

114- 240-101-1

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de Recherche Scientifique
Université SAAD DAHLAB –Blida



Faculté des Sciences
Département de Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de **Master**

En : **Physico-chimie des milieux dispersés et des formulations**

Thème

***Encapsulation de l'Oxytétracycline sur des fibres de
Luffa cylindrica***

Présenté par :

M^{elle} ZINAI Kaouthar

Proposé et dirigé par :

Pr. Y. BAL

Soutenu le : 19 novembre 2015, devant le jury composé de :

Mr.S.HAMMANI	MCB	USDB1	Président
Mr.O.LAARBI-BOUAMRANE	MC	USDB1	Examineur
Mr.Y.BAL	Professeur	USDB1	Directeur de thèse

Promotion 2014/2015

MA-540-101-1

Remerciements

Louange à Dieu Clément et Miséricordieux pour m'avoir aidée dans mes études et parvenir à ce stade du savoir et de la connaissance. Après plusieurs années d'efforts soutenus, voici venu le moment crucial et tant attendu qui me permettra, sans doute, de réussir et de faire des progrès dans ma vie.

Je partage ma joie et ma fierté avec l'ensemble de mes professeurs depuis l'école primaire jusqu'à la fin du cursus universitaire, pour lesquels je voue un très grand respect. Je tiens ici à leur témoigner mes hommages ainsi que toute ma gratitude pour leur abnégation, leur patience et leur perspicacité.

Je remercie vivement tous ceux qui ont participé activement à la conception de ce modeste travail, en m'apportant leur aide et leurs précieux conseils ; je cite principalement mon encadreur le professeur Y. BAL.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de m'honorer de leurs présence pour juger ce travail.

Je tiens également à remercier monsieur le chef du département de « chimie » pour avoir facilité ma mission, ainsi les responsables du laboratoire de « chimie ».

Enfin, à tous qui m'ont apporté leur aide, et contribué, de proche ou de loin, dans l'élaboration de ce mémoire.

Merci

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mon père et ma mère qui m'ont entourée de leur tendresse parentale, leur soutien moral et matériel et leur encouragements réconfortants et indéfectibles.

Mes deux sœurs Abir et Nour EL Houda.

A tous les membres de ma famille.

A mon meilleur ami Nesr-Eddine.

A mes très chères copines : Manel, Ahiem, Sadia, Amina, Ibtissam, Chamia, Zahra.

A tous mes amis et collègues de promotion

A tous ceux qui me sont chers

Titre : Encapsulation de l'Oxytétracycline sur des fibres de la *Luffa cylindrica*.

Résumé :

Cette étude portait sur l'aptitude des fibres végétale de *Luffa Cylindrica* à contenir et encapsuler un agent antibiotique; l'Oxytétracycline. Le matériau végétal variablement traité a été caractérisé par la spectroscopie FTIR et microscopie électronique à Balayage (MEB). Le phénomène de fixation de l'agent actif apparait tout à fait possible dans une seconde étape dans laquelle l'effet de différents facteurs comme la concentration initiale en Oxytétracycline, la granulométrie de la fibre, le pH ou la durée de contact a été évalué. Les isothermes d'adsorption ont été par suite modélisées conformément aux modèles de Langmuir et de Freundlich. Ces résultats ont montré que le taux d'adsorption maximal correspond à une masse d'adsorbant de 2 g et il peut atteindre 70 %, la quantité adsorbée d'Oxytétracycline sur la *Luffa* est meilleure dans un milieu acide (pH initial de la solution d'Oxytétracycline $\ll 7$).

Mot clés : *Luffa Cylindrica*, Oxytétracycline, adsorption statique, isotherme d'adsorption.

Title : Encapsulation of Oxytetracycline on the fibers of *Luffa cylindrica*.

Abstract :

This study will examine the ability of vegetable fiber *Luffa cylindrica* to contain and encapsulate an antibiotic agent, the Oxytetracycline. The variably processed plant material was characterized by FTIR spectroscopy and electron microscopy (SEM). The active agent fixing phenomenon appears entirely possible in a second step in which the effect of different factors such as the initial concentration of Oxytetracycline, the particle size of the fiber, the pH or the duration of contact was evaluated. The adsorption isotherms were modeled result in the models of Langmuir and Freundlich. These results showed that the maximum adsorption rate corresponds to an adsorbent mass of 2 g and it can reach 70%, the adsorbed amount of Oxytetracycline on Luffa is better in an acid medium (initial pH of the solution of Oxytetracycline $\ll 7$).

Key words : *Luffa cylindrica*, Oxytetracycline, static adsorption, adsorption isotherm.

الموضوع : كبسلة أوكسييتترا سيكلين على ألياف اللوف سيلانديكا.

الملخص :

سنتناول هذه الدراسة قدرة الألياف النباتية اللوف سيلانديكا لاحتواء و كبسلة للمضاد الحيوي أوكسييتترا سيكلين. لقد تم إجراء التحليل التقني للمادة النباتية المعالجة بواسطة الأشعة فوق الحمراء FTIR و MEB. تظهر ظاهرة تثبيت المضاد الحيوي في المرحلة الثانية و التي تم تقييمها تحت تأثير عوامل مختلفة كالتركيز الأولي للأوكسييتترا سيكلين، حجم جسيمات الليف، درجة الحموضة و مدة الاتصال. النتائج المتحصل عليها تمت مقاربتها من خلال استعمال نموذجي لونجمير و فراندليش. أظهرت هذه النتائج ان الحد الأقصى لمعدل الامتزاز يوافق 2 غرام من كتلة اللوف و يمكن ان يصل الى 70 بالمئة ، و أن أفضل إمتزاز الأوكسييتترا سيكلين على اللوف تكون في درجة حموضة أقل من 7.

الكلمات المفتاحية : اللوف سيلانديكا ، أوكسييتترا سيكلين ، إمتزاز بوضع ثابت ، ايسوثرم الإمتزاز.

Liste des symboles et des abréviations

FTIR	: Infrarouge Transformé de Fourier
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
FLB	: Fibre de Luffa Brute
FL	: Fibre de Luffa
OTC	: Oxytétracycline
D,O	: Densité Optique (abs)
b	: Constante de Langmuir (l/mg)
C	: Concentration du soluté en solution au temps t (mg/l)
C_e	: Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)
C₀	: Concentration initiale de soluté (Oxytétracycline) (mg/l)
E	: Taux d'élimination (%)
h	: Humidité en pourcentage massique (%)
K	: Constante de Freundlich
k₁	: Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre (min ⁻¹)
k₂	: Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo deuxième-ordre (g/mg.min)
m	: Masse de l'adsorbant (g)
m₁	: Masse de l'adsorbant après le séchage (g)
n	: Constante de Freundlich
pH_f	: pH final (après l'adsorption)
q_e	: Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)
q_{e,calculée}	: Quantité d'adsorption calculée (mg/g)
q_{e,exp}	: Quantité d'adsorption expérimentale (mg/g)
q_m	: Quantité d'adsorption maximale (mg/g)
q_t	: Quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g)
t	: Temps (min)
exp	: Expérimentale
1ordre	: Pseudo premier-ordre
2ordre	: Pseudo deuxième-ordre

Liste des figures

Figure I.1	: Fibre Cellulosique.....	3
Figure I.2	: (a) Fruit de <i>Luffa Cylindrica</i> , (b) Fruit sec de <i>Luffa Cylindrica</i>	4
Figure I.3	: Quatre parties montrant l'architecture de l'éponge de Luffa.....	5
Figure I.4	: Structure d'Oxytétracycline.....	10
Figure I.5	: Biodégradation de l'Oxytétracycline.....	11
Figure I.6	: Action antibactérienne de l'Oxytétracycline.....	13
Figure I.7	: Schéma de l'adsorption physique.....	14
Figure I.8	: Schéma du mécanisme de transport en adsorption.....	16
Figure I.9	: Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	19
Figure II.1	: Luffa après traitement à l'eau de javel.....	23
Figure II.2	: traitement à la soude.....	24
Figure II.3	: Luffa après séchage.....	24
Figure II.4	: différents classes granulométriques.....	25
Figure II.5	: Microscopie électronique à balayage QUANTA 650.....	27
Figure II.6	: Dispositif expérimental en mode statique.....	28
Figure II.7	: spectrophotomètre UV-Visible.....	28
Figure II.8	: Schéma d'un spectrophotomètre.....	29
Figure III.1	: Analyse granulométrique de la Luffa.....	34
Figure III.2	: Spectre FTIR de FLB (a).....	35
Figure III.3	: Spectre FTIR de FL traitée avec NaOH (b).....	36
Figure III.4	: Micrographes de la Microscopie Electronique à Balayage de la FLB (a) et (b) et FL traitée par NaOH (c) et (d).....	39
Figure III.5	: Courbe d'étalonnage UV-vis pour le dosage de l'OTC.....	41
Figure III.6	: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps, V=50ml, T=24°C, granulométrie=200µm, m=0.5g, vitesse d'agitation=500 tr/min.....	42
Figure III.7	: Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à l'adsorption d'Oxytétracycline par la Luffa.....	44
Figure III.8	: Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre à l'adsorption d'Oxytétracycline par la Luffa.....	45

Figure III.9 : L'effet de la variation de la taille des particules de la Luffa au cours du temps de contact, $V= 50$ ml, $T=24^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 7$, granulométrie= $200\mu\text{m}-400\mu\text{m}$, $C_0= 50$ mg/l, vitesse d'agitation= 500 tr/min.....	46
Figure III.10 : Effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'élimination d'Oxytétracycline.....	47
Figure III.11 : Isotherme d'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.....	48
Figure III.12 : Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.....	49
Figure III.13 : Transformée linéaire de Freundlich pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.....	50
Figure III.14 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH.....	54

Liste des tableaux

Tableau I.1	: Composition chimique des fibres de <i>Luffa Cylindrica</i>	6
Tableau I.2	: Principales références relatives aux études de <i>Luffa Cylindrica</i>	8
Tableau I.3	: Etude comparative entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	15
Tableau I.4	: propriétés des principaux adsorbants utilisés.....	17
Tableau III.1	: Masse des différentes classes granulométriques.	34
Tableau III.2	: Les bandes d'absorption de la FLB et la FL traitée par NaOH.....	37
Tableau III.3	: Diamètres des pores présents sur la surface des fibres de la <i>Luffa Cylindrica</i>	40
Tableau III.4	: Quantité adsorbée à l'équilibre.....	43
Tableau III.5	: Paramètres cinétiques de l'adsorption d'OTC sur la <i>Luffa</i>	45
Tableau III.6	: Les différents paramètres obtenus pour les deux modèles de Langmuir et Freundlich.....	50
Tableau III.7	: Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.....	52
Tableau III.8	: Valeur du facteur de séparation R_L	53

Table des matières

Table des matières

Résumé

Abstract

ملخص

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 La fibre cellulosique Luffa Cylindrica.....	3
I.1.1 Définition des fibres cellulosiques.....	3
I.1.2. Luffa Cylindrica.....	3
I.1.2.1. Historique.....	3
I.1.2.2. Description de la plante.....	4
I.1.2.2.a. Propriétés physiques.....	5
I.1.2.2.b. Stabilité chimique de la Luffa.....	5
I.1.2.3. Composition chimique des fibres de Luffa Cylindrica.....	6
I.1.2.4. Utilisations.....	6
I.1.2.5. Application de Luffa Cylindrica.....	8
I.2. Généralité sur l'antibiotique Oxytétracycline.....	9
I.2.1. Définition des antibiotiques.....	9
I.2.2. L'Oxytétracycline.....	9
I.2.2.1. Historique.....	9
I.2.2.2. Définition.....	9
I.2.2.3. Structure chimique.....	9
I.2.2.4. Propriétés physico-chimiques.....	10
I.2.2.5. Stabilité.....	11
I.2.2.6. Mécanisme d'action.....	12
I.2.2.7. Présence de l'Oxytétracycline dans l'environnement.....	13
I.3. Adsorption.....	14
I.3.1. Définition.....	14
I.3.2. Types d'adsorptions.....	14
I.3.3. Mécanisme d'adsorption.....	15
I.3.4. Les adsorbants.....	16

I.3.5. Cinétique adsorption.....	17
I.3.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	18
I.3.7. Modélisation des différents types d'isothermes.....	19
a. Isotherme de Langmuir.....	19
b. Isotherme de Freundlich.....	20
I.3.8. Facteurs influençant l'adsorption.....	21
a. La nature de l'adsorbant.....	21
b. Le type d'adsorbant.....	21
c. La nature de l'adsorbât.....	21
d. Les concentrations des substances à adsorber.....	21
e. La nature du milieu.....	22
f. Les facteurs physiques.....	22
I.3.9. Domaine d'application de l'adsorption.....	22

Chapitre II : Matériels et Méthodes expérimentales

II.1. Préparation de l'adsorbant	23
II.1.1. Lavage à l'eau chaude.....	23
II.1.2. Lavage à l'eau de Javel.....	23
II.1.3. Lavage avec une solution de la soude NaOH.....	24
II.1.4. Séchage	24
II.1.5. Broyage et Tamisage.....	25
II.2. Caractérisation de l'adsorbant	25
II.2.1. Granulométrie.....	25
II.2.2. Taux d'Humidité	26
II.2.3. pH de la Luffa.....	26
II.2.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	26
II.2.5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	26
II.3. Adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa Cylindrica.....	27
II.3.1. Préparation des solutions d'Oxytétracycline.....	27
II.3.2. Dispositif expérimental	27
II.3.3. Méthode d'analyse	28
II.3.3.1. Principe de la méthode	29
II.3.3.2. Spectrophotomètre UV/Visible	29

II.3.3.3. Loi de Beer-Lambert	30
II.3.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	31
II.3.5. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption.....	31
II.3.5.1. Effet du temps de contact.....	31
II.3.5.2. Effet de la granulométrie.....	32
II.3.5.3. Effet de la masse d'adsorbant.....	32
II.3.5.4. Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline.....	33
II.3.5.5. Effet du pH initial.....	33

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Caractérisation de l'adsorbant.....	34
III.1.1. Granulométrie.....	34
III.1.2. Taux d'humidité.....	35
III.1.3. pH de la Luffa.....	35
III.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	35
III.1.5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage MEB.....	39
III.2. Résultats d'adsorption de l'Oxytétracycline sur la <i>Luffa Cylindrica</i>	41
III.2.1. Courbe d'étalonnage.....	41
III.2.2. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption.....	41
III.2.2.1. Effet du temps de contact.....	41
III.2.2.1.a. Détermination du temps d'équilibre.....	41
III.2.2.1.b. Détermination de l'ordre de la cinétique.....	43
III.2.2.2. Effet de la granulométrie	46
III.2.2.3. Effet de la masse de l'adsorbant	46
III.2.2.4. Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline.....	47
III.2.2.4.1. Détermination de type d'isotherme d'adsorption.....	47
III.2.2.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	48
➤ Modèle de Langmuir.....	48
➤ Modèle de Freundlich.....	49
III.2.2.5. Effet du pH initial	53
Conclusion.....	55
Références bibliographiques	
Annexes	

Introduction générale

De nos jours, il est évident que la recherche et le développement de nouvelles molécules thérapeutiques ne suffisent pas à assurer les progrès des traitements médicamenteux. Une stratégie prometteuse consiste à associer le principe actif à un vecteur. Ainsi, après son administration le devenir du médicament dans l'organisme ne dépendra plus des propriétés de la molécule active mais sera soumis à celles du vecteur choisi.

La vectorisation a plusieurs objectifs, elle permet de :

- Protéger le principe actif après son administration en lui permettant de mieux s'opposer aux mécanismes biologiques de dégradation.
- Moduler les propriétés physico-chimiques de la molécule d'intérêt; l'exemple le plus connu est celui de l'amélioration de la solubilité des molécules ayant une hydrophobie.
- Moduler les propriétés pharmacologiques de la substance active afin d'optimiser son efficacité thérapeutique et surtout réduire ses effets indésirables.
- Contrôler la distribution du principe actif dans l'organisme permettant ainsi son ciblage vers les sites d'action.

Un bon vecteur doit répondre à un certain nombre de critères : il doit être stable, biocompatible, efficace et non toxique. Par ailleurs, il doit être adapté au principe actif c.-à-d. capable de le stocker en quantité suffisante et de le relarguer par la suite de la manière désirée. De même la production industrielle du vecteur ne doit pas poser de problèmes

Accroître la sensibilisation de l'environnement à travers le monde est de motiver les chercheurs à concevoir des matériaux qui sont compatibles avec l'environnement. Fibre synthétique telle que du verre, de carbone et d'aramide sont largement utilisés dans les composites de polymères en raison de leurs propriétés de haute résistance et rigidité. Fibres naturelles telles que le jute, bagasse, d'ananas, de sisal. Banana ... etc composite à base de polymère forment une nouvelle classe de matériaux qui ont un bon potentiel pour être utilisés dans un composite polymère et se sont établis en tant que matériaux de comblement potentiels pour de nombreuses applications. Ces fibres sont légères, à haut module spécifique et non toxiques. Dans ce contexte, la fibre de *Luffa cylindrica* présente un intérêt incontestable. Elle possède une grande surface spécifique, susceptible d'adsorber les produits pharmaceutiques, les métaux lourds (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+}), les colorants, le phénol ainsi que d'autres substances organiques. Il est intéressant de noter que ces fibres contiennent de la cellulose à 65,5 %, de

l'hémicelluloses à raison de 17,5 % et la lignine 15,2 et 0,7 % de cendres. *Luffa cylindrica* présente les avantages suivants : c'est un produit naturel, biodégradable, peu onéreux, non toxique pour les microorganismes, stable du point de vue mécanique et thermique, et réutilisable.

Dans ce cadre, nous proposons d'utiliser la *Luffa cylindrica* comme un vecteur d'encapsulation d'un agent pharmaceutique Oxytétracycline (OTC) de la famille des tétracyclines (TC) qui ont été parmi les premiers antibiotiques disponibles en clinique possédant un large spectre d'activité. En raison de sa bonne efficacité et de sa faible toxicité, l'Oxytétracycline (OTC) est rapidement devenue en médecine vétérinaire un médicament de choix pour traiter un grand nombre d'affections, notamment chez les ruminants.

Le présent mémoire comporte trois chapitres principaux.

Le premier chapitre est une étude bibliographique présente une généralité sur la *Luffa Cylindrica*, l'Oxytétracycline et sur le phénomène d'adsorption.

Le deuxième chapitre est divisé en trois parties :

- La préparation de la matière adsorbante afin d'améliorer sa capacité d'adsorption.
- Caractérisation de la Luffa par la spectroscopie Infra-Rouge, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)
- la mise en œuvre de procédé d'adsorption en mode statique à l'échelle laboratoire d'une solution artificielle contenant un produit pharmaceutique (l'Oxytétracycline) en mettant en évidence l'influence de plusieurs paramètres (temps de contact, l'effet de la granulométrie, masse de l'adsorbant, concentration initiale d'OTC et le pH) sur la capacité d'adsorption de la *Luffa*.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux de l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Luffa cylindrica*.

Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus et des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données en dernier.

Chapitre I :
Etude bibliographique

I.1. Fibre cellulosique *Luffa cylindrica*

I.1.1. Définition des fibres cellulosiques

Les fibres de cellulose sont des molécules naturelles et organiques. Elles sont biodégradables et recyclables. La cellulose est composée de monomères de cellobiose constitué de deux β -D-glucopyranose (glucoses). Les liaisons intermoléculaires hydrogènes entre chaînes de cellulose permettent d'obtenir des microfibrilles [1].

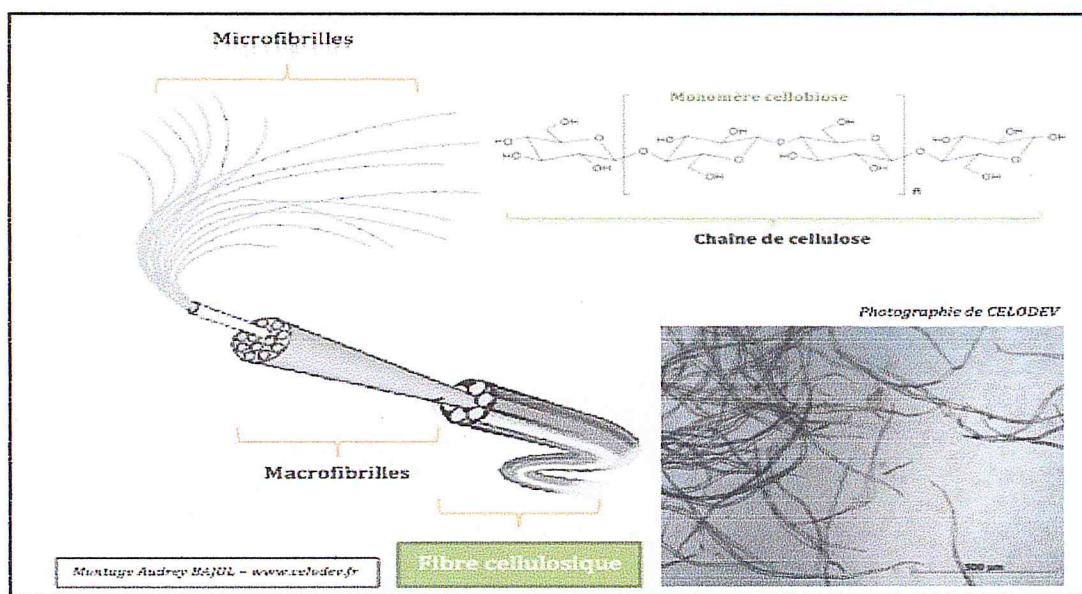


Figure I.1 : Fibre Cellulosique.

I.1.2. *Luffa cylindrica*

I.1.2.1. Historique

L'utilisation de la *Luffa* comme plante industrielle a débuté au Japon entre 1890 et 1895, suite à la découverte de l'aptitude de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la fabrication des filtres pour moteur à vapeur et pour ceux à moteur diesel.

La *Luffa* originaire de la bande tropicale d'Asie est une culture traditionnelle à usage alimentaire, officinal et ornemental dans certains pays comme l'Inde, la Malaisie, le Japon et le Moyen Orient. Longtemps, ses fruits étaient utilisés comme « éponge végétale » [2].

La *Luffa* est une plante herbacée annuelle de la famille des cucurbitacées [3]. Il y a deux espèces principales de *Luffa* cultivée: la *Luffa* à angles ou gombo chinois (*acutangula* de *Luffa*), fruit non-mûr avec des arêtes longitudinales consommé comme courge d'été et la courge lisse de *Luffa* ou d'éponge (moulin *d'aegyptiaca* de *Luffa*) parfois mangé comme légume, mais dont le fruit mûr est principalement employé pour faire des éponges pour des produits de beauté et le nettoyage de peau [4].

I.1.2.2. Description de la plante

La *Luffa* donne un fruit de forme cylindrique et légèrement anguleux, droit et recourbé et de taille très variable allant de 40-90 cm de longueur et de 10-40 cm de largeur. Initialement blanchâtre et légèrement pubescent, il devient vert et glabre au cours de sa croissance (figure I.2).

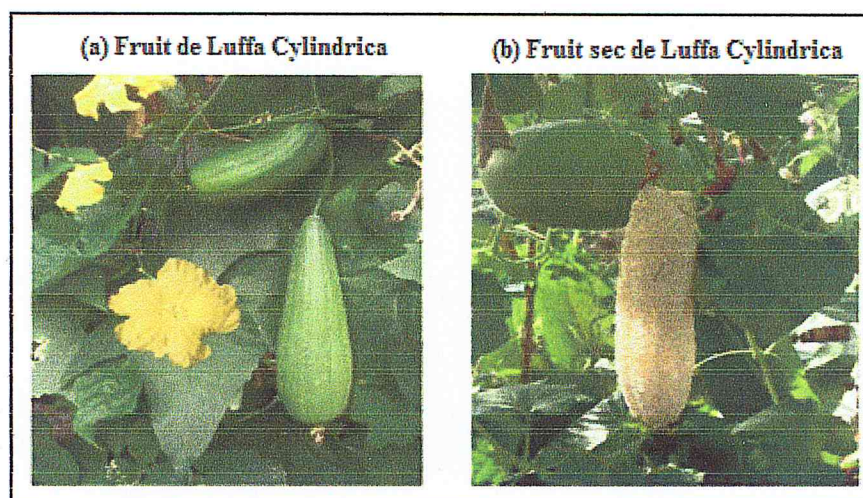


Figure I.2 : (a) Fruit de *Luffa cylindrica*, (b) Fruit sec de *Luffa cylindrica*

A maturité, la plante prend la forme d'un enchevêtrement de fibres à la fois malléables (on peut les comprimer ou les expander en faisant varier leur teneur en eau). Extrêmement résistante et ultralégère, son épicarpe est brun-jaune foncé, glabre, sec et cartacé avec un endocarpe fibreux et spongieux en raison de la disparition de la pulpe et de la seule persistance des faisceaux fibro-vasculaires qui constituent des fibres coriaces et élastiques. A un stade avancé de la maturation, le fruit de la *Luffa* ressemble à un réseau spongieux de fibres à la fois moelleux et très léger [3].

Les fruits de la *Luffa* possèdent un système vasculaire fibreux (éponges de *Luffa*). Les contrefiches de cette éponge naturelle sont caractérisées par une architecture microcellulaire avec les canaux micro creux continus (macro pores avec le diamètre de 10-20 μm) qui forment les paquets vasculaires et rapportent un système hiérarchique multimodal de pore [5].

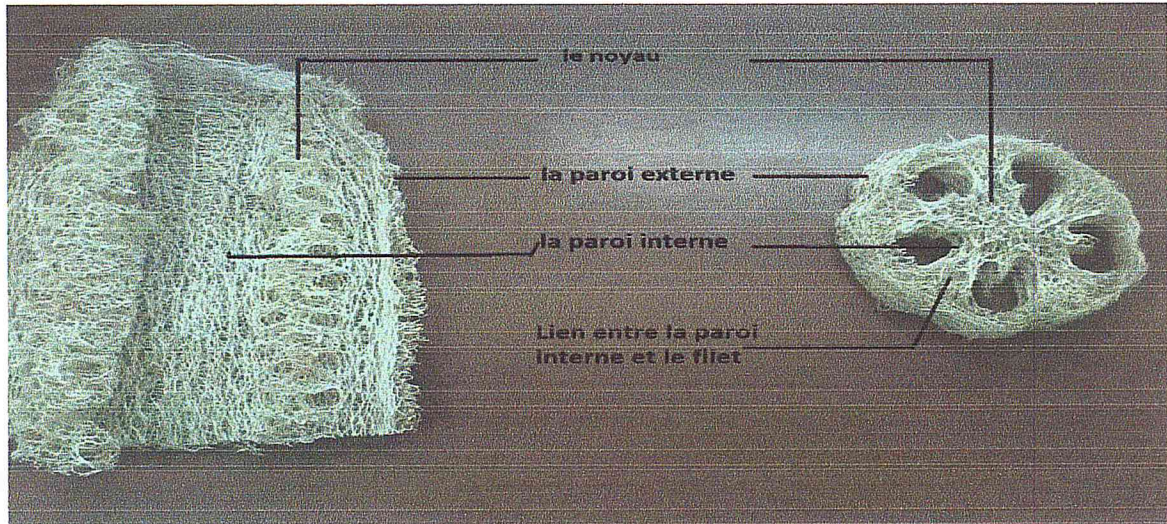


Figure I.3 : Quatre parties montrant l'architecture de l'éponge de *Luffa*

Ce fruit admet plusieurs parties distinctes de l'intérieur vers l'extérieur (figure I.3) selon Zampieri et al. [6] :

- La partie centrale du fruit représente le noyau ou bien le filet ;
- La paroi interne et la paroi externe de l'éponge ;
- Une quantité importante de faisceaux vasculaires constitue le milieu ou bien le lien entre la paroi interne et le noyau.

I.1.2.2.a. Propriétés physiques

- Une densité comprise entre 0,7 et 0,86,
- Un touché rigide et désagréable,
- Jaunissement aux températures élevées ($\approx 120^\circ\text{C}$),
- Brûlent plus au moins rapidement. [3]

I.1.2.2.b. Stabilité chimique de la *Luffa*

La *Luffa* à angles peut être stockée jusqu'à 2 à 10 semaines à 12°C [7,8].

- Action des acides

Les concentrés d'acide chlorhydrique et phosphorique détruisent les cordes de la *Luffa* à température ambiante. L'acide nitrique concentré transforme la cellulose en nitrocellulose [9].

- Action des oxydants

Les oxydants (agent de blanchiment, peroxyde d'hydrogène) à faible concentration détruisent les colorants existants dans les fibres des cordes de *Luffa* et sont utilisés pour son blanchiment [9].

I.1.2.3. Composition chimique des fibres de *Luffa cylindrica*

La composition massique des différents composants de la *Luffa cylindrica* est résumée dans le tableau I.1 ci-dessous:

Tableau I.1 : Composition chimique des fibres de *Luffa cylindrica* [10].

Composant	Fraction massique (%)
Cendre	0,7 ± 0,2
Extractifs	3,1 ± 0,5
Lignine	15,2 ± 1,0
Cellulose	65,5 ± 0,5
Hémicellulose	17,5 ± 0,5
Holocellulose	83 ± 1

I.1.2.4. Utilisations

Dans l'antiquité, on s'en servait aussi bien pour se laver que pour récupérer les casseroles. Mais des recherches récentes ont permis de découvrir de nouveaux débouchés industriels pour la *Luffa*. Par rapport au polystyrène, la *Luffa cylindrica* a un double avantage : elle est biodégradable, donc non polluante, on peut la comprimer et diviser par vingt son volume. Il suffit ensuite de la tremper dans l'eau chaude pour qu'elle retrouve sa forme initiale. Ces particularités font de la *Luffa* un matériau très facile à transporter et extrêmement pratique.

D'autres applications telles que l'isolation des bâtiments ou la confection de fibres (aussi résistantes que des fils d'acier) ont également été identifiées. Une société Italienne Vela a entrepris, avec le soutien de l'Union Européenne, de tester cette matière première qui a déjà reçu le surnom de « plastique vert » et qui fait l'objet d'une culture expérimentale en Sardaigne. Si l'Union Européenne est à la pointe des recherches sur la *Luffa*, les pays du Maghreb et l'Afrique tropicale bénéficient d'un climat plus favorable à sa culture, une chance à saisir [3].

La paraguayenne Elsa Zaldivar a remporté le Prix Rolex 2008 des créateurs d'entreprise grâce à un projet qui consiste à former les femmes chefs de famille à traiter le fruit de la *Luffa cylindrica* pour en faire des gants de toilette et des sandales, mais aussi à mélanger les résidus de cette éponge végétale avec du plastique recyclé, pour en faire un matériau solide. Il serait possible d'en bâtir des murs, une technologie qui peut contribuer au sauvetage des forêts en substituant aux planches de bois ce matériau composite à base de *Luffa* [11].

Au Paraguay, l'exploitation des fruits de la *Luffa* a été encouragée par l'état pour que les familles d'exploitants puissent affronter la concurrence de la culture du soja et du coton. La *Luffa* peut être utilisée comme rembourrage pour les meubles ou les sièges de voitures, pour en faire des sacs, des chaussures, des éponges de bain, des sandales, des semelles, des tampons abrasifs pour récurer les casseroles (qui ne rayent pas les surfaces en Téflon), comme ingrédient de savons artisanaux, et même comme remède aux problèmes de sinus. Un autre bon côté de la *Luffa* est qu'elle fleurit toute l'année ce qui est appréciable pour les apiculteurs car elle permet de nourrir, de maintenir en bonne santé et d'assurer la production de miel de toute une ruche [11].

Comme autres utilisations, nous pouvons dire que :

- La consommation des courges d'éponge peut fournir quelques constituants antioxydants pour le corps humain [12].
- Les graines de *Luffa* contiennent 40% d'huile employée dans l'alimentation, dans la production du biodiesel et dans la formulation de produits cosmétiques pour ses propriétés réparatrices et nourrissantes. Elle pourvoit l'épiderme de lipides sans laisser de film gras en surface [12].
- L'éponge de *Luffa* a été employée comme milieu de culture pour cellule humaine [13].

I.1.2.5. Application de la *Luffa cylindrica*

Il existe de nombreuses études sur la fibre *Luffa cylindrica*. Le tableau I.2 montre quelques principales références relatives aux études de *Luffa cylindrica*.

Tableau I.2. Principales références relatives aux études de *Luffa cylindrica*.

Applications	Références
Hamid Bou Saab. (2011). a étudié les réactions de bioconversion éco-compatible de triterpénoïdes par des bactéries immobilisées sur <i>Luffa cylindrica</i> . Il a trouvé que le fruit sec de <i>Luffa cylindrica</i> est la matrice la plus performante.	[14]
Niharika Mohanta et S. K. Acharya (2014). ont fait une recherche sur les propriétés mécaniques d'un composite hybride-époxyde renforcé par des fibres de <i>Luffa cylindrica</i> , ils ont observé que la résistance à la traction du composite s'avère maximum.	[15]
Ghali et al. (2011). ont étudié les effets du rapport de poids de fibre, de la structure et de la modification de fibre sur les propriétés mécaniques des composite <i>Luffa</i> -Polyester. Ils ont observé que la modification chimique de la fibre de <i>Luffa</i> a augmenté le module de flexion.	[16]
Hanini et al. (2012) ont essayé d'évaluer les paramètres influençant sur l'adsorption du phénol par les fibres de la <i>Luffa</i> en système dynamique. Ils ont étudié la cinétique par les fibres brutes et modifiées afin de déterminer celui ayant une grande affinité par rapport à l'adsorbat.	[17]
Laidani et al. ont fait une étude dans le but est de valoriser un matériau qui est la <i>Luffa cylindrica</i> et ses performances d'élimination des métaux lourds (cuivre) dans les eaux usées industriels par adsorption.	[18]

I.2. Généralité sur l'antibiotique Oxytétracycline

I.2.1. Définition des antibiotiques

Les antibiotiques sont des substances d'origine naturelle (élaborées par des champignons), ou des molécules obtenues par synthèse qui ont le pouvoir de s'opposer à la multiplication des germes microbiens.

Leur action s'exerce de deux façons :

- En inhibant leur multiplication : c'est l'action bactériostatique.
- En les détruisant : c'est l'action bactéricide. [19]

I.2.2. L'Oxytétracycline

I.2.2.1. Historique

En 1950, un célèbre chimiste Écossais, Robert B Woodward, a travaillé sur la structure chimique de l'Oxytétracycline, permettant à Pfizer de produire en masse le médicament sous la dénomination commerciale « Terramycine ». Cette découverte par Woodward a été une avancée majeure dans la recherche sur la Tétracycline. [20]

I.2.2.2. Définition

L'Oxytétracycline est un antibiotique de la famille des tétracyclines, produit par le procédé de fermentation de l'actinomycète (micro-organisme) *Streptomyces rimosus*. Il possède un large spectre d'activité antimicrobienne contre un grand nombre d'organismes à Gram positif et négatif (Rickettsies, Leptospires, mycoplasmes, *Chlamydiae*). Son effet bactériostatique repose sur l'inhibition de la synthèse des protéines bactériennes [20].

I.2.2.3. Structure chimique

L'Oxytétracycline (Figure I.4) se caractérise par :

- Un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons.

- Une structure très oxygénée comportant notamment :
 - Un noyau phénol,
 - Un enchaînement β -dicétophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées. Comportant un hydroxyle phénolique et énolique et 2 fonctions cétones,
 - Un hydroxyle énolique.
- Une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
- Une fonction carboxamide. [21]

Sa formule chimique : $C_{22}H_{24}N_2O_9$ avec une masse molaire de 460,434 g/mol.

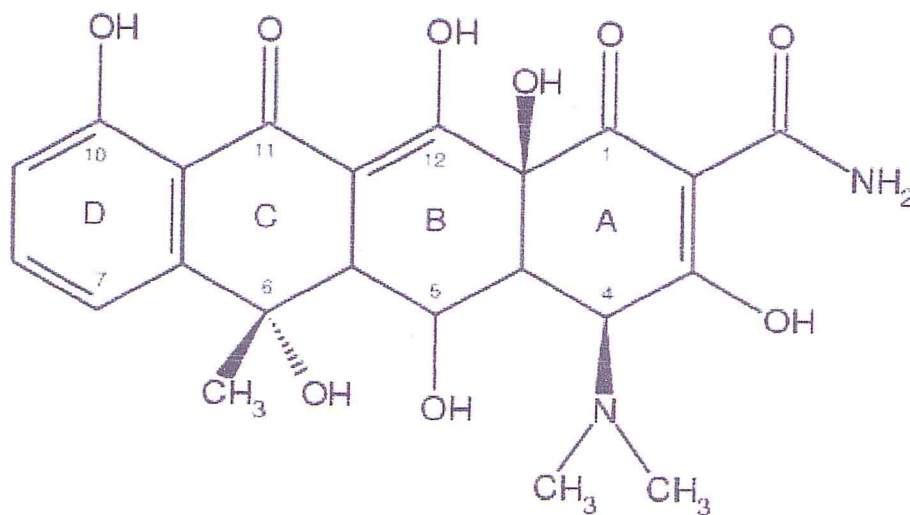


Figure I.4 : Structure de l'Oxytétracycline [21].

I.2.2.4. Propriétés physico-chimiques

L'Oxytétracycline est une base faible à cause du groupement diméthylamine. Les sels sont facilement dissociés. Il faut donc un pH bas pour qu'il reste en solution. Le plus souvent, c'est un sel de chlorhydrate. C'est une poudre solide jaune, inodore, de saveur amère d'où la nécessité d'enrober ou pelliculer les comprimés. Cette poudre est peu soluble dans les solvants organiques. Sa solubilité dans l'eau est de 100g/l à 20°C. Son point de fusion est de 180°C. [21]

I.2.2.5. Stabilité

Bonne stabilité à l'état solide. L'Oxytétracycline ne perd pas son activité en milieu aqueux en fonction du pH et de la température.

L'Oxytétracycline est plus stable dans l'eau ultra-pure que dans l'eau douce ou l'eau de mer. Le pH est le paramètre ayant le plus d'effet sur la dégradation de l'Oxytétracycline. La dégradation de l'Oxytétracycline dans les trois types d'eau varie bien dans le sens du pH. Ce facteur joue donc un rôle prépondérant dans la photodégradation mais également l'hydrolyse de l'Oxytétracycline.

La biodégradation de l'Oxytétracycline dans l'eau douce est lente. Les conditions anaérobies réduisent la vitesse de dégradation de l'Oxytétracycline (Figure I.5).

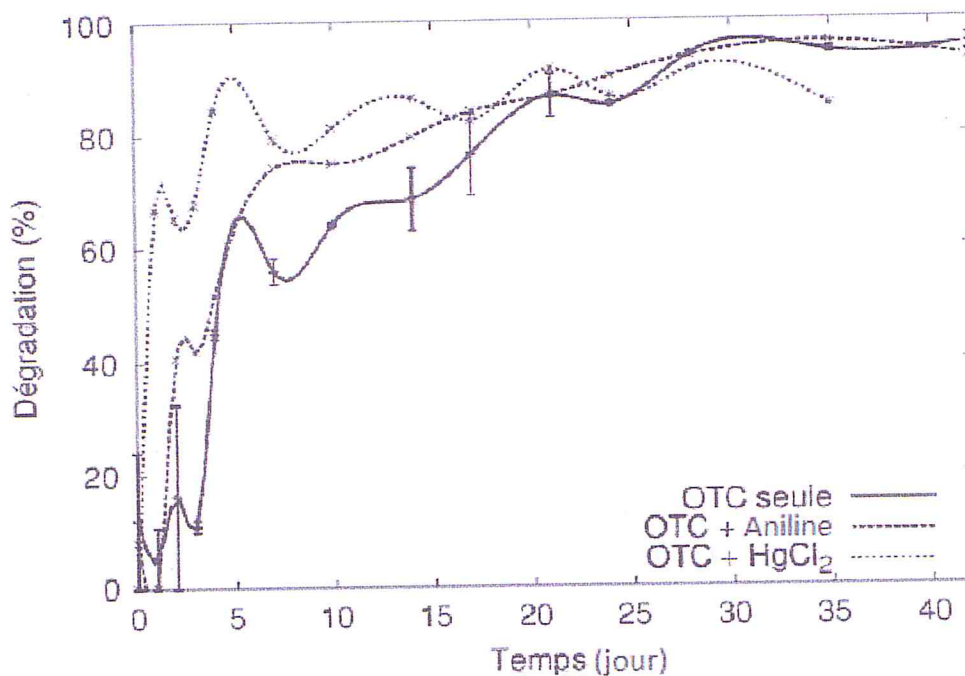


Figure I.5 : Biodégradation de l'Oxytétracycline [21]

La dégradation de l'Oxytétracycline est d'autant plus rapide quand la lumière naturelle ou artificielle est intense. Des études ont montré que l'Oxytétracycline se dégrade très rapidement dans l'eau de mer sous lumière naturelle et dégradation totale est obtenue en moins de 9 jours. [21]

I.2.2.6. Mécanisme d'action

Il est aujourd'hui largement reconnu que les tétracyclines inhibent la synthèse protéique bactérienne en empêchant l'association de l'aminocyl-ARNt avec le ribosome bactérien. Pour interagir avec sa cible, l'Oxytétracycline doit préalablement traverser un ou plusieurs systèmes membranaires dépendant du caractère de la bactérie. [22]

L'Oxytétracycline, sous la forme de complexes cationiques (probablement de calcium ou de magnésium), traverse passivement la membrane externe des bactéries à Gram négatif par les canaux porines. Le complexe cation métallique-Oxytétracycline est attiré à travers la membrane externe par le potentiel de Donnan. Il s'accumule ensuite dans le périplasme où il est probablement dissocié pour libérer de l'Oxytétracycline non ionisée, molécule faiblement lipophile capable de diffuser à travers la bicouche de la membrane cytoplasmique. [23]

De la même façon, la forme non ionisée lipophile est probablement l'espèce transférée à travers la membrane cytoplasmique des bactéries à Gram positif. Le passage des tétracyclines à travers la membrane cytoplasmique est actif et dépendant de la différence de pH entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. Pour que l'Oxytétracycline se chélate, il faut que le pH et la concentration en ions métalliques soient plus élevés à l'intérieur qu'à l'extérieur de la cellule. [24]

En fait, il est probable que l'espèce active de l'antibactérien qui se fixe au ribosome soit le complexe métallique d'Oxytétracycline. La liaison de l'Oxytétracycline avec le ribosome est réversible, ce qui explique l'effet bactériostatique de cet antibiotique. [22]

Plusieurs études ont montré un unique site de fixation de haute affinité avec le ribosome aboutissant à une rigidification de l'ensemble et empêchant la fixation des aminoacyl-t-ARN sur le ribosome. [22,24]

Il en résulte un blocage de la synthèse protéique par inhibition de sa phase d'élongation (figure I.6). La chélation de l'Oxytétracycline par les ions magnésium fixés sur les ribosomes ou l'ADN paraît être un phénomène secondaire. D'autres cibles ont été proposées sans qu'elles puissent rendre compte de l'effet Bactériostatique. [22]

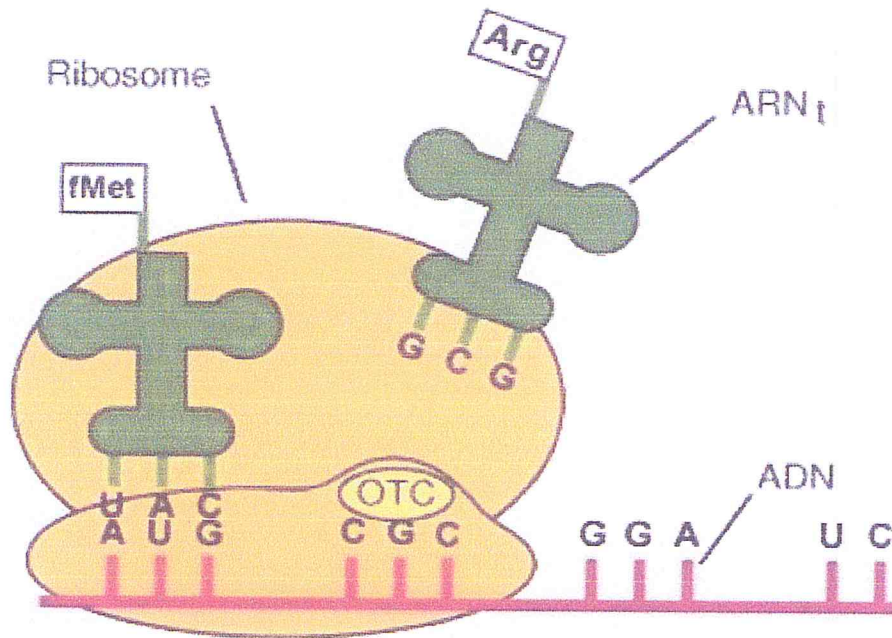


Figure I.6 : Action antibactérienne de l'Oxytétracycline [21].

I.2.2.7. Présence de l'Oxytétracycline dans l'environnement

Dans certains pays, des concentrations de 50 mg d'Oxytétracycline par litre d'effluent de station d'épuration ont été enregistrées. [25]

L'Oxytétracycline peut également inhiber le procédé de nitrification dans les stations d'épuration classiques. En effet, des études ont montré que des concentrations d'Oxytétracycline de l'ordre de 100 à 250 mg/L peuvent inhiber la nitrification de 50%, réduisant ainsi considérablement l'efficacité d'un tel procédé de traitement. [26]

I.3. Adsorption

I.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. [27]

I.3.2. Types d'adsorption

Selon la nature des phases en contact, on peut rencontrer différents types d'interfaces (gaz-solide, liquide-solide ou gaz-liquide). Suivant la quantité d'énergie dégagée et la nature des forces mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être mis en évidence :

- Une adsorption physique ou physisorption (Figure I.7) due essentiellement aux forces de Van Der Waals. Cette adsorption ne modifie pas la nature de l'adsorbat et est caractérisée par une réversibilité très rapide.

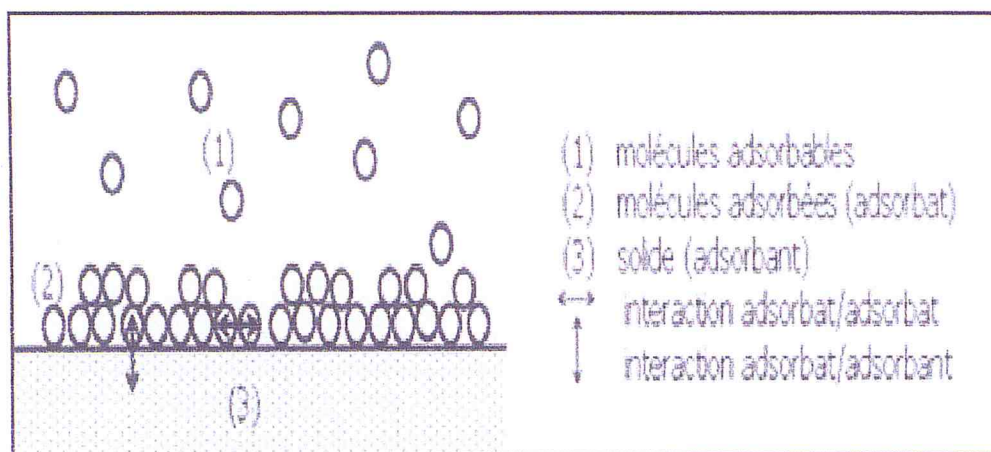


Figure I.7 : Schéma de l'adsorption physique [27].

- Une adsorption chimique ou chimisorption, est en général, un phénomène plus lent et exothermique. Elle est caractérisée par des forces plus intenses. Des liaisons covalentes et parfois ioniques apparaissent entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Ce type d'adsorption est en général irréversible [28].

Le tableau I.3 -ci-après, nous montre les différences entre ces deux types d'adsorption.

Tableau I.3 : Etude comparative entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [28, 29, 30].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison	Forces de VANDER WAALS	Forces chimiques
Température du processus	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat
Chaleur d'adsorption	Exothermique. (de 1 à 10 kcal/mole)	Exothermique (de 15 à 25 kcal/mole)
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche et multicouches
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I.3.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère sur trois étapes (Figure I.8) :

Etape 1- Transfert de masse externe (résistance de surface) : les molécules doivent traverser une couche, dite de diffusion, autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. On parle parfois de résistance de surface au transfert vers la particule.

Etape 2- Transferts de masse interne : transfert de masse interne macroporeux et transfert de masse interne microporeux. Dans la phase de transfert de masse interne macroporeux, les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide. Dans la phase de transfert de masse interne microporeux, les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores. Cette diffusion à l'intérieur de particule se fait sous l'influence du gradient de concentration.

Etape 3- Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique [27].

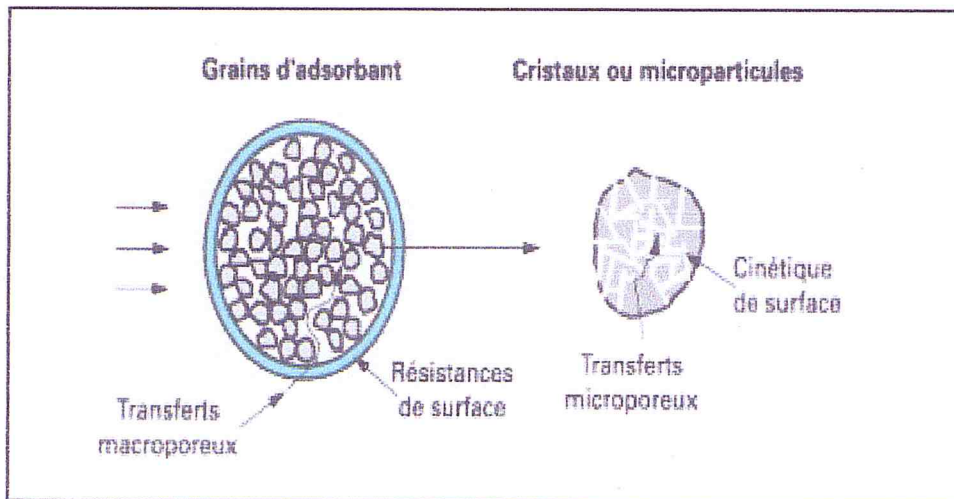


Figure I.8 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption [27].

I.3.4. Les adsorbants

Au sens large, tous les solides sont des adsorbants mais seuls ceux qui ont une surface spécifique et une porosité importante sont intéressants pour réaliser une adsorption significative.

Les adsorbants industriels ont des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles poreuses inférieures à 2 nm , ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées (Tableau I.4). Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où, le nom de tamis moléculaires). [31]

Tableau I.4 : Propriétés des principaux adsorbants utilisés [31].

Adsorbants	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Charbon actifs	400 à 2000	1 à 4	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaire carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbant à base de polymère	100 à 700	4 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

L.3.5. Cinétique adsorption

Une (ou plusieurs) des étapes d'adsorption citées précédemment, peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions des films externes et intra particulaires gouvernent la cinétique d'adsorption.

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption.

Cette vitesse globale est régie par :

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence,
- La concentration du soluté adsorbable,
- La surface offerte liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique. [32]

I.3.6. Classification des isothermes d'adsorption

L'examen du grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis dès 1940, de proposer cinq types d'isothermes (Figure I.9). [28]

a. Isotherme de type I

Cette isotherme est relative à la formation d'une couche mono moléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micro pores de diamètre inférieur à 25 \AA .

b. Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée. Elle s'obtient sur des solides peu poreux ou à macro pores supérieurs à 500 \AA . Les poly couches apparaissent une fois que la surface est pratiquement et entièrement recouverte d'une couche mono moléculaire.

c. Isotherme de type III

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono moléculaire.

d. Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 \AA . Par augmentation de la pression, il y a formation de couches poly moléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque.

e. Isotherme de type V

Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la poly couche démarre bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. C'est une isotherme très rare caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

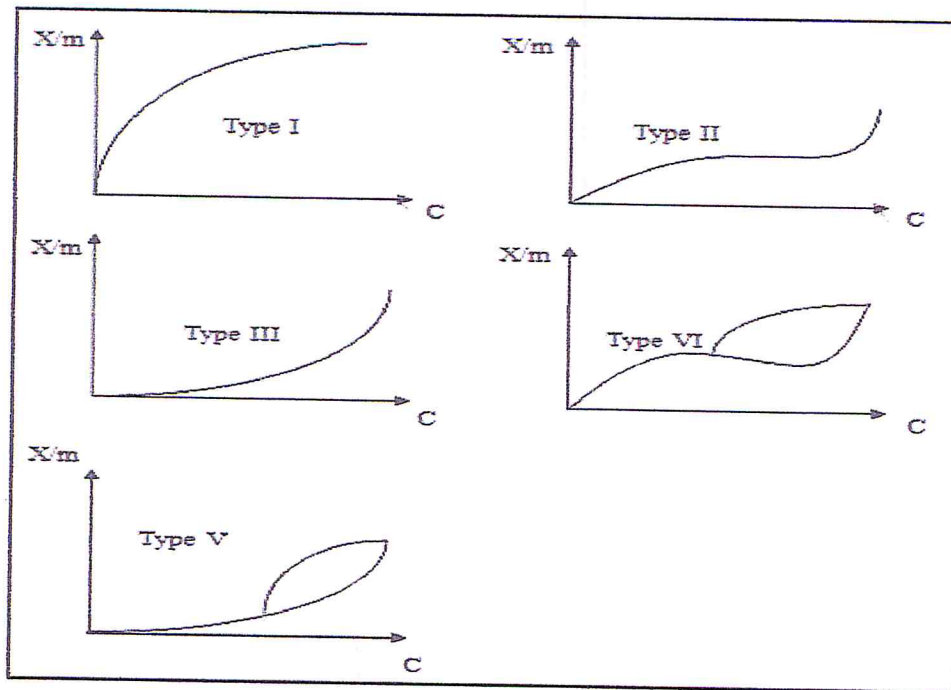


Figure I.9 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [28].

I.3.7. Modélisation des différents types d'isothermes :

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante, il s'agit de l'isotherme d'adsorption. [28]

a. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- Une seule molécule est adsorbée par site,
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- Absence d'interactions entre molécules des sites adjacents. [28]

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Avec

q_e : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation (1) permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de distribution $K_d=1/b$.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

b. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique, qui contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites. [28]

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l).

K, n : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln (C_e) \quad (4)$$

I.3.8. Facteurs influençant l'adsorption

Les principaux paramètres qui influencent le phénomène d'adsorption sont :

a. La nature de l'adsorbant :

On distingue :

- Les adsorbants polaires : Ce sont des adsorbants énergétiques de l'eau et des alcools, tels que le gel de silices, l'alumine..., ils adsorbent préférentiellement des corps polaires.
- Les adsorbants non polaires : Tels que le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires.

b. Le type d'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant jouent un rôle important dans le processus d'adsorption. Ces caractéristiques sont :

- La surface spécifique qui s'étend de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ à plus de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$,
- Le volume des pores et leurs distributions,
- Les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant. [28]

c. La nature de l'adsorbat

Elle est caractérisée par :

- Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire,
- Son poids moléculaire : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire,
- Sa structure moléculaire. [33]

d. Les concentrations des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables. Plus la solubilité d'adsorbat est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant [28].

e. La nature du milieu

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante [30].

f. Les facteurs physiques**- L'agitation**

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe par conséquent, le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption [29].

- La température

L'adsorption est souvent un processus exothermique, elle est favorisée par les basses températures [30,33].

I.3.9. Domaines d'application de l'adsorption

L'adsorption, souvent mise en œuvre dans l'industrie, est rencontrée dans les cas suivants :

- Séchage,
- Traitement des huiles,
- La production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène),
- Décoloration,
- Industries pétrolières et pétrochimiques (la séparation des hydrocarbures : paraffines linéaires et ramifiées, par exemple),
- Les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, ... etc). [33]

Chapitre II :
Matériels et Méthodes
expérimentales

II.1. Préparation de l'adsorbant

Dans ce chapitre nous avons préparé le matériau végétal les fruits de *Luffa* qui ont collectés de la région de Tipaza (Algérie). Ils ont subit une purification préalable pour éliminer les impuretés associées à la matière. Sa caractérisation a été faite par la Spectroscopie Infrarouge et par la Microscopie Electronique à Balayage.

II.1.1. Lavage à l'eau chaude

La *Luffa*, découpée grossièrement en morceaux, est trempée dans de l'eau de robinet chaude puis rincée à l'eau distillée pour la débarrasser des impuretés comme la poussière, les grains et les colorants. Cette opération est répétée une dizaine de fois.

II.1.2. Lavage à l'eau de Javel

Les morceaux de *Luffa* sont lavés avec de l'eau de Javel, à température ambiante, puis rincés à l'eau distillée une dizaine de fois.

Le blanchissement à l'eau de Javel fait dissoudre la lignine, l'hémicellulose, les résines et les colorants naturels ainsi que les impuretés internes. [34]

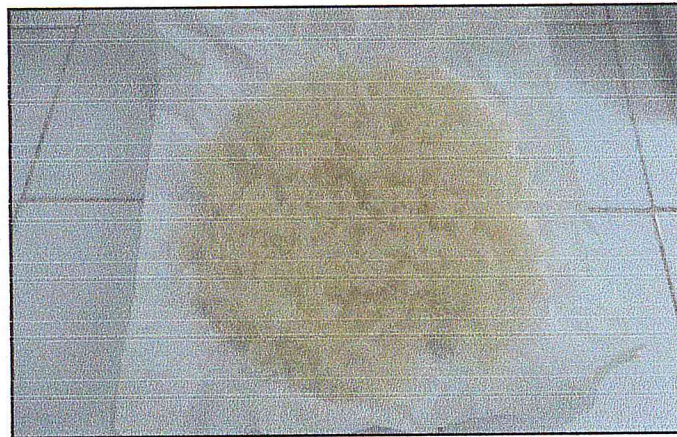


Figure II.1 : Luffa après traitement à l'eau de javel

II.1.3. Lavage avec une solution de soude (NaOH)

Les morceaux de *Luffa* sont lavés avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1%. La *Luffa* est ensuite rincée avec de l'eau distillée, une dizaine de fois, jusqu'à l'élimination complète de la solution alcaline.

Ce traitement alcalin permet la réduction de la rétention d'eau des fibres de *Luffa*, l'élimination des composés gommeux et cireux et l'augmentation de l'hydrophobicité de l'hémicellulose qui se dissout dans la solution de soude. [34]



Figure II.2 : traitement à la soude

II.1.4. Séchage

La matière traitée est séchée dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures jusqu'à poids constant (Figure II.3).



Figure II.3 : Luffa après séchage

II.1.5. Broyage et tamisage

La *Luffa* est broyée à l'aide d'un broyeur à bille de la marque MATEST MILL-2B, jusqu'à l'obtention des fines particules. Ces dernières sont tamisées à l'aide d'une tamiseuse automatique. Cette opération consiste à classer l'adsorbant broyé en plusieurs classes granulométriques. Seules les fractions comprises entre 200 et 400 μm sont retenues (figure II.4).

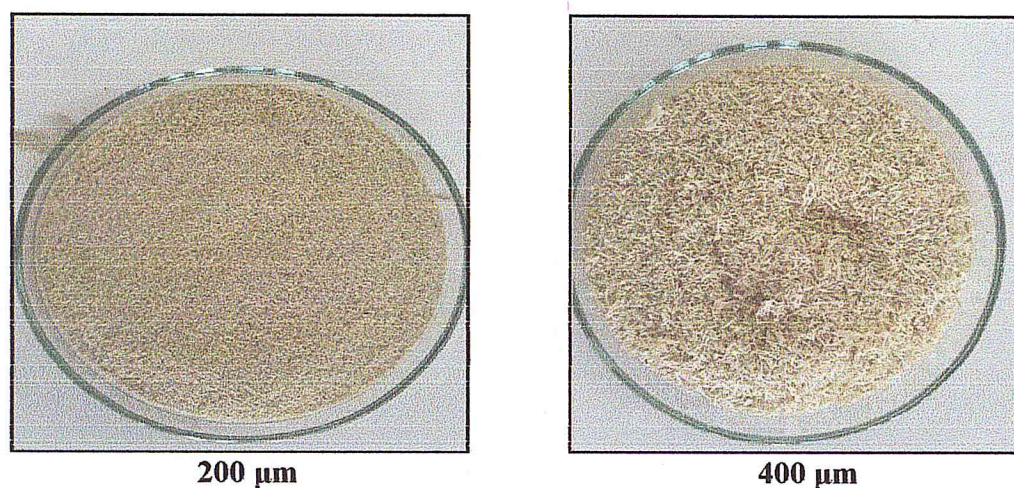


Figure II.4 : différentes classes granulométriques

II.2. Caractérisation de l'adsorbant

II.2.1. Granulométrie

L'analyse granulométrique est effectuée grâce à une colonne de tamis. On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. En partie inférieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les fillers pour une analyse complémentaire. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte des particules fines pendant le tamisage. On pèse une quantité (P_0) de *Luffa* et on la sèche dans l'étuve à 105 °C, ensuite on la verse en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique. On appellera tamisât le poids du matériau passant à travers un tamis donné et refus le poids de matériau retenu (P) par ce même tamis. Le pourcentage de refus (Q) est calculé selon la formule :

$$Q (\%) = (P/P_0) * 100 \quad (5)$$

II.2.2. Taux d'Humidité

L'humidité est déterminée par le séchage de l'adsorbant une masse de 10,031 g dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant. L'humidité est donnée par la relation suivante :

$$H = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \quad (6)$$

Avec

H : humidité en pourcentage massique (%),

m_0 : masse de l'adsorbant avant le séchage (g),

m_1 : masse de l'adsorbant après le séchage (g).

II.2.3. pH de la Luffa

Le pH de la *Luffa* traitée a été déterminé à partir d'une solution (*Luffa* + Eau distillée) préparée et laissée pendant 24 heures.

II.2.4. Analyse par la Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

Les échantillons de la *Luffa* ont été analysés par la spectroscopie FTIR afin de déterminer les groupes fonctionnels de surface et localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base. Les analyses par FTIR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR de marque (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons broyés finement ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure.

II.2.5. Analyse par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Notre matériau végétal a été analysée par microscopie électronique à balayage MEB de marque (QUANTA, série: 650) figure II.5. Cette méthode de caractérisation va nous permettre d'observer la morphologie de la surface du l'adsorbant à l'échelle mésoscopique.



Figure II.5 : Microscopie électronique à balayage QUANTA 650

II.3. Adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Luffa cylindrica*

L'étude a porté sur l'influence de quelques paramètres à savoir le temps de contact, l'effet de la granulométrie, la concentration initiale d'adsorbat, la masse de l'adsorbant et le pH initial sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Luffa cylindrica*.

II.3.1. Préparation des solutions d'Oxytétracycline

Les différentes solutions, destinées aux essais, sont préparées à partir d'une solution mère obtenue par dissolution de 250 mg d'OTC (poudre) dans un litre d'eau distillée. Des solutions à différentes concentrations sont préparées par dilution de la solution mère. Il faut noter que les solutions ainsi préparées sont conservées dans des flacons couverts de papier aluminium à température ambiante. Toutes les expériences doivent être effectuées dans les quarante-huit heures qui suivent la préparation des solutions.

II.3.2. Dispositif expérimental

Les expériences sont effectuées en mode statique (Figure II.6). La *Luffa* et les solutions d'OTC ont été mises en contact dans un réacteur agité (erlenmeyer de 250 ml) couvert de papier aluminium pour éviter la photodégradation de l'OTC. L'agitation a pour but d'homogénéiser le mélange solide liquide et d'augmenter la surface d'échange entre les deux phases d'adsorption.

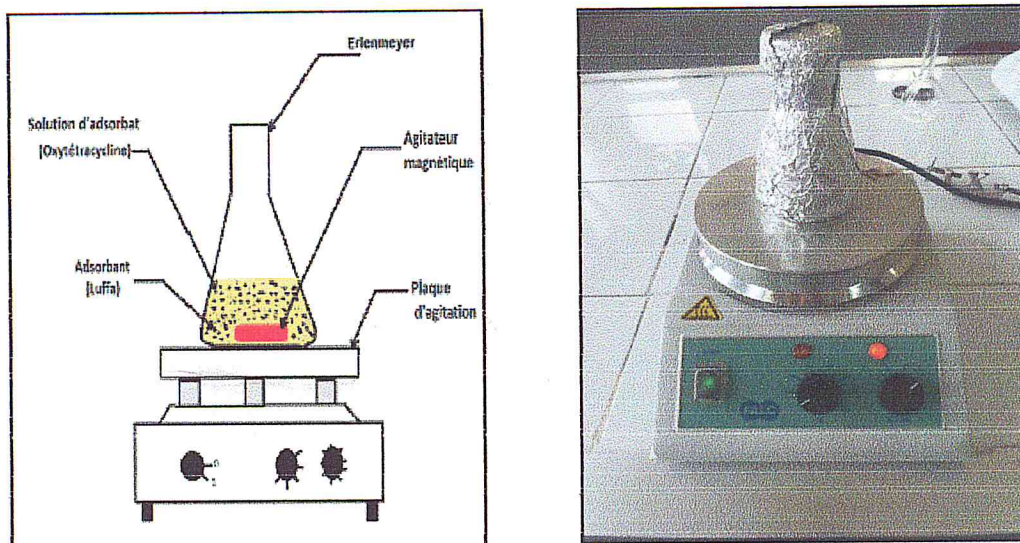


Figure II.6 : Dispositif expérimental en mode statique.

II.3.3. Méthode d'analyse

Lors de cette étude, nous avons utilisé la spectrophotométrie UV/Visible de marque Pharmacia Biotech Novaspec II (figure II.7) pour détecter et quantifier l'antibiotique dans l'effluent. Les mesures ont été réalisées au niveau du laboratoire de l'université. Le choix de cette méthode est lié à la sensibilité recherchée et à la disponibilité de l'appareil. C'est aussi une méthode simple, rapide et reproductible et elle convient exceptionnellement pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons. [35]



Figure II.7 : spectrophotomètre UV-Visible.

Chapitres II :

II.3.3.1. Principe de la méthode

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 190 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie.

II.3.3.2. Spectrophotomètre UV/Visible

Un spectrophotomètre est constitué de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (Figure II.8)

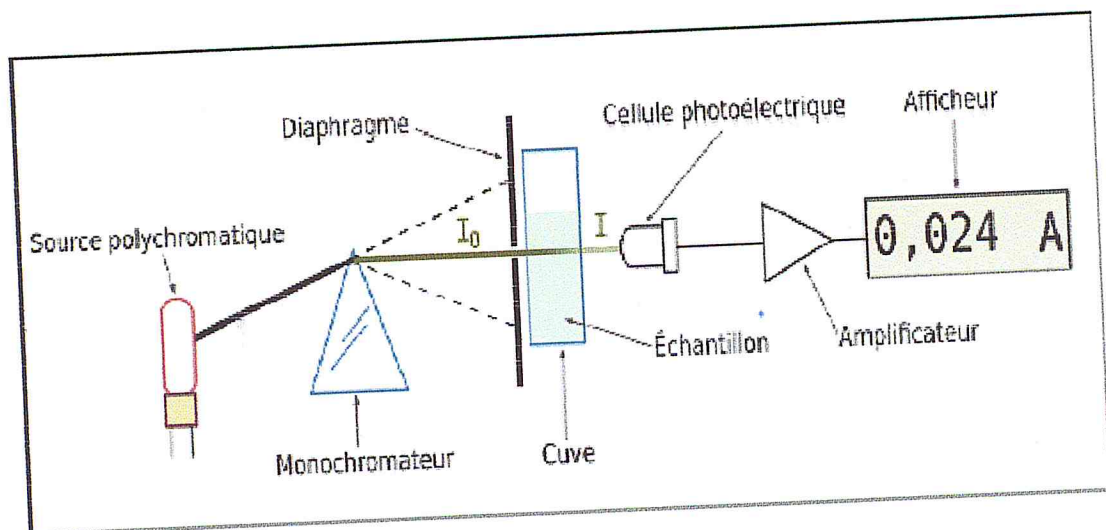


Figure II.8 : Schéma d'un spectrophotomètre [35]

Source lumineuse : constituée d'une lampe, à décharge au deutérium, utilisée dans le domaine de longueurs d'ondes inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

Monochromateur : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

Cuve: contient soit l'échantillon soit la référence (le blanc). Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

Détecteur : composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur.

II.3.3.3. Loi de Beer-Lambert

Les mesures dans le domaine spectral de l'UV/Visible reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration. La loi de Beer-Lambert s'exprime par la relation suivante :

$$D_{\lambda} = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon_{\lambda} \cdot L \cdot C \quad (6)$$

Avec :

D_{λ} : densité optique (abs),

I_0, I : les intensités du faisceau de la lumière monochromatique de longueur d'onde « λ » données, respectivement à l'entrée et à la sortie d'une cellule de référence remplie d'une solution du corps à analyser,

C : la concentration (mg/l),

L : la longueur du trajet optique de la cellule en cm généralement $L = 1$ cm,

ϵ_{λ} : le coefficient d'absorption massique (l/mg/cm) à la longueur d'onde à laquelle nous effectuons la mesure.

La longueur d'onde de travail correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ϵ_{λ} est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- a- la lumière utilisée doit être monochromatique,
- b- les concentrations doivent être faibles,
- c- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène.

II.3.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour obtenir les courbes d'étalonnage du composé étudié (l'OTC), nous avons préparé une solution mère en faisant dissoudre une masse de 250 mg dans un litre d'eau distillée. A partir de cette solution mère, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations connues (1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 et 50 mg/l). Ces solutions sont ensuite analysées à l'aide du spectrophotomètre UV pour établir une courbe d'étalonnage représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration pour la longueur d'onde appropriée ($\lambda=354$ nm).

II.3.5. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption

II.3.5.1. Effet du temps de contact

Les expériences sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution : $V = 50$ ml,
- Granulométrie : $200 \mu\text{m}$,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,5$ g,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 10, 30, 50$ mg/l
- pH respectifs = 7,10 ; 6,92 ; 6,65,
- Température : $T = 24^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500$ tr/min,
- Temps de contact : 5 à 300 min.

Pour calculé la quantité adsorbée en OTC on utilise la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad (7)$$

Avec

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

C_0 : concentration initiale du soluté (mg/l),

C : concentration résiduelle du soluté (mg/l),

V : volume de solution d'adsorbât (ml),

m : masse de l'adsorbant (g).

II.3.5.2. Effet de la granulométrie

Nous avons étudié l'effet de la granulométrie de la *Luffa* sur l'adsorption de l'OTC, on a utilisé deux types de la *Luffa* l'une de 200 μm et l'autre de 400 μm . Le test est réalisé dans les mêmes conditions :

- Volume de la solution : $V = 50 \text{ ml}$,
- Granulométrie : 200 et 400 μm ,
- Masse de l'adsorbant : $m = 0,5 \text{ g}$,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
- $\text{pH} = 6,65$,
- Température : $T = 24^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr/min}$,
- Temps de contact : 5 à 300 min.

II.3.5.3. Effet de la masse d'adsorbant

Nous avons fait varier la masse de *Luffa* utilisée comme suit (0,2; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 3g). Les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

- Volume de la solution : $V = 50 \text{ ml}$,
- Granulométrie : 200 μm ,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 50 \text{ mg/l}$
- $\text{pH} = 6,65$,
- Température : $T = 25^\circ\text{C}$,
- Vitesse d'agitation : $w = 500 \text{ tr/min}$,
- Temps de contact : 120 min.

L'impact du rapport solide liquide sur la capacité d'adsorption de la *Luffa* a été mis en évidence par l'évolution du taux d'élimination E défini par l'équation (8).

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (8)$$

Avec

C_0 : concentration initiale d'adsorbât (mg/l),

C_e : concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/l).

II.3.5.4. Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline

Nous avons fait varier la concentration initiale en Oxytétracycline avec les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution : $V = 50$ ml,
- Masse de Luffa : $m = 2$ g,
- Granulométrie : $200 \mu\text{m}$,
- Température : $T = 25$ °C,
- Vitesse d'agitation : $w = 500$ tr/min,
- Temps de contact : 120 min,
- Concentration initiale : $C_0 = 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70$ et 100 mg/l.

II.3.5.5. Effet du pH initial

Pour cette dernière étape de notre travail, nous avons fait varier le pH initial des solutions d'OTC de 2 à 10 en utilisant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1N pour des valeurs de pH comprises entre (2 et 5) et une solution de la soude (NaOH) 0,1N pour des valeurs comprises entre (8 et 10), avec les conditions suivantes :

- Volume de la solution : $V = 50$ ml,
- Masse de Luffa : $m=2$ g,
- Concentration initiale de l'adsorbât : $C_0 = 50$ mg/l,
- Température : $T = 26$ °C,
- Temps de contact : 120 min,
- Vitesse d'agitation : $w = 500$ tr/min.

Chapitre III :
Résultats et Discussions

III.1. Caractérisation de l'adsorbant

III.1.1. Granulométrie

La composition granulométrique est obtenue par tamisage. Les masses des différentes classes obtenues sont regroupées dans le tableau III.1 et schématisées dans la figure III.1.

Tableau III.1 : Masse des différentes classes granulométriques.

Classe (μm)	Fond (< 100 μm)	fond<100<200	100<200<400	200<400<600	> 600	Totale
Masse (g)	34.91	13.130	37.644	42.286	59	186.97
Fraction (%)	18.555	6.978	20.008	22.475	31.359	99.375

La figure III.1 présente la distribution granulométrique d'un échantillon de masse 188.143g avant le tamisage et 186.97g après cette opération.

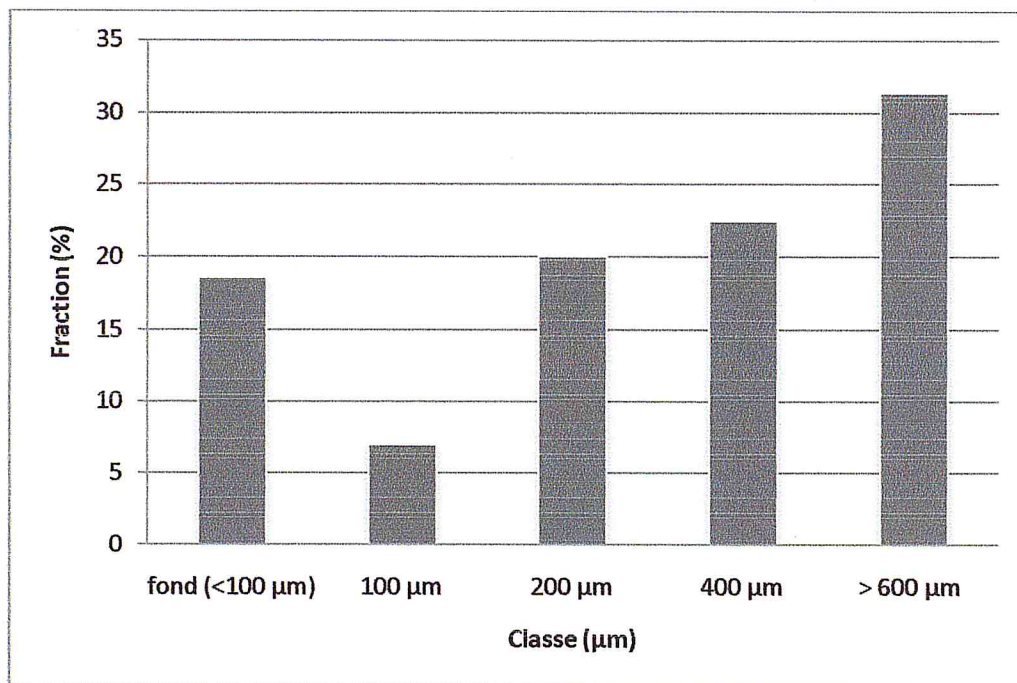


Figure III.1 : Analyse granulométrique des fibres de Luffa obtenues après broyage.

III.1.2. Taux d'humidité

Masse de *Luffa* avant le séchage $m_0 = 10.031\text{g}$

Masse de *Luffa* après le séchage $m_1 = 8.791\text{g}$

L'humidité de *Luffa* est estimée à $H = 12.36\%$, ce qui correspond à la majorité des biomasses comme le bois ($< 20\%$) et l'Alfa ($< 15\%$) [36].

III.1.3. pH de la Luffa

La valeur de pH obtenu du mélange (*Luffa* + eau distillé) est d'environ 7,50.

III.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)

Le spectre obtenu par FTIR pour FLB (a) et FL traitée par NaOH (b) est présenté dans la figure III.2.

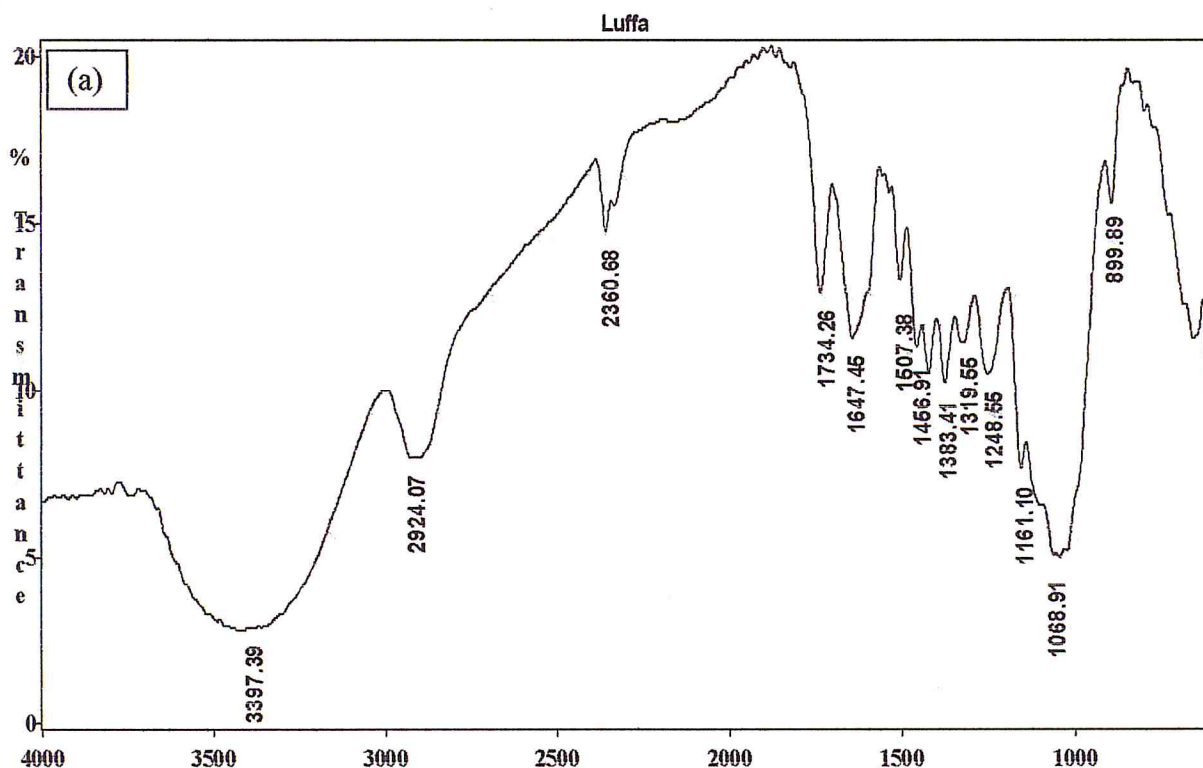


Figure III.2 : Spectre FTIR de FLB (a)

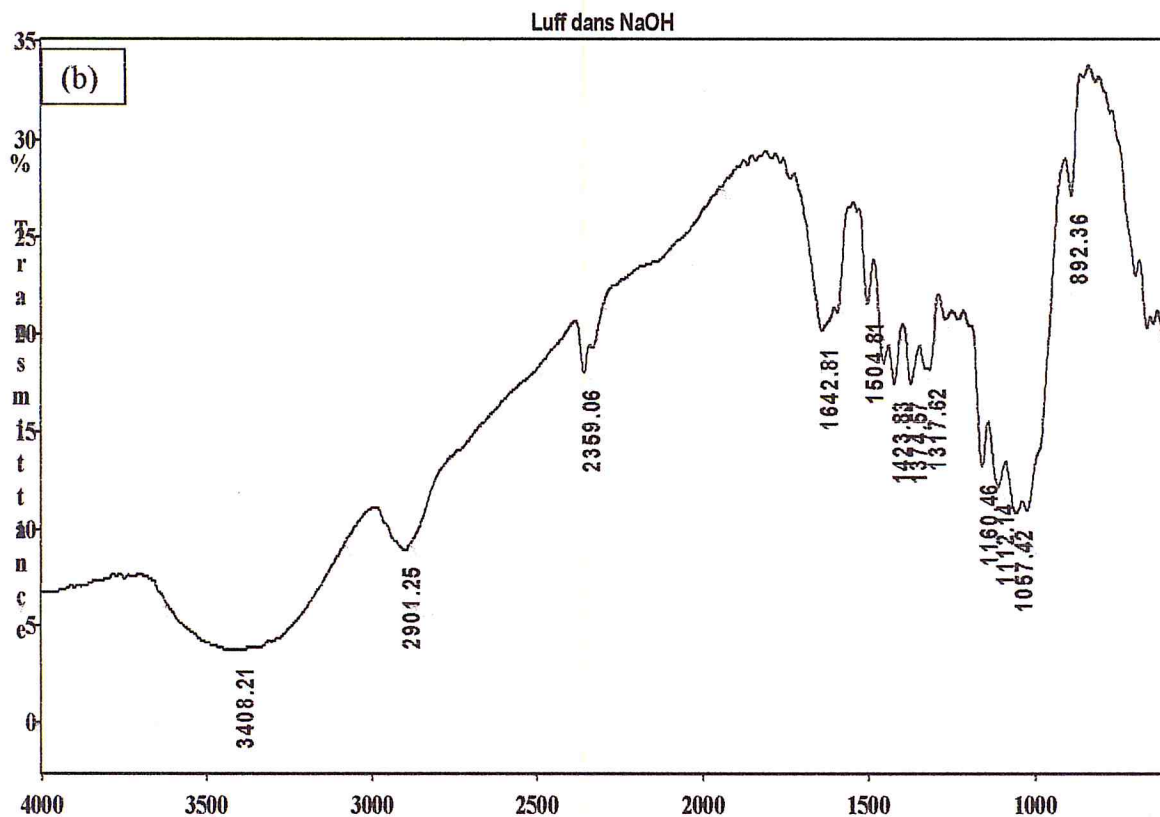


Figure III.3 : Spectre FTIR de FL traitée avec NaOH (b)

Les bandes d'absorptions correspondantes à la vibration des groupements fonctionnels pour les échantillons de la *Luffa* brute et traitée par NaOH sont présentées dans le tableau III.2:

Tableau III.2 : Les bandes d'absorption de la FLB et la FL traitée par NaOH.

Liaison correspondante	Bande (cm ⁻¹)	Type de Luffa
Lien β-Glucosidique	899	FLB
C-OH Alcool primaire dans la cellulose	1068	FLB
C-O-C Pont antisymétrique dans la cellulose et hémicellulose	1160 1161	FLB, FL traitée par NaOH
=C-O- Contrainte asymétrique axiale dans les groupements d'éther, d'ester et phénol	1248	FLB
C-H de CH ₂	1319 1317	FLB, FL traitée par NaOH
C-H de CH ₃	1383 1374 1456	FLB, FL traitée par NaOH
C-H Bande aromatique (lignine)	1507 1504	FLB, FL traitée par NaOH
H-O-H Eau	1647 1642	FLB
C=O Acétyle ou acide carboxylique	1734	FLB
O-H Lien de cellulose	2924 3397 3426	FLB, FL traitée par NaOH
Anhydroglucose	1112	FL traitée par NaOH

Selon les résultats trouvés dans les travaux précédents des types de la *Luffa*, on confirme l'existence des fonctions comprenant les cycles aromatiques liées à la lignine (1456 et 1057 cm^{-1}), en plus des liaisons C-O-R-C à 1164 cm^{-1} liées au pont antisymétrique dans la cellulose et l'hémicellulose. La liaison qui caractérise la molécule d'eau à l'état absorbé a été détectée à 1635 cm^{-1} .

La bande dans le spectre près de 1730 cm^{-1} est assignée principalement à la vibration d'élongation de la liaison C=O des groupes carbonyles et d'acétyle dans le composant de xylème de l'hémicellulose et également des groupes chimiques de lignine étudiés par Kataoka et Kondo (1998) [37]. La bande dans la gamme entre 1064 et 1068 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-OH du l'alcool primaire dans la cellulose.

Les autres bandes sont également bien connues et spécifiques à la cellulose. On peut citer comme exemple la grande bande à 3300-3500 cm^{-1} liés au groupement O-H ou la bande de C-H à 2900 cm^{-1} . Les bandes entre 800 et 1500 cm^{-1} sont aussi spécifique à la cellulose.

III.1.5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage MEB

Les images MEB obtenues de nos matériaux sont présentées dans la figure III.4 :

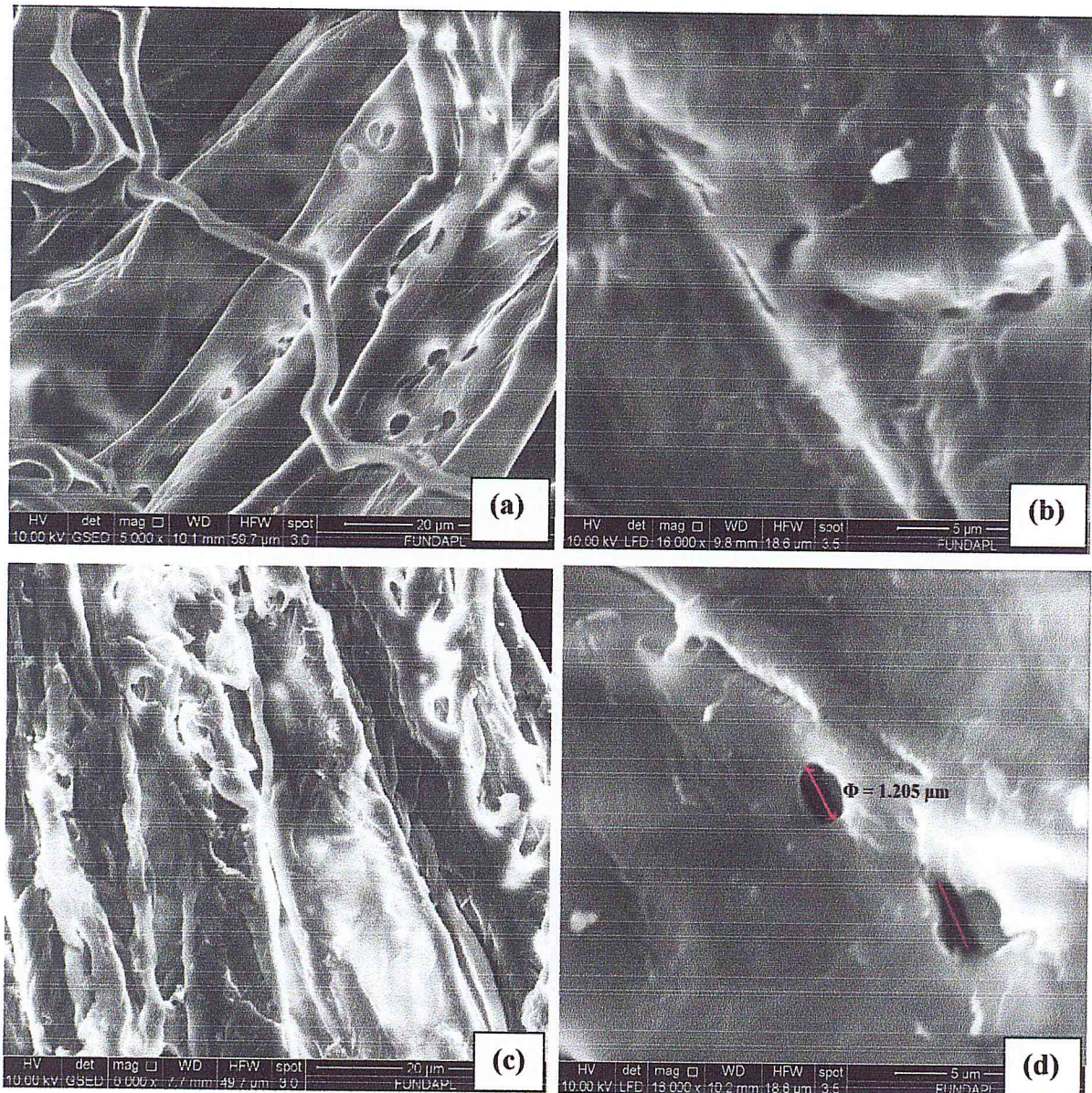


Figure III.4 : Microphotographies MEB de la FLB (a) et (b) et FL traitée par NaOH (c) et (d)

La figure III.4 [a et b, c et d], montre la morphologie de la fibre brute et traitée par NaOH obtenues en utilisant l'analyse de MEB. Le but étant de vérifier la présence des pores dans la structure de la fibre.

On peut voir d'après la figure III.4 (a) que la FLB montre un aspect homogène, avec une couche riche de lignine externe autour des fibres comme il été déjà démontré par des travaux antérieurs [38]. L'éponge est de nature fibreuse et la structure est irrégulière laissant apparaitre certaines fissures et des trous microscopiques qui indiquent la présence de structure poreuse avec un diamètre correspondant à des ouvertures du type macroporeux.

La figure III.4 (d) montre la surface de la fibre traitée par NaOH. Il y avait beaucoup d'éraflures et des petits trous sur la surface traitée dues à l'élimination des hémicelluloses et de la lignine. À un grossissement plus important on peut voir par conséquent une augmentation remarquable de diamètre des pores correspond à la fibre traitée par NaOH comme le montre la figure III.4 (d). Le tableau III.3 présente les ouvertures (estimées) des pores pour les deux échantillons.

Tableau III.3 : Diamètres des pores présents sur la surface des fibres de la *Luffa cylindrica*.

Echantillons	FLB	FL traitée par NaOH
Diamètre Φ (μm)	0,563	1,205

Il apparait que le traitement alcalin attaque la structure, NaOH a une affinité envers la lignine. Le lavage élimine les produits de dégradation et laisse une porosité plus importante.

III.2. Résultats d'adsorption de l'Oxytétracycline sur les fibres de *Luffa cylindrica*

III.2.1. Courbe d'étalonnage

Les résultats UV-vis correspondant à la courbe d'étalonnage de l'OTC sont schématisés par la (figure III.5).

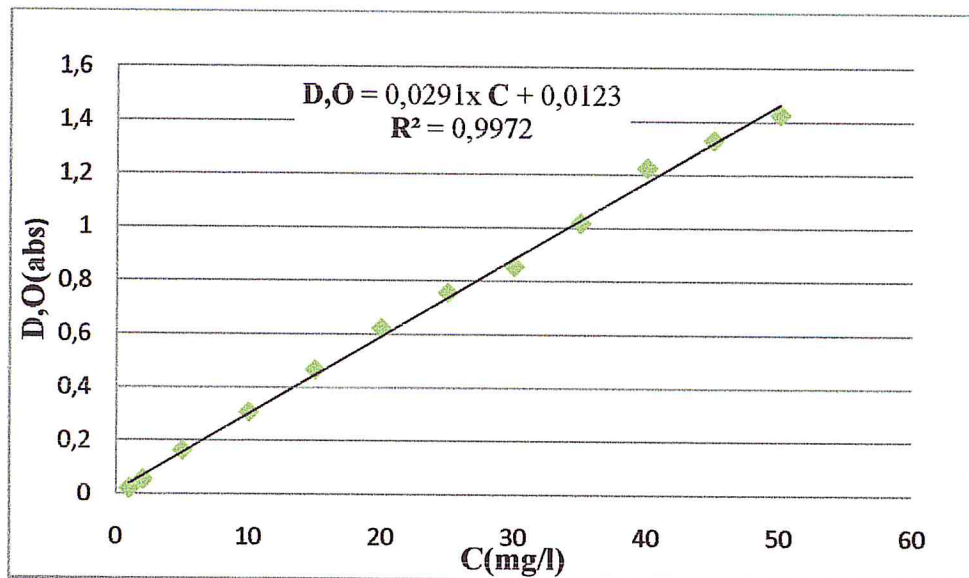


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage UV-vis pour le dosage de l'OTC.

III.2.2. Influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption

La quantité de l'Oxytétracycline adsorbée par le support végétal adsorbant dépend de plusieurs paramètres, comme le temps de contact, l'effet de la granulométrie, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du soluté et le pH du milieu.

III.2.2.1. Effet du temps de contact

III.2.2.1.a. Détermination du temps d'équilibre

Le but est de déterminer le temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint en traçant l'évolution de la quantité adsorbée pour des temps de contact qui varient entre 5 et 300 min. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure III.6 :

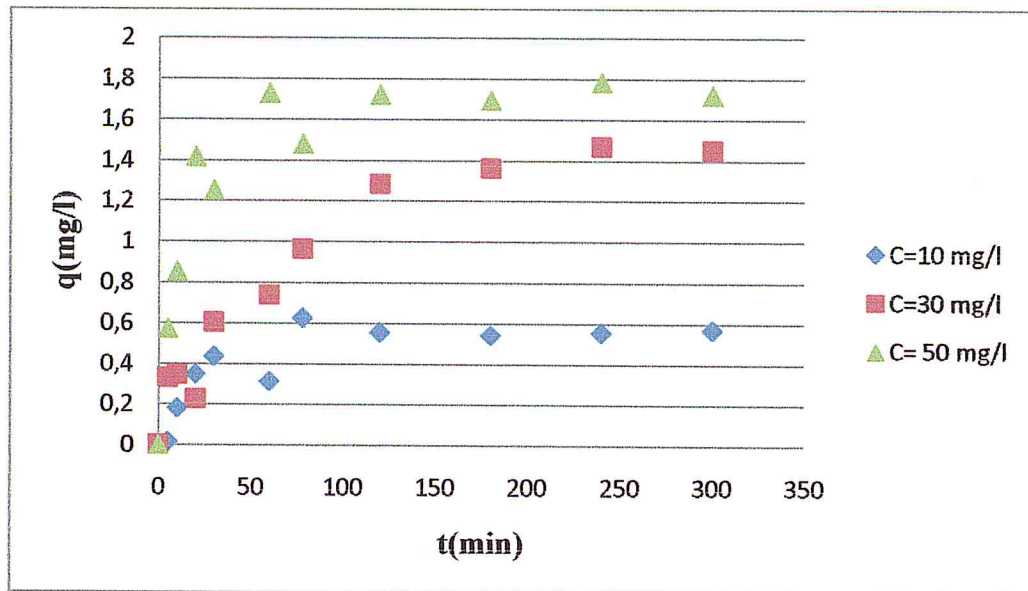


Figure III.6 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps, $V= 50$ ml, $T=24$ °C, granulométrie $=200$ μm , $m= 0.5$ g, vitesse d'agitation $=500$ tr/min.

La figure III.6 qui représente la quantité adsorbée de l'OTC en fonction du temps de contact, montre une allure caractérisée par une forte augmentation d'adsorption d'OTC par la *Luffa* pendant les premières minutes de contact entre adsorbant-adsorbé jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier est d'environ 120 minutes.

De façon générale, l'allure de ces courbes permet de mettre en évidence deux zones :

- ✓ La première zone de [0 à 120 min] caractérisée par une augmentation d'adsorption de l'adsorbé dès les premières minutes de contact adsorbé/fibre de *Luffa*. La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au-delà d'un certain temps. À la fin de cette zone l'équilibre est atteint aux alentours de 120 min, ce temps est jugé suffisant pour atteindre l'équilibre pour l'étude des facteurs influençant l'adsorption de l'OTC sur la *Luffa cylindrica*.
- ✓ La deuxième zone [120 à 300 min] se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption est maximale (suite à la saturation de la couche).

Il est remarquable aussi que la quantité d'OTC adsorbée augmente avec sa concentration initiale. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour les trois concentrations considérées sont répertoriées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Quantités adsorbées à l'équilibre.

C₀ (mg/l)	10	30	50
q_e (mg/g)	0.556	1.285	1.722

III.2.2.1.b. Détermination de l'ordre de la cinétique

L'ordre de la cinétique a été déterminé par l'application de deux modèles qui sont :

- Modèle cinétique de pseudo premier ordre (modèle Langergren)

L'équation de Langergren a été appliquée à notre processus d'adsorption de l'Oxytétracycline. Cette équation s'écrit comme suit [39] :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

Avec

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}),

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g),

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'application de modèle aboutit au graphe suivant :

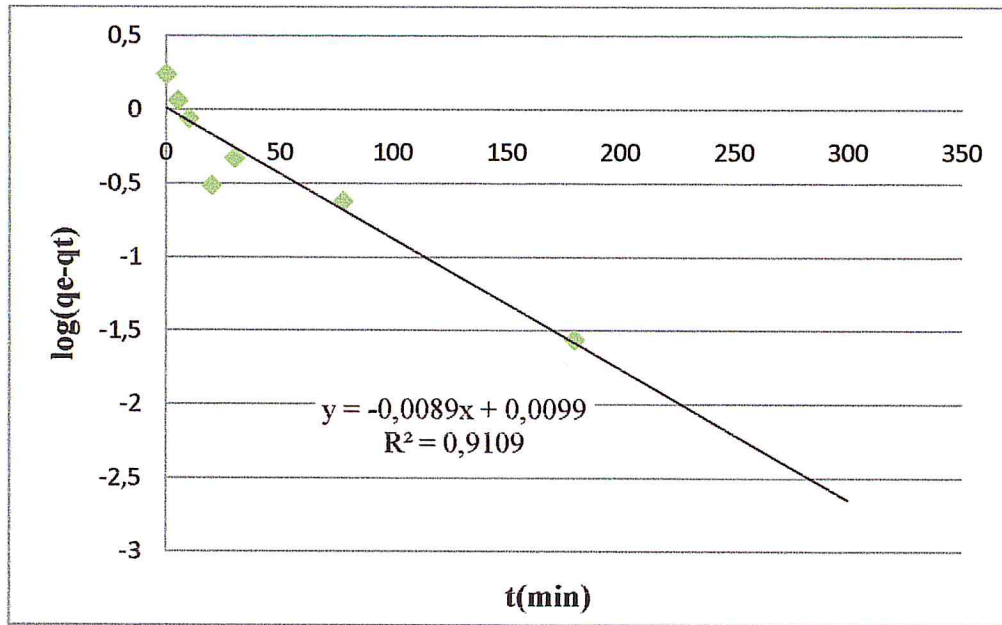


Figure III.7 : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à l'adsorption d'Oxytétracycline par la Luffa.

Nous remarquons que les courbes présentent une linéarité avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9109$.

- Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre

Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est représenté par l'équation ci-dessous [40] :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} - \frac{t}{qe} \quad (10)$$

k_2 : constante de vitesse (g/mg.min)

L'application du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre est présentée par le graphe suivant :

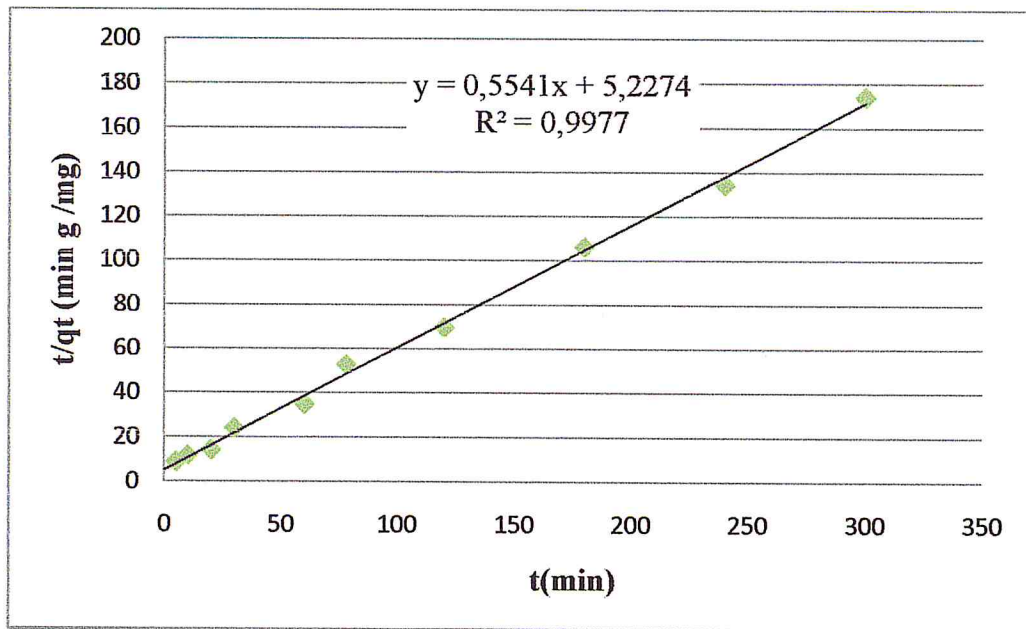


Figure III.8 : Application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre à l’adsorption d’Oxytétracycline par la Luffa.

Les résultats de l’application des deux modèles cinétiques sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques de l’adsorption d’Oxytétracycline Sur la Luffa.

C_0 (mg/l)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
50 mg/l	0.0099	0.0204	0.91	1.8047	0.058	0.99

III.2.2.2. Effet de la granulométrie

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la *Luffa* de taille 200 et 400 μm . La figure III.9 montre l'influence de l'effet de la taille des particules au cours du temps de contact.

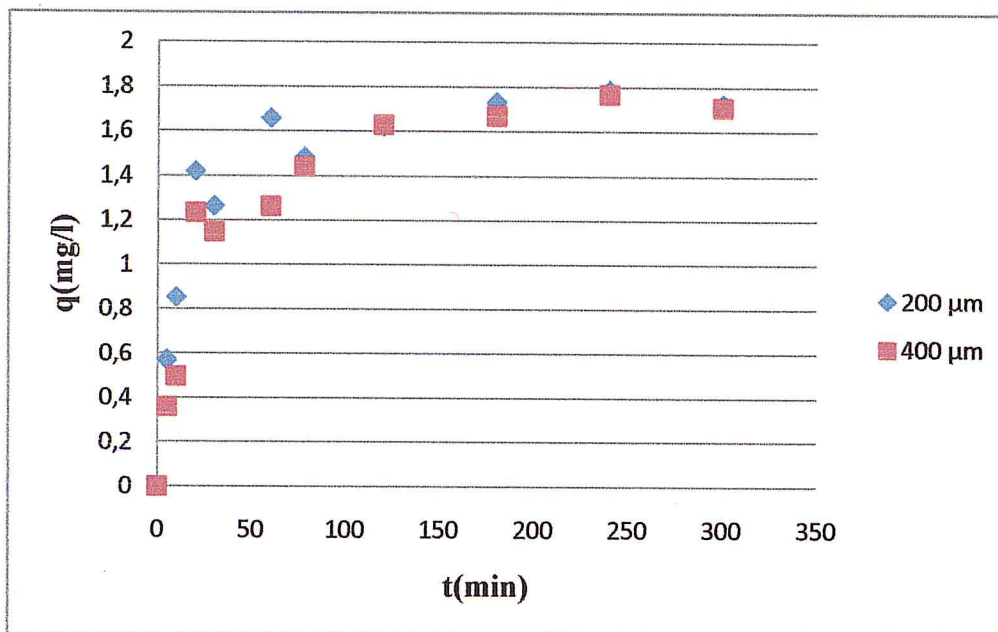


Figure III.9 : L'effet de la variation de la taille des particules de la Luffa au cours du temps, $V= 50 \text{ ml}$, $T=24 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$, $C_0= 50 \text{ mg/l}$, vitesse d'agitation= 500 tr/min.

D'après la figure III.9 nous remarquons que les particules de la Luffa dont la taille est 200 μm adsorbent plus rapidement l'OTC que les particules de taille 400 μm , ceci provient du fait que la surface spécifique offerte au phénomène d'adsorption est inversement proportionnelle à la taille de la particule.

III.2.2.3. Effet de la masse de l'adsorbant

Dans le but d'optimiser la quantité de *Luffa* utilisée pour aboutir à une adsorption maximale d'OTC, nous avons varié les masses de *Luffa* afin d'étudier son effet sur l'adsorption d'OTC dans la solution. Les résultats obtenus sont représentés sur figure III.10 :

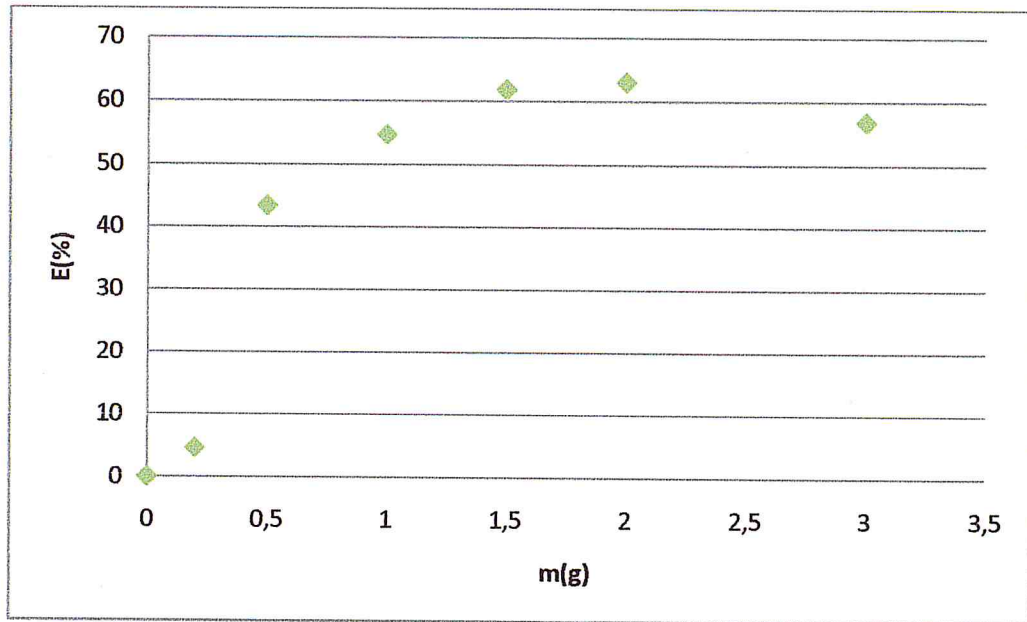


Figure III.10 : Effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'adsorption d'Oxytétracycline.

D'après la figure III.10 nous remarquons que la quantité d'Oxytétracycline éliminée de la solution augmente avec l'augmentation de la masse du *Luffa* ceci peut être expliqué par le fait que plus la masse augmente, plus la surface de contact offerte à l'adsorption de l'OTC devient importante, jusqu'à une masse de 2 g elle devient constante. Au-delà de cette masse, aucune amélioration n'est observée concernant le taux d'adsorption de l'Oxytétracycline.

III.2.2.4. Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline

III.2.2.4.a. Détermination de type d'isotherme d'adsorption

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en OTC sur l'adsorption par la *Luffa*, nous avons varié les concentrations initiales de 1 à 100 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.11.

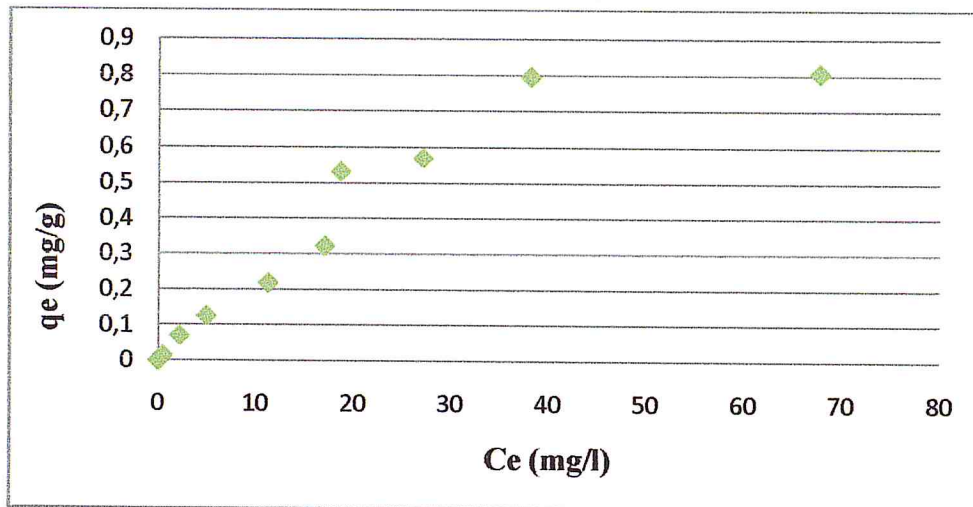


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa

La figure III.11 montre que l'isotherme est de type (I). Nous constatons que, pour les concentrations faibles, la capacité d'adsorption est faible ; ceci est dû au fait que les sites d'adsorption ne sont pas encore saturés. Lorsque la concentration augmente, la capacité augmente jusqu'à l'obtention d'un plateau qui exprime que tous les sites sont saturés.

III.2.2.4.b. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'étudier l'isotherme d'adsorption, deux modèles ont été utilisés : Langmuir et Freundlich.

➤ Modèle de Langmuir

Pour vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé la courbe représentée sur la figure III.12, relative à la linéarisation du modèle de Langmuir, exprimée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (11)$$

Avec

q_e : quantité d'adsorbant par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g),

C_e : concentration d'adsorbant à l'équilibre (mg/l),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption (l/mg).

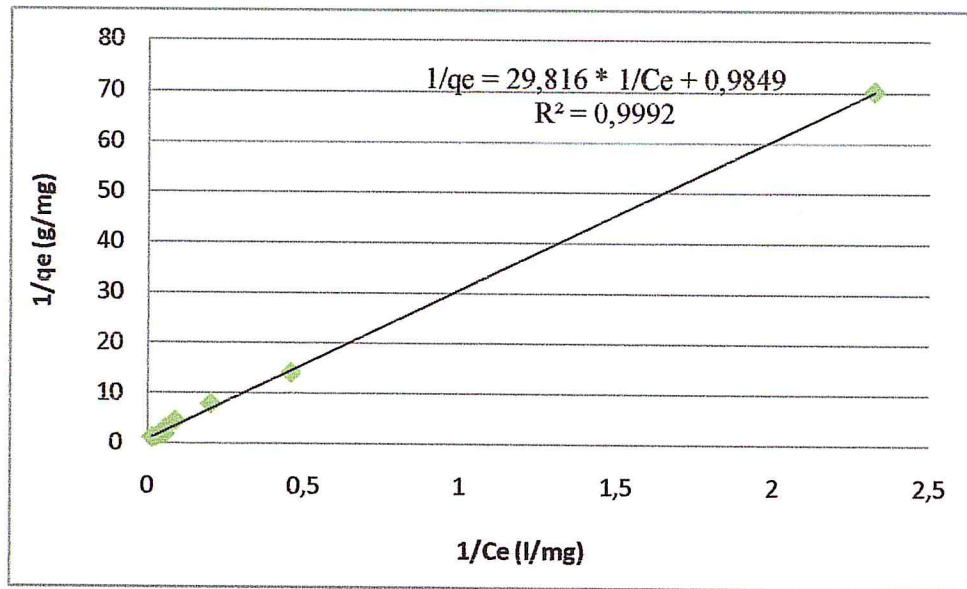


Figure III.12 : Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.

➤ Modèle de Freundlich

La représentation de l'isotherme par ce modèle peut être vérifiée par sa forme linéarisée exprimée par la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln (C_e) \quad (12)$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

C_e : concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/l),

K, n : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur le graphe suivant (Figure III.13).

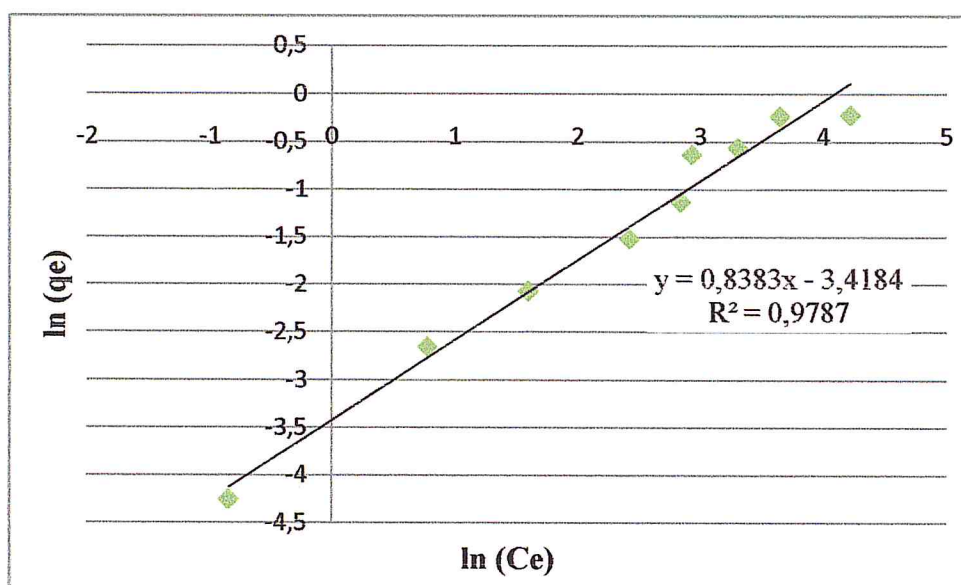


Figure III.13 : Transformée linéaire de Freundlich pour l'adsorption d'Oxytétracycline sur la Luffa.

Le tableau III.6 suivant résume les différents paramètres obtenus pour les deux modèles considérés.

Tableau III.6 : Les différents paramètres obtenus pour les modèles de Langmuir et Freundlich.

Modèle	Caractéristiques	Valeurs
Modèle de Langmuir	q_m (mg/g)	1,0153
	b (l/mg)	$3,405 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,9992
Modèle de Freundlich	K	0,0327
	n	1,1928
	R^2	0,9787

D'après ces résultats nous remarquons que l'isotherme de type Langmuir semble être plus adaptée à la modélisation du phénomène de l'adsorption d'Oxytétracycline par le *Luffa cylindrica*. En effet, le coefficient de corrélation est supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich.

Sur la base des paramètres figurant dans le tableau II.4, les équations (1) et (3) [Chapitre I Etude Bibliographique (I.3)] des modèles étudiés s'écrivent comme suit :

✓ Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Avec

q_e : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption (l/mg).

$$q_e = \frac{1,0153 * C_e}{1 + 3,405 \cdot 10^{-2} * C_e} \quad (13)$$

✓ Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l).

K, n : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

$$q_e = 0,0327 * C_e^{0,8383} \quad (14)$$

Sur la base des deux courbes (Figures II.12, II.13), nous pouvons dire que le modèle de Langmuir est celui qui reflète au mieux les résultats expérimentaux obtenus.

Une autre façon de confirmer cette modélisation est de déterminer R_L . Le facteur de séparation R_L , défini par l'équation (15) utilisant b du modèle de Langmuir peut être utilisé pour prédire l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat [41].

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (15)$$

Avec

b : la constante de Langmuir (l/mg),

C_0 : la concentration initiale d'adsorbat (mg/l),

Le tableau III.7 donne les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir suivant les valeurs du facteur de séparation R_L .

Tableau III.7 : Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir [41].

Facteur de séparation (R_L)	Caractéristiques de l'isotherme d'adsorption de Langmuir
$R_L > 1$	Non favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Dans notre travail (tableau III.8), la valeur de R_L indique une adsorption favorable

Tableau III.8 : Valeur du facteur de séparation R_L .

Concentration initiale (mg/l)	Facteur de séparation (R_L)
1	0,967071225
5	0,854518265
10	0,745990302
20	0,594883998
30	0,494682167
40	0,423370025
50	0,370027752
70	0,295551943
100	0,227014756

D'après le tableau les valeurs de R_L sont comprises entre 0,22 et 0,96, donc l'isotherme de Langmuir est applicable pour l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Luffa cylindrica*.

III.2.2.5. Effet du pH initial

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 10. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction de pH est présentée par la figure ci-dessus :

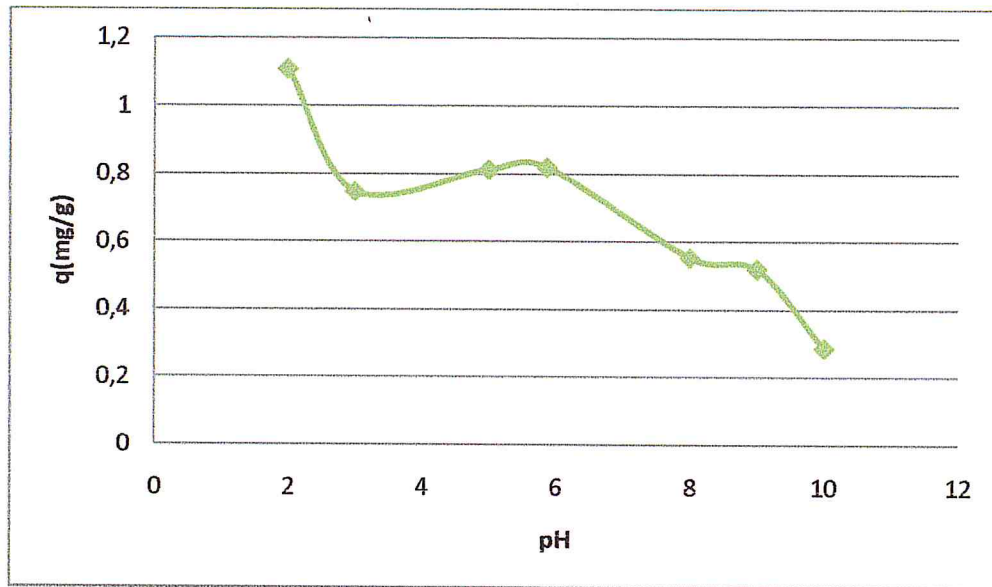


Figure III.14 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH.

D'après la figure III.14 nous remarquons que la capacité d'adsorption diminue avec un accroissement du pH initial de la solution d'Oxytétracycline, ces résultats ont montrés que la quantité maximale d'OTC adsorbée se produit à $\text{pH}= 2$ avec $1,10 \text{ mg/g}$ la capacité d'adsorption diminue lorsque le pH de la solution passe 2 à 3, avec une quantité adsorbée égale à $0,74 \text{ mg/g}$. Au-delà de cette valeur de pH la capacité d'adsorption diminue toujours, jusqu'à sa faible valeur à $\text{pH}= 10$ avec $0,28 \text{ mg/g}$. Ce comportement s'explique par le fait qu'à $\text{pH}= 2$, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive. De plus, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH. En effet plus le pH augmente plus la solution est concentré en ions HO^- (les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions HO^- de la solution), donc la surface a une charge négative qui s'exerce un phénomène de répulsion ayant pour conséquence une diminution de la capacité d'adsorption.

Donc, d'après la Figure III.14, et les propriétés d'Oxytétracycline, nous pouvons déduire que l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa est favorisée dans un milieu acide.

*Conclusion générale et
perspectives*

Notre étude s'est focalisée sur un procédé d'adsorption utilisant un matériau algérien de nature végétale qu'est la *Luffa Cylindrica* que nous avons traitée par NaOH pour améliorer sa capacité d'adsorption.

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage permet de voir la morphologie de la surface de la Luffa brute et modifiée ainsi que l'effet de la modification sur la taille des macropores.

Les spectres analyse FTIR montrent les différents groupes fonctionnels du matériau végétal à consistance cellulosique tout en observant une déformation ou disparition de certaines fonctions en relation avec les différents traitements effectués sur la fibre.

Après une caractérisation physico-chimique de cette fibre végétale, nous nous sommes intéressés aux contacts solide-solutions chargées en Oxytétracycline. Les essais d'adsorption du produit pharmaceutique, en mode statique, nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant, notamment, l'état de la fibre, le temps de contact, la concentration initiale en Oxytétracycline, la masse d'adsorbant et le pH. Les résultats obtenus nous permettent de formuler les conclusions suivantes :

- ✓ Le processus d'adsorption est un phénomène rapide, l'équilibre étant atteint à 120 mn.
- ✓ La cinétique obtenue est de second ordre,
- ✓ Le taux d'adsorption maximal correspond à une masse d'adsorbant de 2 g et il peut atteindre 70 %,
- ✓ La fixation de l'Oxytétracycline croît avec l'accroissement de la concentration initiale,
- ✓ La modélisation thermodynamique du phénomène d'adsorption de l'Oxytétracycline sur la Luffa a montré que les équations de Langmuir ou de Freundlich peuvent simuler les différents résultats obtenus,
- ✓ La quantité adsorbée d'Oxytétracycline sur la Luffa est meilleure dans un milieu acide (pH initial de la solution d'Oxytétracycline $\ll 7$).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire confirment l'intérêt technique et peut être économique du procédé d'adsorption de produits pharmaceutiques sur les fibres végétales.

Enfin, nous suggérons pour la suite de ce travail, d'étudier :

- ✓ L'effet de certains paramètres pouvant influencer sur le phénomène d'adsorption tels que : la granulométrie (Etudier plusieurs types de la taille des particules de la Luffa), la température, la vitesse d'agitation...
- ✓ Amélioration du rendement d'adsorption de l'Oxytétracycline en faisant varier certains paramètres telle que la température.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] Fibre cellulosique. <http://www.celodev.fr/fr/lexique.html>
- [2] F. Hoarau, "Caractérisation structural et morphologique de la Luffa Cylindrica", D.E.A de chimie moléculaire, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1996.
- [3] G. Henini. "Contribution à la caractérisation structurale et morphologique de la Luffa Cylindrica", Mémoire de Magistère, CU Médéa, 2000.
- [4] T.L. Ellington, T.C. Wehner, "Postharvest treatments for producing sponges from immature fruits of luffa gourds", *Cucurbit Genet Coop*, 85-86, 1996.
- [5] A. Altınışık, E. Gür, Y. Seki, "A natural sorbent, Luffa cylindrica for the removal of a model basic dye", *J. of Hazardous Mat.*, **179** (1-3), 658-664, 2010.
- [6] A. Zampieri, G.T.P. Mabande, T. Selvam, W. Schwieger, A. Rudolph, R. Hermann, H. Sieber, P. Greil, "Biotemplating of Luffa cylindrica sponges to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors", *Mat. Sci. Engi. C*, **26** (1), 130-135, 2006.
- [7] R. Zong, M.I Cantwell, L.L. Morris, "Postharvest handling of Asian specialty vegetables under study", *Calif Agric*, **47**, 27-29, 1993.
- [8] M. Cantwell, "Properties and recommended conditions for storage of fresh fruits and vegetables", 1997, [En ligne], Disponible sur : <http://postharvest.ucdavis.edu/produce/storage>.
- [9] S. Hanini, M.N. Bouaziz, M. Renaud, G. Mortha, A. Marechal, G. Henini, "9th Congrès de la société française de génie des procédés", Récents progrès en génie des procédés, St Nazaire, France, 15.
- [10] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, "Luffa as a cellulose source", *BioResources*, **5**(2), 727-740, 2010.
- [11] J.P. Rincon, "Des maisons en Luffa et en plastique", 2008.
- [12] S. Lee, J.G. Yoo, "Method for preparing transformed luffa Cylindrica Roem", *World Intellectual property organization*, 2006.
- [13] J.P. Chen, SC. Yu, B.R. Hsu, S.H. Fu, H.S. Liu, "Loofa.Sponge as a scaffold for the culture of human hepatocyte cell line", *Biotechnol Prog*, **19**, 522-527, 2003.
- [14] B.S. Hamid, "Bioconversion éco-compatible de triterpénoïdes par des bactéries immobilisées sur Luffa cylindrica", Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011.
- [15] M. Sakthivel, S. Vijayakumar, S. Ramesh, "Production and Characterization of Luffa/Coir Reinforced Polypropylene Composite", *Proc. Mat. Sci.*, **V.5** (0), 739 – 745, 2014.

- [16] L. Ghali, S. Msahli, M. Zidi, F. Sakli, "Effects of Fiber Weight Ratio, Structure and Fiber Modification onto Flexural Properties of Luffa-Polyester Composites", *Adv.Mat. Phy. Chem.*, V 1 N° 3, 78 - 85, 2011.
- [17] Y. Laidani, S. Hanini, G. Henini, "Study Contribution of the Phenol Adsorption Dynamics of the System Fiber Luffa Cylindrical", *Energy Procedia*, **18 (0)**, 384-394, 2012.
- [18] Y. Laidani, S. Hanini, G. Henini, "Valorisation de la Luffa Cylindrica pour les traitements des eaux chargées en cuivre. Etude de la possibilité de sa régénération par desorption chimique", Vème Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, Tunisie, Tunisie, 1 – 8, 2010.
- [19] Mr NDONG EKOREZOCK Joël Simon Cédric Evrard, "Contrôle de qualité de l'oxytétracycline injectable à usage vétérinaire disponible au Mali", Thèse de doctorat, Bamako, 2006.
- [20] "Oxytétracycline", *British National Formulary*, [En ligne], Disponible sur : <http://bnf.org/bnf/index.htm>.
- [21] R. Delépée, "Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'Oxytétracycline, L'acide Oxolinique et la Fluméquine, Antibiotiques utilisés en thérapeutique Piscicole", Thèse de doctorat, Nantes, 2003.
- [22] I. Chopra, P. Hawkey, M. Hinton, "Tetracyclines, molecular and clinical aspects", *Antimicrob. Chemoth.*, **29**, 245-277, 1992.
- [23] I. Chopra, M. Roberts, "Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, epidemiology of bacterial resistance", *Microbio. Mol. Biol.*, **65**, 232-260, 2001.
- [24] D. Schnappinger, W. Hillen, "Tetracyclines : antibiotic action, uptake, and resistance mechanisms", *Archives of Microbiology*, **165**, 359-369, 1996.
- [25] J. Qiting, Z. Xiheng. "Combination process of anaerobic digestion and ozonation technology for treating wastewater for antibiotics production", *Water Treat*, **3**, 285-291, 1988.
- [26] J.L. Campos, J.M. Garrido, R. Méndez, J.M. Lema, "Effect of Two Broad - Spectrum Antibiotics on Activity and Stability of Continuous Nitrifying System", ABAB, [Enligne], **95**, 01-10, 2001.
- [27] N.J. KROU, "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques", Thèse de doctorat, Toulouse, 2010.
- [28] C.E. Chitour, "Physico-chimie des surfaces", OPU, Alger, V 2, 1992.
- [29] C.E. Chitour, "Chimie des surface, introduction à la catalyse", Ed OPU, Alger, 1981.
- [30] J. Fripiat, "Chimie physique des phénomènes de surface, Application aux oxydes et aux silicates", Ed Masson, Paris, 1971.

- [31] M. BENNAJAH. « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation / électroflotation en réacteur airlift », Thèse de doctorat, Toulouse, 2007.
- [32] F. AL MARDINI, “Etude de l’adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles”, Master en Chimie et Microbiologie de l’Eau, Alger, 2008.
- [33] E. Koller. “Génie Chimique”, Dunod, Paris, 2001.
- [34] L. GHALI, S. MSAHLI, M. ZIDI , F. SAKLI . « Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties », *Materials Letters*, **63**, 61-63, 2009.
- [35] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, “Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes”, Cours et exercices corrigés: Dunod, 462, 2004.
- [36] le chauffage ou bois. www.dixneuf.com.
- [37] Y. Kataoka, T. Kondo, “FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystallin structure during wood cell wall formation”, *Macromolecules*, 760-764, 1998.
- [38] O. Innocent, E. Oboh, O.K.A. Thomas, “Application of Luffa Cylindrica in Natural forme as Biosorbent to Removal Divalent Metals from Aqueous Solutions Kinetic and Equilibrium Study”, *Waste Water-Treatment and Reutilization. InTech*, 196 – 212, 2011.
- [39] Y.S. Ho. “Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions », *Scientometrics*”, 171–177, 2004.
- [40] Y.S. Ho, G. McKay, “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat”, *Water Res.*, 735–742, 2000.
- [41] O. Abdelwahab, “Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye”, Alexandria, Egypt, 57–367, 2008.

Annexes

Effet de contact sur l'adsorption d'Oxytétracycline sur la *Luffa Cylindrica* ($C_0=10$ mg/l, $C_0=30$ mg/l et $C_0= 50$ mg/l, $m = 0,5$ g, $V = 50$ ml, $pH=7$, vitesse d'agitation = 500 tr/min, $T=24^\circ\text{C}$, Granulométrie =200 μm).

	10 (mg/l)	30 (mg/l)	50 (mg/l)
t (min)	q (mg/g)	q (mg/g)	q mg/g)
0	0	0	0
5	0,0148516	0,329358	0,5719226
10	0,17929	0,346487	0,8528382
20	0,3471542	0,226584	1,4180952
30	0,436225	0,603422	1,2536568
60	0,3128962	0,740454	1,729843
78	0,624644	0,963131	1,4831854
120	0,556128	1,2851562	1,7229914
180	0,5424248	1,3639496	1,695585
240	0,556128	1,4701494	1,7846558
300	0,5698312	1,4530204	1,7229914

Evolution temporelle de la quantité adsorbée pour une cinétique de pseudo premier ordre ($C_0=50$ mg/l)

	Log (qe – qt)
t (min)	$C_0 = 50$ (mg/l)
0	0,23628311
5	0,06110128
10	-0,06040428
20	-0,51584799
30	-0,32851743
60	-
78	-0,62013995
120	-
180	-1,56214801
240	-
300	-

Evolution temporelle de la quantité adsorbée pour une cinétique de pseudo second ordre ($C_0=50$ mg/l).

	t/qt (min.g /mg)
t (min)	$C_0 = 50$ (mg/l)
0	-
5	8,742441722
10	11,72555357
20	14,1034255
30	23,92999424
60	34,68522866
78	52,58951443
120	69,64631396
180	106,1580516
240	134,4797131
300	174,1157849

Evolution du taux d'élimination et de la quantité adsorbée en fonction de la masse de *Luffa Cylindrica* ($C_0=50$ mg/l)

m (g)	C_e (mg/l)	q (mg/g)	E (%)
0	0	0	0
0,2	47,706574	0,5733565	4,586852
0,5	28,316546	2,1683454	43,366908
1	22,629718	1,3685141	54,740564
1,5	19,101144	1,02996187	61,797712
2	18,518758	0,78703105	62,962484
3	21,56772	0,47387133	56,86456

Modèle de Langmuir

Modèle de Langmuir		
C_0 (mg/l)	$1/C_e$ (l/mg)	$1/q_e$ (g/mg)
0	–	0
1	2,32269693	70,2412436
5	0,45920176	14,1727976
10	0,20191455	7,92485651
20	0,08884102	4,57459785
30	0,05854828	3,09595654
40	0,05350441	1,87705725
50	0,03683001	1,75068296
70	0,02616629	1,25853871
100	0,01475323	1,24153282

Modèle de Freundlich

Modèle de Freundlich		
C_0 (mg/l)	$\ln(C_e)$ (mg/l)	$\ln(q_e)$ (mg/g)
0	–	–
1	-0,84272898	-4,25193565
5	0,7782656	-2,65132446
10	1,59991067	-2,07000421
20	2,42090683	-1,52051879
30	2,83790362	-1,13009692
40	2,92799119	-0,62970526
50	3,30144238	-0,56000598
70	3,64328327	-0,2299513
100	4,21629316	-0,21634676

Effet du pH initial

pH (initial)	pH (final)	C _e (mg/l)	q (mg/g)
2	6.4	5,672008	1,1081998
3	7.56	20,060368	0,7484908
5	7.45	17,45676	0,813581
5.87	7.54	17,182696	0,8204326
8	7.56	27,836934	0,55407665
9	7.48	29,172996	0,5206751
10	7.39	38,491172	0,2877207