdot \text{Ln}C_e$	$\text{Ln} q_e$ en fonction $\text{Ln} C_e$

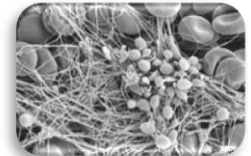
CHROMIUM  
51.9961

# Protocol expérimental :

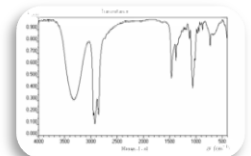
Algues Marines :

Etudes Physicochimiques

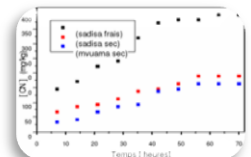
MEB-EDAX



IRTF

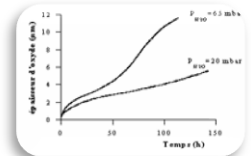


Etude Cinétique

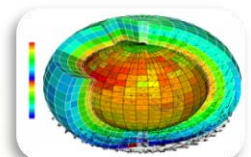


Adsorption du Chrome

Isothermes



Modélisation

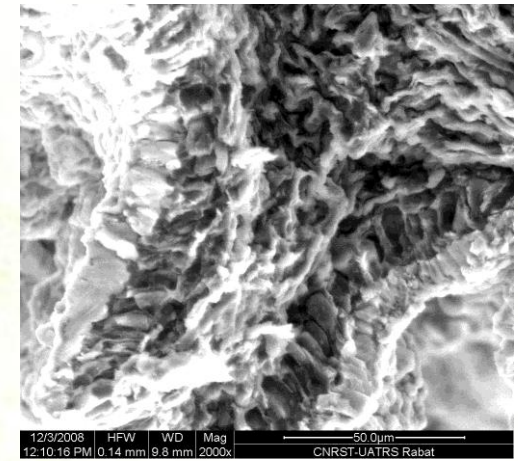
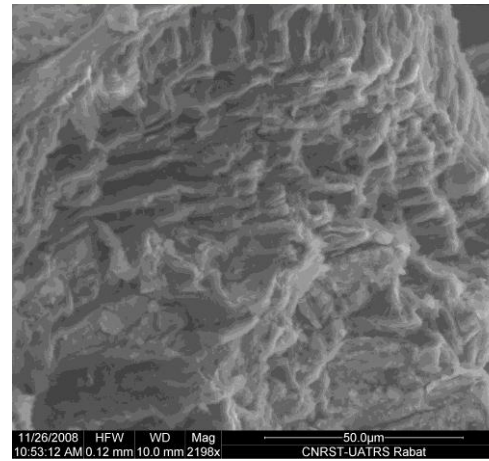


# Analyse texturale des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata* :

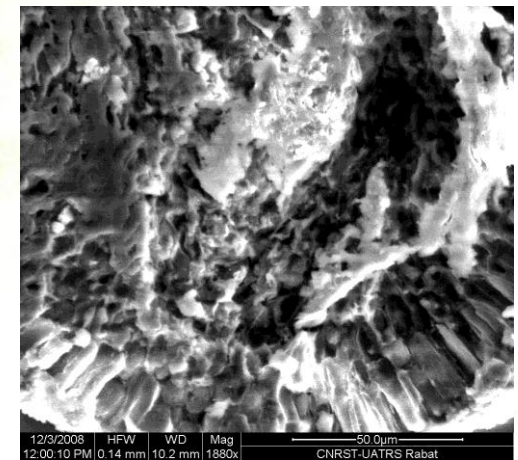
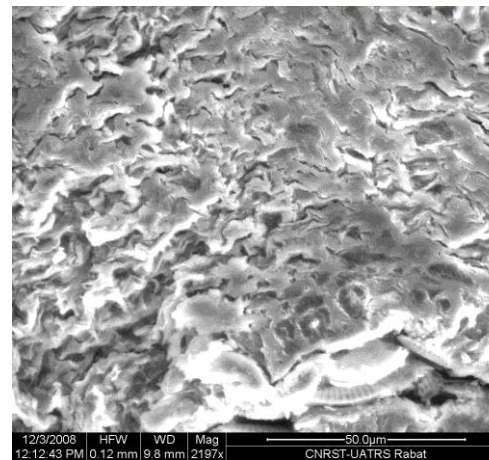
- Analyse par la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse dispersion des électrons des rayons X (MEB/EDX):



*Cystoseira tamariscifolia*



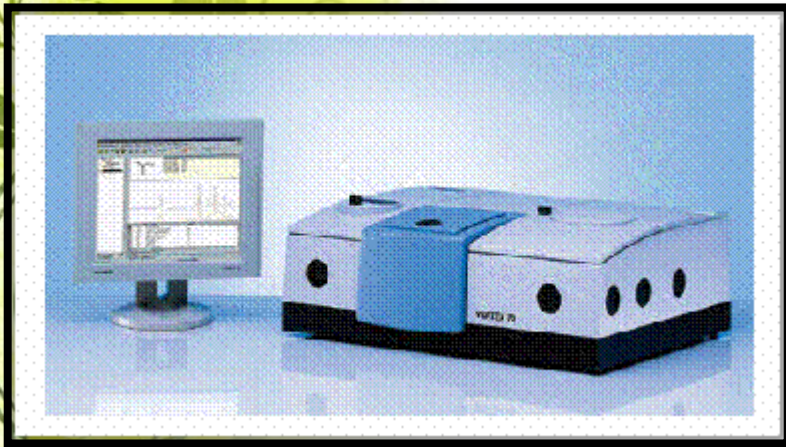
*Bifurcaria bifurcata*



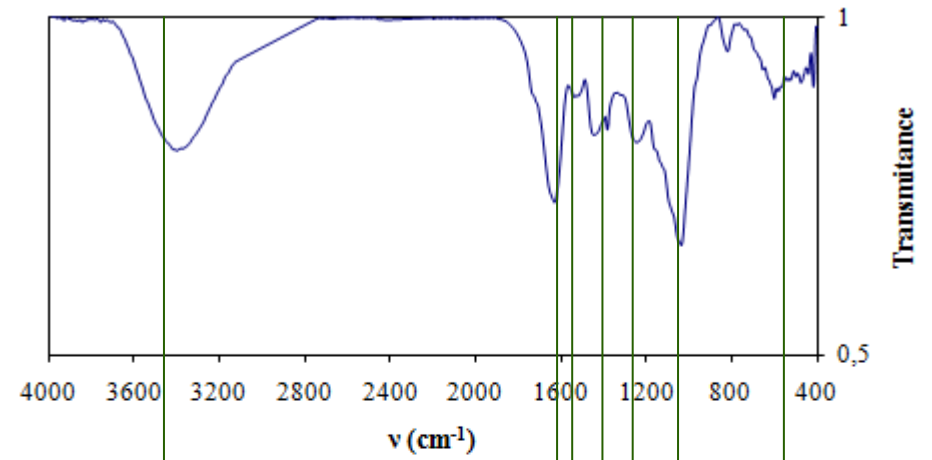
Eléments	<i>Cystoseira tamariscifolia</i>		<i>Bifurcaria bifurcata</i>	
	Surface Extérieure (%)	Surface Intérieure (%)	Surface Extérieure (%)	Surface Intérieure (%)
C	45,63	40,48	49,69	36,39
O	22,27	37,03	27,76	38,08
N	10,39	3,36	-	2,30
S	1,50	1,97	4,29	1,63
K	5,50	5,93	8,05	9,56
Cl	6,47	4,85	5,34	7,54
Na	0,52	2,62	0,69	1,97
Mg	1,09	1,12	0,22	0,99
Ca	1,61	1,31	2,84	1,55
Si	0,21	1,32	Trace	-
P	1,60	-	0,27	-
Ni	Trace	-	0,75	-
Al	0,30	-	0,11	-

- × Taux élevés en carbone (C) et oxygène (O → **matières organiques**).
- × Les **macro-éléments** sont présents en quantités relativement importantes.
- × Les **oligoéléments** sont présents particulièrement sur les surfaces extérieures avec des pourcentages assez faibles.

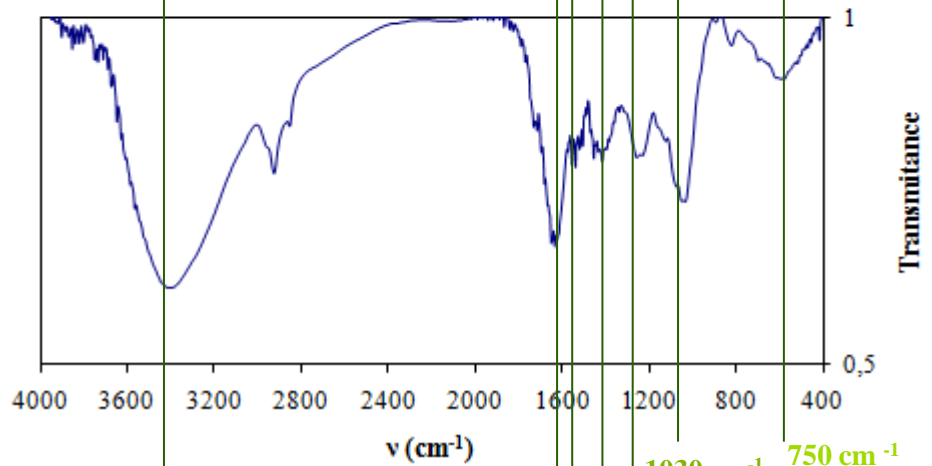
➤ Analyse par la spectroscopie infrarouge :



*Cystoseira tamariscifolia*



*Bifurcaria bifurcata*



3400 cm<sup>-1</sup>  
OH ou NH

1650cm<sup>-1</sup>  
C=O ou N=O

1550cm<sup>-1</sup>  
C=C

1450cm<sup>-1</sup>  
OH

1250cm<sup>-1</sup>  
C-C-O

1030cm<sup>-1</sup>  
C-O

750 cm<sup>-1</sup>  
N-H

# Etude de l'adsorption du chrome sur les algues marines *Cystosira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata* :

## Conditions expérimentales

### Etude de sorption

- La cinétique de sorption et l'isotherme de sorption.
- pH = 5,8 et T = 25 °C.

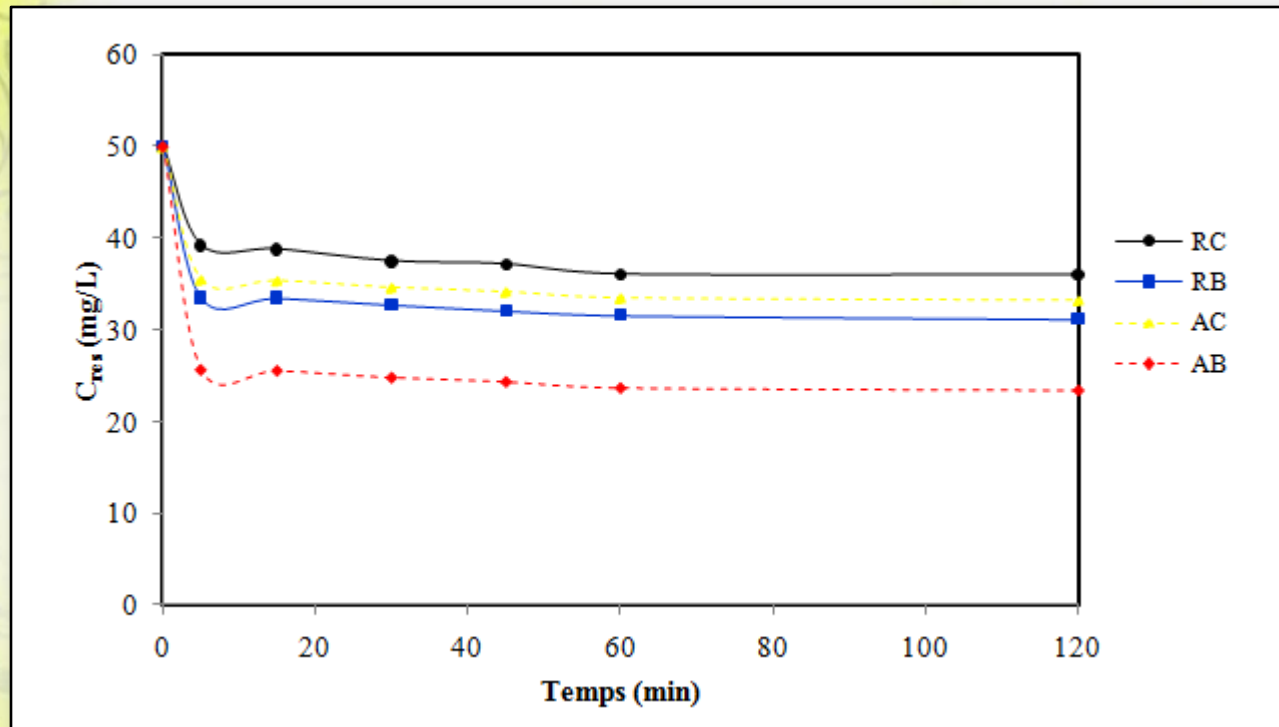
### Préparation et dosage des solutions du Chrome

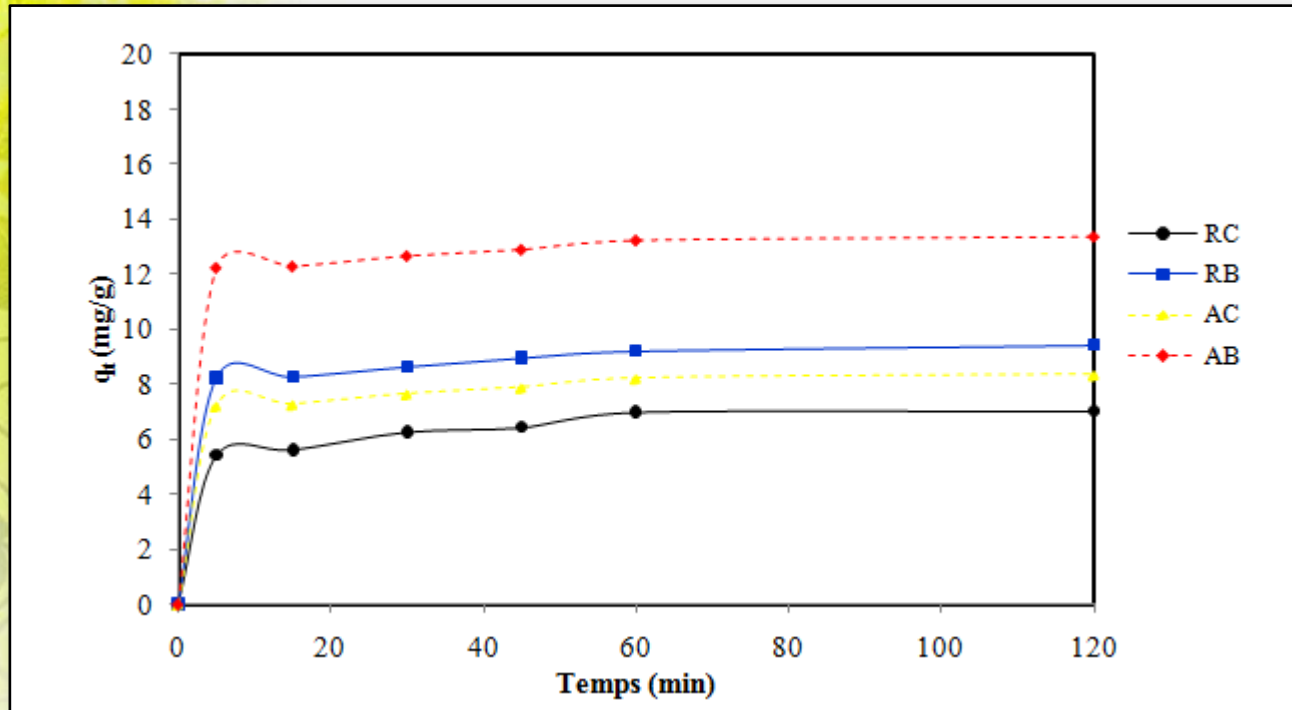
- $K_2CrO_4$ .
- Dosage du chrome VI est réalisé par la méthode colorimétrique basée sur la réaction du chrome avec le DPC pour former, en milieu acide, un complexe variant du rose au violet et dont l'absorbance à 540 nm

## Cinétique d'élimination du chrome par les supports algaux :

L'étude cinétique de biosorption du **chrome VI** a permis de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. Durant le temps de contact, la solution est maintenue sous agitation constante et à température et pH constants (pH = 5,8 et T = 25 °C).

Une masse de **2 g/L** de chacun des supports **RC, RB, AC** et **AB** sont dispersés dans une solution du chrome à une concentration initiale égale à  **$C_0=50$  mg/L**.





Ces courbes montrent deux branches bien nettes :

- × Une première branche traduit une diminution rapide de la concentration résiduelle  $C_{res}$  du chrome par les biomasses brutes. L'élimination rapide pendant 20 minutes, est liée à des caractéristiques physico-chimiques des supports algaux.
- × Une deuxième branche se caractérise par une variation lente de la concentration résiduelle  $C_{res}$  du chrome jusqu'à l'obtention de l'équilibre de biosorption à partir de 30 minutes.



**Paramètres des modèles de la cinétique de biosorption du chrome par le support brut RC de *Cystoseira tamariscifolia* :**

Modèle	Expression linéaire	R <sup>2</sup>	Paramètres du modèle
Puissance fractionnaire	$y = 0,093x + 1,517$	0,919	$v = 9,3 \cdot 10^{-2}$ $k_p = 4,558$ $v \cdot k_p = 0,424 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Zéro ordre	$y = -0,035x + 3,996$	0,361	$k_0 = -3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,0} = 3,996 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Premier Ordre	$y = 0,0023x + 1,730$	0,738	$k_1 = -2,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $q_{e,1} = 5,641 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Pseudo premier ordre	$y = -0,069x + 1,548$	0,840	$k_{1P} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_{e,1P} = 4,702 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Elovich	$y = 0,575x + 4,334$	0,911	$\alpha_E = 1078,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $\beta_E = 1,739 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$
Deuxième Ordre	$y = -0,0004x + 0,177$	0,722	$k_2 = -4 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,2} = 5,649 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Pseudo deuxième ordre	$y = 0,206x + 0,148$	0,721	$k_{2P} = 0,718 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,2P} = 6,756 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Diffusion intra-particule	$y = 0,540x + 2,536$	0,641	$k_D = 0,540 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $C_D = 2,536 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

**Paramètres des modèles de la cinétique de biosorption du chrome par le support brut RB de *Bifurcaria bifurcata* :**

Modèle	Expression linéaire	R <sup>2</sup>	Paramètres du modèle
Puissance fractionnaire	$y = 0,046x + 2,012$	0,886	$v = 4,6 \cdot 10^{-2}$ $k_p = 7,478$ $v \cdot k_p = 0,343 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Zéro ordre	$y = -0,042x + 5,869$	0,275	$k_0 = -4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,0} = 5,869 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Premier Ordre	$y = 0,0012x + 2,115$	0,842	$k_1 = -1,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $q_{e,1} = 8,289 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Pseudo premier ordre	$y = -0,047x + 1,222$	0,767	$k_{1P} = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_{e,1P} = 3,393 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Elovich	$y = 0,409x + 7,391$	0,883	$\alpha_E = 2,863 \cdot 10^7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $\beta_E = 2,444 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$
Deuxième Ordre	$y = -0,0001x + 0,120$	0,832	$k_2 = -1 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,2} = 8,333 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Pseudo deuxième ordre	$y = 0,066x + 0,110$	0,577	$k_{2P} = 1,666 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,2P} = 9,090 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Diffusion intra-particule	$y = 0,674x + 3,964$	0,537	$k_D = 0,674 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $C_D = 3,964 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

**Paramètres des modèles de la cinétique de biosorption du chrome par le support activé AC de *Cystoseira tamariscifolia* :**

Modèle	Expression linéaire	R <sup>2</sup>	Paramètres du modèle
Puissance fractionnaire	$y = 0,051x + 1,873$	0,894	$v = 5,1 \cdot 10^{-2}$ $k_p = 6,507$ $v \cdot k_p = 0,331 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Zéro ordre	$y = -0,038x + 5,165$	0,283	$k_0 = -3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,0} = 5,165 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Premier Ordre	$y = 0,0013x + 1,987$	0,820	$k_1 = -1,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $q_{e,1} = 7,293 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Pseudo premier ordre	$y = -0,051x + 1,197$	0,804	$k_{1P} = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_{e,1P} = 3,310 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Elovich	$y = 0,397x + 6,416$	0,890	$\alpha_E = 4,122 \cdot 10^6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $\beta_E = 2,518 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$
Deuxième Ordre	$y = -0,0002x + 0,137$	0,810	$k_2 = -2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,2} = 7,299 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Pseudo deuxième ordre	$y = 0,084x + 0,124$	0,606	$k_{2P} = 1,476 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,2P} = 8,064 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Diffusion intra-particule	$y = 0,603x + 3,468$	0,548	$k_D = 0,603 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $C_D = 3,468 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

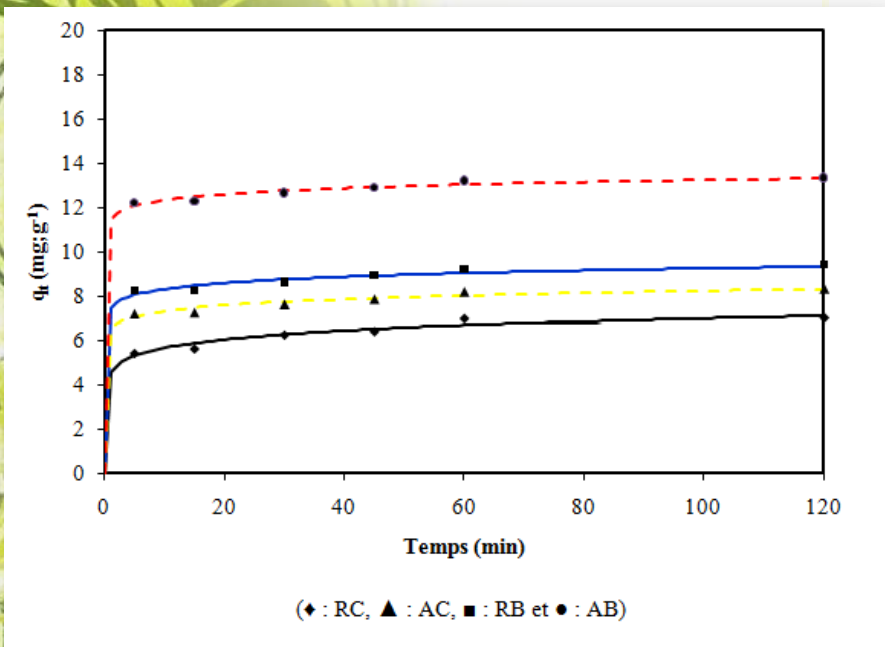
**Paramètres des modèles de la cinétique de biosorption du chrome par le support activé AB de *Bifurcaria bifurcata* :**

Modèle	Expression linéaire	R <sup>2</sup>	Paramètres du modèle
Puissance fractionnaire	$y = 0,031x + 2,440$	0,892	$v = 3,1 \cdot 10^{-2}$ $k_p = 11,473$ $v \cdot k_p = 0,355 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Zéro ordre	$y = -0,056x + 8,706$	0,238	$k_0 = -5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,0} = 8,706 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Premier Ordre	$y = 0,0008x + 2,509$	0,823	$k_1 = -8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ $q_{e,1} = 12,292 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Pseudo premier ordre	$y = -0,056x + 1,388$	0,757	$k_{1P} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ $q_{e,1P} = 4,006 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Elovich	$y = 0,397x + 11,41$	0,890	$\alpha_E = 1,192 \cdot 10^{12} \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $\beta_E = 2,518 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$
Deuxième Ordre	$y = -6 \cdot 10^{-5}x + 0,081$	0,818	$k_2 = -6 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,2} = 12,345 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Pseudo deuxième ordre	$y = 0,030x + 0,076$	0,597	$k_{2P} = 2,533 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{e,2P} = 13,157 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Diffusion intra-particule	$y = 0,935x + 5,996$	0,494	$k_D = 0,935 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $C_D = 5,996 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

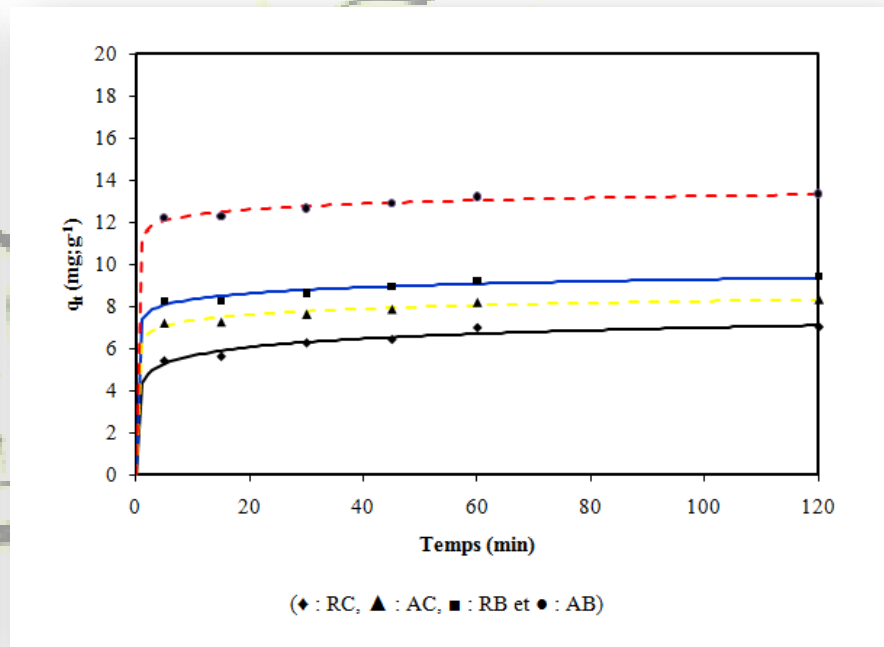
A partir des valeurs des coefficients des corrélations  $R^2$  de ces tableaux on peut conclure que le modèle de puissance fractionnaire et le modèle d'Elovich sont plus proches aux résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption.

Par contre, on remarque que les données théoriques des autres modèles s'éloignent des données expérimentales.

Pour mieux mettre en évidence l'efficacité du modèle de puissance fractionnaire et du modèle d'Elovich, nous avons reporté les modélisations de la cinétique de biosorption du chrome de ces deux modèles respectivement sur les quatre supports RC, RB, AC et AB.



Modèle de puissance fractionnaire

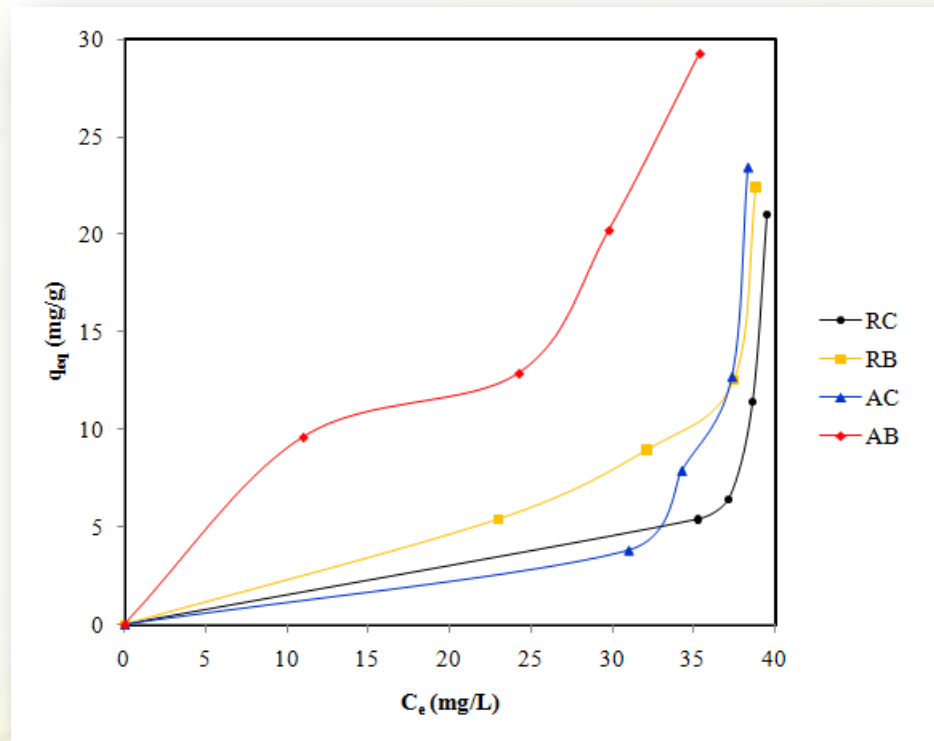


Modèle d'Elovich

## ☞ Isothermes d'adsorption du chrome par les supports algaux :

Dans la perspective d'évaluer la capacité d'adsorption du chrome sur chaque support, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée.

Dans le but de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du chrome sur les supports, nous avons pris des solutions contenant du chrome à  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ , et pour chaque support nous avons introduit des masses de  $0,5 \text{ g/L}$  à  $5 \text{ g/L}$ . L'agitation est maintenue pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre (2 heures).



Pour traiter les données expérimentales, et pour bien expliquer les isothermes des équilibres obtenus, nous avons utilisé les modèles d'isothermes : Modèle de Freundlich, Modèle de Langmuir, Modèle de Dubinin – Radushkevich, Modèle de Temkin, Modèle de Halsey.

Les constantes caractérisant chacun des **expressions linéaires** de ces **modèles** ont été déterminées et données aux tableaux suivant . On note que la **fiabilité** de ces **modèles** proposés a été réalisée par le calcul des **coefficients des corrélations R<sup>2</sup>**.

**Paramètres des modèles des isothermes d'équilibre de biosorption du chrome par le support brut RC de *Cystoseira tamariscifolia* :**

Modèle	Expression linéaire	R <sup>2</sup>	Paramètres du modèle
Freundlich	$y = 11,45x - 39,29$	0,858	$n = 11,45$ $K_F = 8,64 \cdot 10^{-18} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ $q_{m,F} = 245,344 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $n > 1$ : adsorption faible
Langmuir	$y = 45,21x - 1,085$	0,927	$K_L = 2,39 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ $q_{m,L} = 0,921 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $R_L = 0,45$
Dubinin – Radushkevich	$y = -8151x + 7,897$	0,835	$B = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ J}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ $q_{m,DR} = 2689,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $E = 27,429 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temkin	$y = 123,9x - 438,4$	0,746	$B_T = 123,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $K_T = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ $\Delta Q = 19,98 \text{ J}$ $q_{m,T} = 46,29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Halsey	$y = 11,45x - 39,29$	0,858	$K_H = 30,92 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ $n_H = -8,73 \cdot 10^{-2}$ $q_{m,H} = 245,34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

**Paramètres des modèles des isothermes d'équilibre de biosorption du chrome par le support brut RB de *Bifurcaria bifurcata* :**

Modèle	Expression linéaire	R <sup>2</sup>	Paramètres du modèle
Freundlich	$y = 2,294x - 5,585$	0,842	n = 2,294 K <sub>F</sub> = 3,75.10 <sup>-3</sup> L.g <sup>-1</sup> q <sub>m,F</sub> = 29,641 mg.g <sup>-1</sup> n > 1 : adsorption faible
Langmuir	$y = 7,139x - 0,121$	0,947	K <sub>L</sub> = 1,69.10 <sup>-2</sup> L.g <sup>-1</sup> q <sub>m,L</sub> = 8,264 mg.g <sup>-1</sup> R <sub>L</sub> = 0,54
Dubinin – Radushkevich	$y = -971,6x + 3,374$	0,776	B = 1,58.10 <sup>-4</sup> J <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> q <sub>m,DR</sub> = 29,195 mg.g <sup>-1</sup> E = 79,446 J.mol <sup>-1</sup>
Temkin	$y = 24,87x - 74,00$	0,657	B <sub>T</sub> = 24,87 J.mol <sup>-1</sup> K <sub>T</sub> = 5,1.10 <sup>-2</sup> L.g <sup>-1</sup> ΔQ = 99,57 J q <sub>m,T</sub> = 23,29 mg.g <sup>-1</sup>
Halsey	$y = 2,294x - 5,585$	0,842	K <sub>H</sub> = 11,41 L.g <sup>-1</sup> n <sub>H</sub> = -0,435 q <sub>m,H</sub> = 29,64 mg.g <sup>-1</sup>



**Paramètres des modèles des isothermes d'équilibre de biosorption du chrome par le support activé AC de *Cystoseira tamariscifolia* :**

Modèle	Expression linéaire	R <sup>2</sup>	Paramètres du modèle
Freundlich	$y = 7,791x - 25,44$	0,951	n = 7,791 K <sub>F</sub> = 8,94.10 <sup>-12</sup> L.g <sup>-1</sup> q <sub>m,F</sub> = 154,24 mg.g <sup>-1</sup> n > 1 : adsorption faible
Langmuir	$y = 34,01x - 0,845$	0,974	K <sub>L</sub> = 2,48.10 <sup>-2</sup> L.g <sup>-1</sup> q <sub>m,L</sub> = 1,183 mg.g <sup>-1</sup> R <sub>L</sub> = 0,44
Dubinin – Radushkevich	$y = -4748x + 6,075$	0,938	B = 7,74.10 <sup>-4</sup> J <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> q <sub>m,DR</sub> = 434,84 mg.g <sup>-1</sup> E = 35,93 J.mol <sup>-1</sup>
Temkin	$y = 78,24x - 266,4$	0,789	B <sub>T</sub> = 78,24 J.mol <sup>-1</sup> K <sub>T</sub> = 3,32.10 <sup>-2</sup> L.g <sup>-1</sup> ΔQ = 31,65 J q <sub>m,T</sub> = 39,67 mg.g <sup>-1</sup>
Halsey	$y = 7,791x - 25,44$	0,951	K <sub>H</sub> = 26,18 L.g <sup>-1</sup> n <sub>H</sub> = -0,128 q <sub>m,H</sub> = 154,24 mg.g <sup>-1</sup>

**Paramètres des modèles des Isothermes d'équilibre de biosorption du chrome par le support activé AB de *Bifurcaria bifurcata* :**

Modèle	Expression linéaire	R <sup>2</sup>	Paramètres du modèle
Freundlich	$y = 0,856x + 0,116$	0,811	n = 0,856 K <sub>F</sub> = 1,122 L.g <sup>-1</sup> q <sub>m,F</sub> = 31,966 mg.g <sup>-1</sup> 0,5 < n < 1 : adsorption modérée
Langmuir	$y = 0,971x + 0,019$	0,821	K <sub>L</sub> = 1,95.10 <sup>-2</sup> L.g <sup>-1</sup> q <sub>m,L</sub> = 52,631 mg.g <sup>-1</sup> R <sub>L</sub> = 0,50
Dubinin – Radushkevich	$y = -121,3x + 3,137$	0,64	B = 1,97.10 <sup>-5</sup> J <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> q <sub>m,DR</sub> = 23,03 mg.g <sup>-1</sup> E = 224,84 J.mol <sup>-1</sup>
Temkin	$y = 14,17x - 26,45$	0,704	B <sub>T</sub> = 14,17 J.mol <sup>-1</sup> K <sub>T</sub> = 0,154 L.g <sup>-1</sup> ΔQ = 174,76 J q <sub>m,T</sub> = 28,98 mg.g <sup>-1</sup>
Halsey	$y = 0,856x + 0,116$	0,811	K <sub>H</sub> = 0,873 L.g <sup>-1</sup> n <sub>H</sub> = -1,16 q <sub>m,H</sub> = 31,96 mg.g <sup>-1</sup>

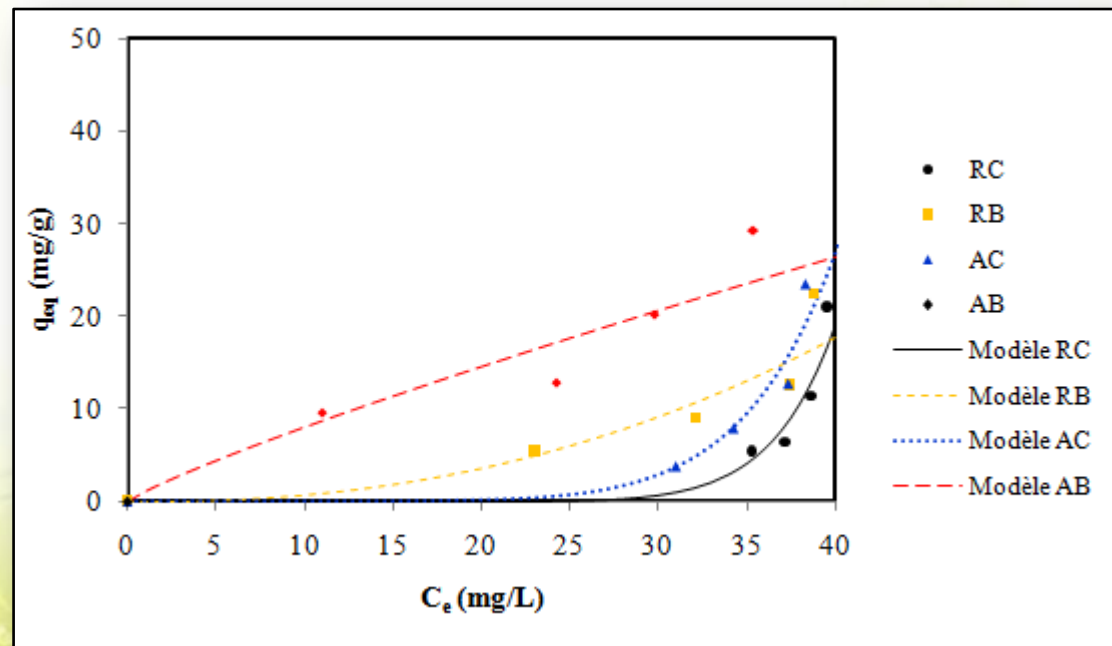
× A partir des valeurs des coefficients des corrélations  $R^2$ , on peut conclure que le modèle de Langmuir est le plus proche aux résultats expérimentaux obtenus dans les quatre isothermes d'adsorption.

× On note aussi, que tous les coefficients  $R_L$  de ce modèle tendent vers 0 ce qui explique que l'adsorption pour les quatre supports RC, RB, AC et AB est favorable.

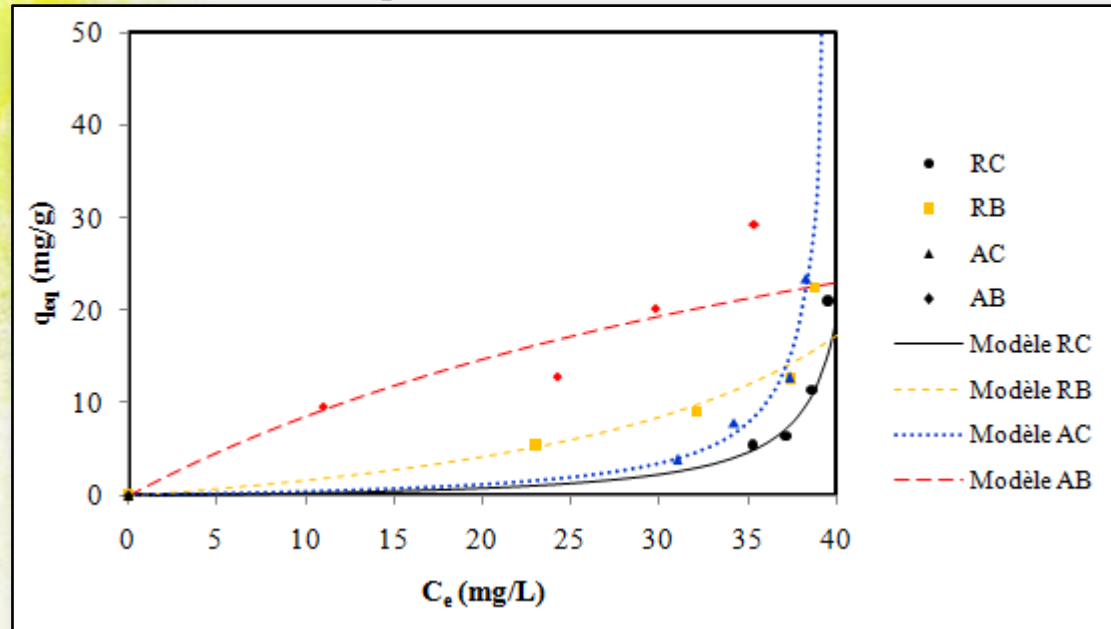
× Les autres modèles tels que le modèle de Freundlich, le modèle de Dubinin – Radushkevich, le modèle de Temkin et le modèle de Halsey, présentent des coefficients de corrélations importants ce qui exige de les prendre en considération dans tous les modélisations réalisés.

× Pour mieux mettre en évidence l'efficacité des ces modèles, nous avons reporté les modélisations des isothermes d'adsorption du chrome sur les quatre supports RC, RB, AC et AB.

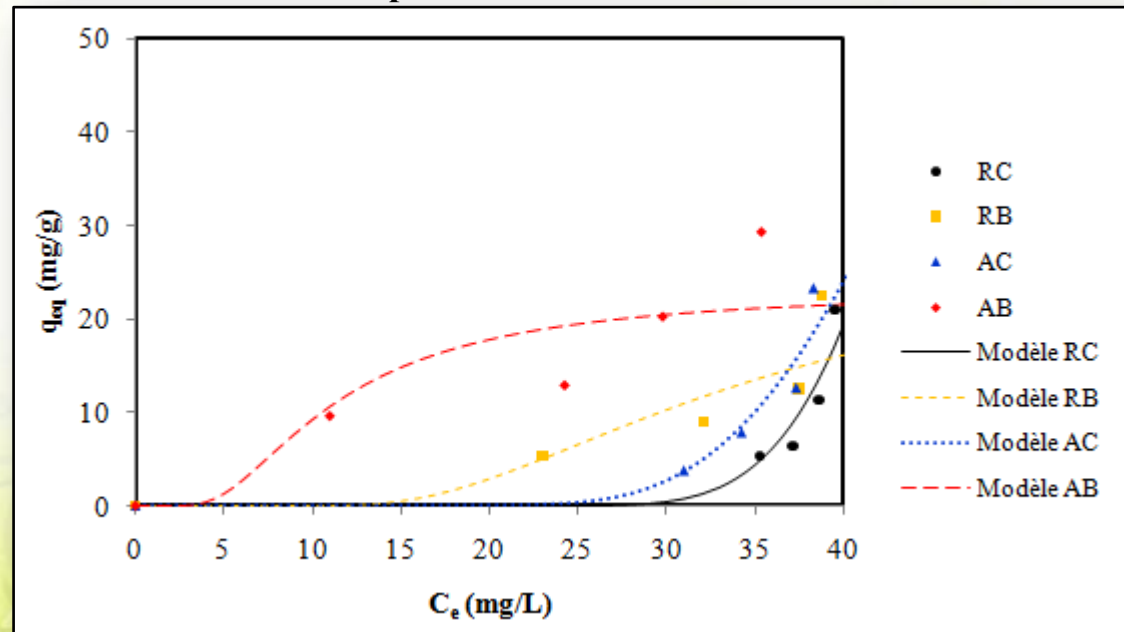
Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich :



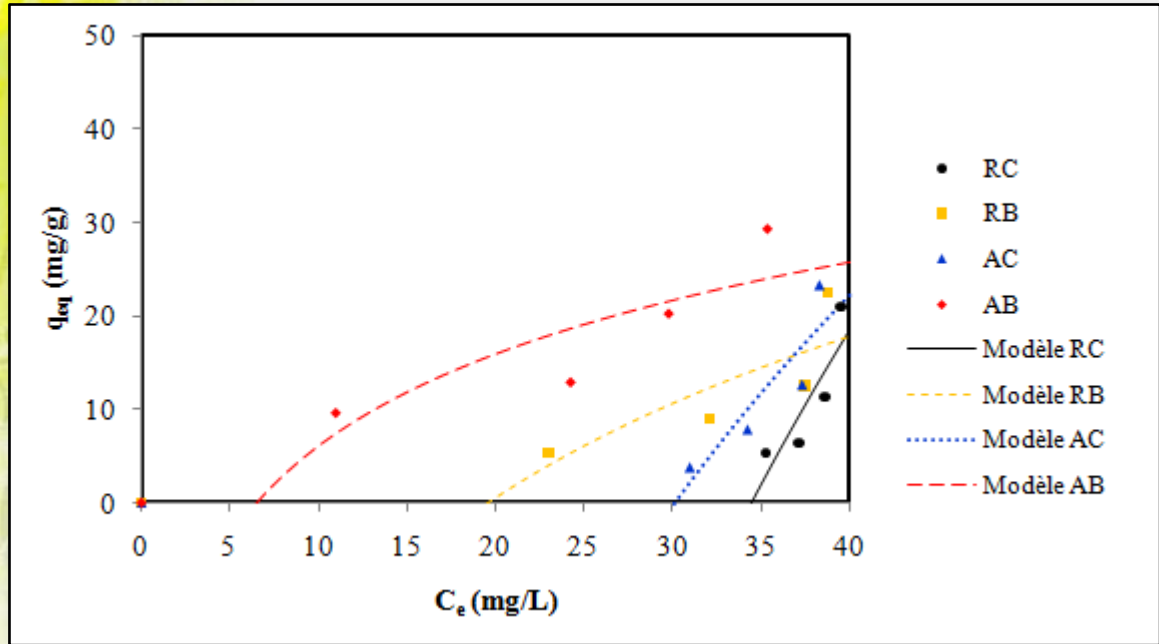
## Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir :



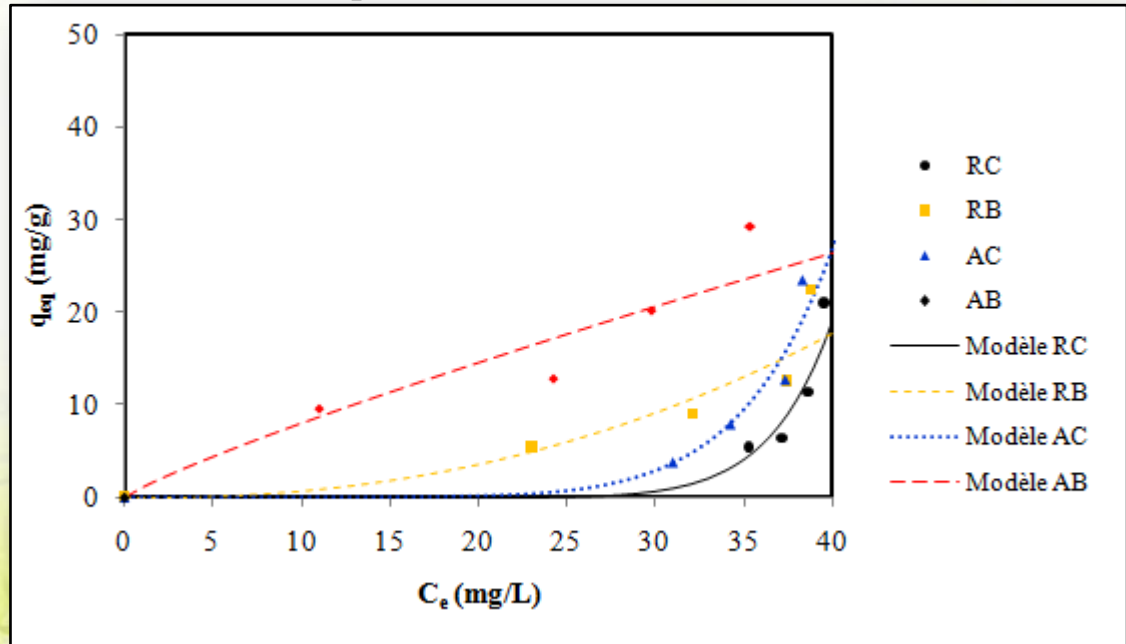
## Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Dubinin – Radushkevich :



### Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin :

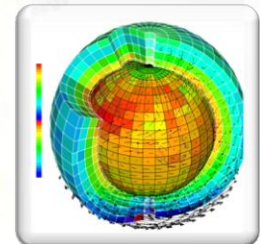


### Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Halsey :



## Comparaison de nos résultats avec la littérature :

Algues brunes	q (mg.g <sup>-1</sup> )
<i>Padina sp.</i>	54,60
<i>Ecklonia</i>	4,49 mmol.g <sup>-1</sup>
<i>Pilayella littoralis</i>	4,68
<i>Sargassum siliquosum</i>	66,4
<i>Turbinaria ornata</i>	31
<i>Sargassum sp.</i>	31,72
<i>Cystoseira indica</i>	20,9 – 27,9
RC <i>Cystoseira tamariscifolia</i>	21,02
AC <i>Cystoseira tamariscifolia</i>	22,41
RB <i>Bifurcaria bifurcata</i>	23,4
AB <i>Bifurcaria bifurcata</i>	29,29



La lecture de ce tableau montre que les capacités de l'adsorption des supports de *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata* présentent des valeurs intéressantes par rapport aux autres supports algaux, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces supports comme des matériaux adsorbants.

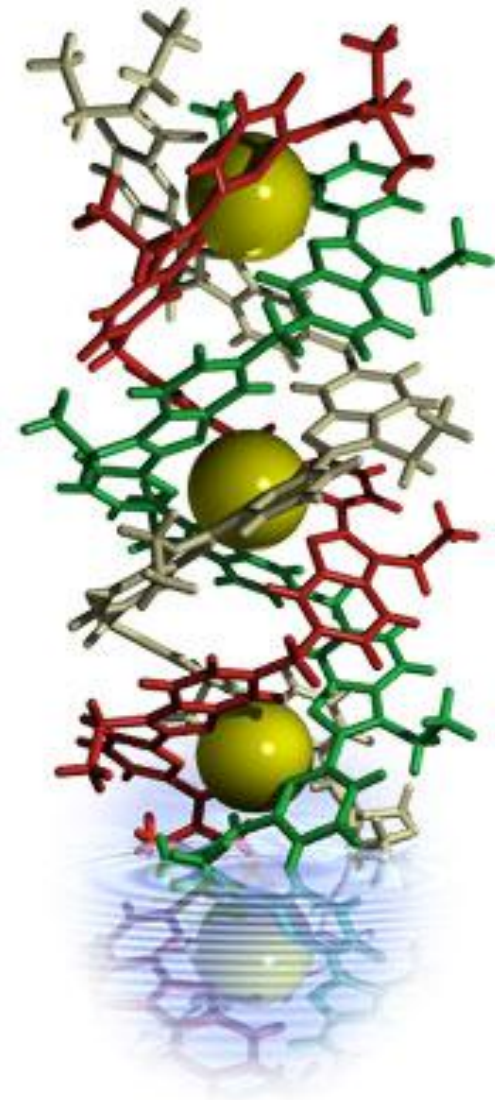
# Conclusion :

Dans cette troisième partie, on a réalisé :

- ☛ **Elaboration des nouveaux supports à partir des algues marines.**
- ☛ **caractérisation des supports par l'examen au microscope électronique, l'analyse élémentaire ainsi que par la spectroscopie infrarouge.**
- ☛ **Etude de la cinétique de biosorption du chrome sur les quatre supports élaborés, Les résultats montrent que la cinétique est réellement conforme à une cinétique décrite par les modèles de puissance fractionnaire et d'Elovich.**
- ☛ **Isothermes de biosorption du chrome par nos supports préparés, Les résultats montrent que ces isothermes sont conformes par le modèle de Langmuir.**
- ☛ **La comparaison de nos résultats avec d'autres travaux antérieurs réalisés sur les algues brunes, montre l'intérêt des supports élaborés comme matériaux adsorbants.**



# Conclusion Générale





Ce travail avait pour objectif, la valorisation de deux algues marines brunes de la côte atlantique du Maroc : *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata* :

← Etudes de potentialités pharmacologiques des deux algues marines :

Cette partie a concerné l'étude des potentialités pharmacologiques de ces deux algues marines, en étudiant certaines activités biologiques des extraits de ces algues : **Activités antibactériennes, Activités antileishmaniennes, Activités antitumorales, Activité de cytotoxicité.**

Les résultats obtenus ont montré que les deux algues marines possèdent des **potentialités pharmacologiques très intéressantes.**

Les travaux de **fractionnement** et de purification biodirigés ont été réalisés en suivant les **activités antibactériennes** de l'extrait étheré de *Bifurcaria bifurcata*.

Les travaux de **purification** ont aboutis de isoler **3 produits** : **Fucostérol** de *Bifurcaria bifurcata* et **Méthoxybifurcarénone** de *Cystoseira tamariscifolia* . Ainsi, produit contient majoritairement le **Bifurcane.**

## ☛ L'adsorption du chrome sur les supports algaux :

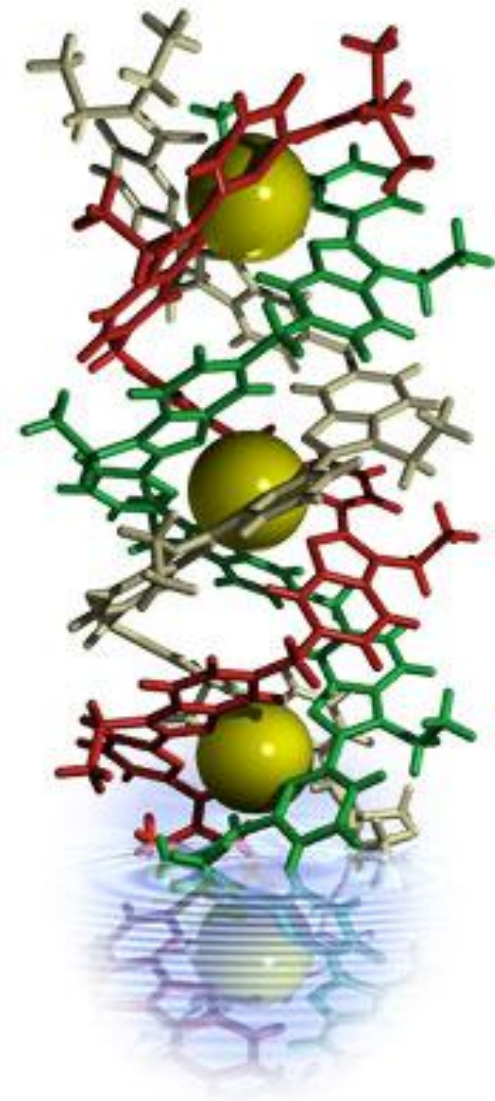
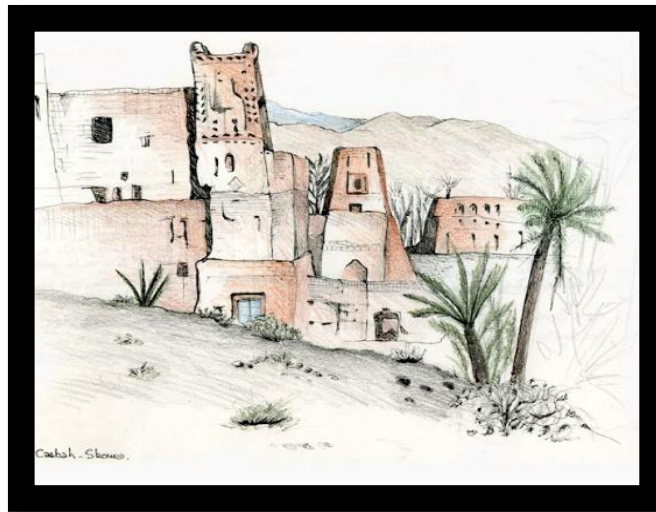
Au cours de cette partie, on a préparés des matériaux à partir des algues *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*. Aussi on a réalisés l'analyse texturale des supports par l'examen au microscope électronique, l'analyse élémentaire ainsi que par la spectroscopie infrarouge.

Les résultats obtenus au cours de l'adsorption du chrome sur les quatre supports : RC, RB, AC et AB montrent que :

- × La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme conforme aux modèles de puissance fractionnaire et d'Elovich.
- × Les isothermes d'adsorption sont de types : III pour RC et RB et type V pour AC et AB.
- × Touts les isothermes d'adsorptions obtenues pourraient être considérées comme conformes au modèle de Langmuir.
- × La comparaison avec la littérature, montre qu'on peut utiliser les supports bruts et activés de *Cystoseira tamariscifolia* et de *Bifurcaria bifurcata* dans le traitement des eaux polluées.

**L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail, nous ont permis de découvrir de nouvelles voies de valorisation de la biomasse algale du Maroc, donnant de nouveaux produit et matériaux dans des domaines d'application variés.**

# Perspective



**Potentialités  
Pharmacologiques**

**Utilisation d'autres activités biologiques**

**Poursuivre les travaux de fractionnement**

**Utilisation d'autres méthodes de séparation,  
de purification et de caractérisation.**

**Applications  
Environnementales**

**Utilisation de nouveaux adsorbats présentant  
une toxicité sur l'environnement tels  
que métaux lourds, colorants, pesticides, ...**

**Utilisation de nouveaux modèles théoriques,  
pour bien expliquer la cinétique d'adsorption  
et les isothermes d'adsorption**

**Réalisation d'autres travaux sur les effets  
thermiques .**

**Merci Pour votre attention**

