



Université Abou bekr Belkaid -lemcen

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et Sciences de la Terre et de l'Univers

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de master en sciences biologiques

Option : Physiologie cellulaire et physiopathologie

Thème :

**Etude cinétique et thermodynamique de  
l'élimination des déchets pharmaceutiques par la  
biosorption**

Présentée par :

**BENMANSOUR Hanane**

**YAHIA MAMOUNE Samia**

Soutenue publiquement le : 27/06/2023 devant le jury composé de :

DR MALTI Nassima	Présidente	Maitre de conférences	Université de Tlemcen
DR BELYAGOUBI Larbi	Examineur	Maitre de conférences	Université de Tlemcen
Dr DIDI Amel	Encadrant	Maitre de conférences	Université de Tlemcen

Année Universitaire : 2022/2023

# **DÉDICACES**

Je dédie du profond de mon cœur ce mémoire a :

Mon cher frère qui nous a quitté récemment, ta mort inattendue et rapide laisse un grand vide parmi tous ceux qui t'ont aimé, tu laisses un grand vide dans ma vie, mais sache qu'il y aura toujours une place pour toi dans mon cœur. Même si tu ne sembles pas être avec moi, que je ne peux pas te toucher, te voir ni t'entendre, je sais que tu veilleras toujours sur moi.

Mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études

A ma mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices

A mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé

A ma binôme sœur je souhaite que l'amitié que nous a réuni persiste pour toujours et que nous arrivons à réaliser nos rêves...

A mes frères et sœurs, et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

A ma famille, à mes cousines à mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

A tous mes amis et qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

A tous ceux que j'aime.

## REMERCIEMENT

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je tiens à remercier ma chère Encadrante **Mme DIDI Amel** pour l'aide qu'elle a fournie et les connaissances qu'elle a su me transmettre. Je la remercie également pour sa disponibilité et la qualité de ses conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je tiens a remercié aussi notre ingénieur de laboratoire LTSP Melle **BENAOUDA Wafaa** pour son aide, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils pour avoir assuré la partie pratique de celle-ci.

Je remercie madame la doyenne **Mme MOKHTARI SOULIMANE Nassima** qui m'a fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires.

J'exprime toute ma reconnaissance à **Mme MALTI Nassima** pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de notre mémoire. Que **Mr BELYAGOUBI Larbi** trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir bien voulu juger notre travail.

## Résumé

Bien que les produits pharmaceutiques jouent un rôle majeur dans nos vie et bien être mais leurs contaminations de notre environnement devient un vrai problème de santé publique. Parmi plusieurs techniques de purification connues, la biosorption est l'une des technique les plus économique et la plus respectueuse de l'environnement. Ce qui nous a mené entre autre à choisir à valoriser un résidu de l'industrie agro-alimentaire comme biosorbant.

Dans notre étude, nous nous somme intéresser à éliminer par biosorption le paracétamol d'une solution aqueuse par l'écorce d'orange. Pour cela, on a étudié l'effet de quelques paramètres opératoires sur l'efficacité d'adsorption (temps de contact, pH de solution, température). Ensuite on sait intéresser a étudier quelques modèles cinétiques et les paramètres thermodynamique pour essayer de comprendre le mécanisme qui a régit du processus de biosorption. Les résultats ont montres que la cinétique était rapide et bien ajustée avec le pseudo-second ordre, et la capacité d'adsorption maximale était de 9,94 mg/g. Après l'étude thermodynamique, on a constaté que le processus était favorable et spontané ( $\Delta G^0 < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H > 0$ ) et de nature physico-chimique. Les résultats obtenus l'utilisation ce nouveau matériau vert comme biosorbant obtenu à partir de la plante *Citrus sinensis* s'est avérée être une alternative efficace, économique et respectueuse de l'environnement pour la purification des eaux contaminées par le paracétamol.

**Mots clés** : biosorption, déchets pharmaceutiques, écorce d'orange, thermodynamique.

## Abstract

Although pharmaceutical products play a major role in our lives and well-being, their contamination of our environment becomes a real public health problem. Among several known purification techniques, biosorption is one of the most economical and environmentally friendly technique. This led us, among other things, to choose to use a residue from the food industry as a biosorbent.

In our study, we are interested in eliminating by biosorption paracetamol from an aqueous solution by orange peel. For this, we studied the effect of some operating parameters on the adsorption efficiency (contact time, solution pH, temperature). Then we know interest in studying some kinetic models and thermodynamic parameters to try to understand the mechanism that governed the biosorption process. The results showed that the kinetics were fast and well-adjusted with the pseudo-second order, and the maximum adsorption capacity was 9.94 mg/g. After the thermodynamic study, it was found that the process was favorable and spontaneous ( $\Delta G^0 < 0$ ) and endothermic ( $\Delta H > 0$ ) and of physico-chemical nature. The results obtained using this new green material as a biosorbent obtained from *Citrus sinensis* plant has proven to be an effective, economical and environmentally friendly alternative for the purification of water contaminated with paracetamol.

**Keywords:** biosorption, pharmaceutical wastes, orange peel, thermodynamics.

## الملخص

على الرغم من أن المنتجات الصيدلانية تلعب دوراً رئيسياً في حياتنا ورفاهيتنا، فإن تلوث بيئتنا يصبح مشكلة حقيقية للصحة العامة. من بين العديد من تقنيات التنقية المعروفة، يعد الامتصاص الحيوي أحد أكثر التقنيات الاقتصادية والصديقة للبيئة. قادنا هذا، من بين أمور أخرى، إلى اختيار استخدام بقايا من صناعة الأغذية كمادة ماصة بيولوجية.

في دراستنا، نحن مهتمون بإزالة الباراسيتامول عن طريق الامتصاص الحيوي من محلول مائي عن طريق قشر البرتقال. لهذا قمنا بدراسة تأثير بعض معاملات التشغيل على كفاءة الامتزاز (وقت التلامس، ودرجة حموضة المحلول، ودرجة الحرارة). ثم نعرف الاهتمام بدراسة بعض النماذج الحركية والمعلمات الديناميكية الحرارية لمحاولة فهم الآلية التي تحكم عملية الامتصاص الحيوي. أظهرت النتائج أن الخواص الحركية كانت سريعة ومضبوطة جيداً بترتيب الثواني الزائفة، وأن سعة الامتصاص القصوى كانت 9.94 مجم / جم. بعد الدراسة الديناميكية الحرارية، وجد أن العملية كانت مواتية وعفوية ( $\Delta G_0 < 0$ ) وممتصة للحرارة ( $\Delta H > 0$ ) وذات طبيعة فيزيائية كيميائية. أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام هذه المادة الخضراء الجديدة كمادة ماصة حيوية تم الحصول عليها من نبات الحمضيات الصينية أنها بديل فعال واقتصادي وصديق للبيئة لتنقية المياه الملوثة بالباراسيتامول.

**الكلمات المفتاحية :** الامتصاص الحيوي، المخلفات الصيدلانية، قشر البرتقال، الديناميكا الحرارية.

## Liste des abréviations

$\Delta G^\circ$  : Enthalpie libre standard ou énergie libre de Gibbs (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$  : Enthalpies standard (kJ/mol)

**PARA** : Paracétamol

**PP** : Produits pharmaceutique

**EO** : Ecorce d'orange

**FDA** : Food and Drug Administration

**MPO** : Micropolluants organiques

**IPA** : Ingrédient pharmaceutique actif

**CAP** : Composés actifs pharmaceutiques

**PHpzc** : Potentiel de charge nulle

**qe** : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

**qm, Cm** : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

**qt** : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g<sup>-1</sup> d'adsorbant sec)

**R (%)** : Rendement d'élimination

## Liste des figures

Figure 1 : Voies d'introduction des IPA dans l'environnement.(A. Silva ,et al.,2019) .....	13
Figure 2: Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption (Sabrina BELAID ,2017) .....	23
Figure 3: Mécanismes de biosorption (Deschamps et al, 2006) .....	23
Figure 4: différents stades du processus de biosorption (lesage,2023) .....	24
Figure 5: Schéma de l'adsorption physique. ....	26
Figure 6: Adsorption chimique (BENTALEB Asma, 2017).....	26
Figure 7: Structure du fruit Citrus sinensis ( Etebu, et al,2014).....	34
Figure 8: La structure de la cellulose (H. Richards, et al., 2012).....	35
Figure 9: : Etapes de préparation du biosorbant (a) EO sèche, (b) tamiseur, (c) poudre d'EO. ...	38
Figure 10: : Préparation du point de charge nulle sur agitateur multi-poste. ....	39
Figure 11: Spectres IR de l'EO avant (haut) et après (apres) adsorption du paracétamol .....	43
Figure 12: Courbe de point de charge nulle de la caroube .....	45
Figure 13: : Courbe d'étalonnage du paracétamol a différentes concentration.....	46
Figure 14: Rendement d'extraction en fonction du temps. ....	47
Figure 15: Capacité d'extraction (qt) en fonction du temps.....	48
Figure 16: Rendement d'extraction du paracetamol en fonction du pH .....	49
Figure 17: Rendement d'extraction en fonction de la température. ....	52
Figure 18: Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du PARA.....	53
Figure 19: Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du PARA .....	54
Figure 20: Variation de Ln K <sub>c</sub> en fonction de 1/T.....	56



## Liste des tableaux

Table 1 : Les produits pharmaceutiques couramment présents dans le milieu aquatique. (Magureanu. M, <i>et al.</i> , 2015). .....	10
Table 2 : Concentration de composés pharmaceutiquement actifs dans l'eau environnementale. 13	
Table 3: La distinction entre physisorption et chimisorption (B. Rault, 2022).....	27
Table 4: Résultats importants tirés de la littérature sur biosorption du plomb par des plantes. ....	31
Table 5 : Classification botanique D'orange (P.milind et al, 2012).....	32
Table 7: La composition et la structure chimique de PARA.....	38
Table 8: Comparaison des paramètres des deux modèles cinétiques .....	55
Table 9: Evaluation du graphe Ln $k_c$ en fonction de $1/T$ .....	56

## Sommaire

Liste des abréviations .....	7
1. Introduction: .....	7
2. Pollution d'eau : .....	7
3. Les polluants prioritaires dans la purification de l'eau : .....	8
4. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement : .....	8
5. Risques et effets des produits pharmaceutiques sur la vie aquatique et la vie humaine : ...	14
6. Procédés et méthodes de traitements : .....	17
i) Électrochimie : .....	18
ii) Précipitation chimique : .....	18
iii) Filtration sur membrane : .....	18
iv) Échange d'ions : .....	19
v) Coagulation/floculation : .....	19
vi) Oxydation chimique .....	20
vii) Flottation : .....	20
1. Technologie de la biosorption : .....	22
2. Définition : .....	22
3. Mécanismes de biosorption : .....	23
4. Type d'adsorption : .....	25
i) Physisorption : .....	25
ii) Adsorption chimique : .....	26
5. Facteurs influençant la biosorption : .....	27
i) Le pH : .....	27
ii) La température : .....	28
iii) Le temps de contact : .....	28
iv) Vitesse d'agitation : .....	28
v) Dose de biosorbants : .....	28
6. Les biosorbats : .....	28
i) Les différentes classes de biosorbants : .....	29
ii) Technologies et techniques basées sur la biosorption : .....	30

iii)	Travaux antérieurs :	31
1.	Introduction :	32
2.	Orange:	32
3.	Description de la taxonomie :	33
4.	Partie du fruit étudiée :	34
i)	Ecorces d'orange :	34
ii)	Composition chimique et propriétés physiques de l'écorce d'orange :	34
I)	Matériel et méthodes :	37
1.	Produits utilisés :	37
2.	Préparation de biosorbant :	37
3.	Préparation des solutions :	38
4.	Caractérisation physico-chimique :	39
i)	Le point de charge nulle :	39
ii)	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :	40
5.	Dosage de paracétamol par spectrophotométrie ultraviolet-visible :	40
6.	Etude paramétrique :	41
i)	Etude cinétique :	41
ii)	Effet de pH :	42
iii)	Effet de température :	42
II)	Résultats et discussion :	43
1.	Caractérisation physico-chimique du biosorbant:	43
i)	Spectroscopie IRTF :	43
ii)	Point de charge nulle :	44
2.	La courbe d'étalonnage du PARA :	46
3.	Etude paramétrique de l'adsorption du paracétamol par l'EO:	46
i)	Effet de temps :	46
ii)	Effet de pH :	49
iii)	Effet de température :	51
4.	Etude cinétique :	52
i)	Modèle de pseudo premier ordre :	52

ii) Modèle de 2 <sup>ème</sup> pseudo ordre : .....	53
5. Etude des paramètres thermodynamiques: .....	55

# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

Les produits pharmaceutiques (PP), un tournant majeur dans les avancées scientifiques et technologiques mondiales, ont augmenté l'espérance de vie, guéri des millions de personnes de maladies mortelles et amélioré le niveau de vie. Aujourd'hui, il existe plus de 3000 PP actifs qui ont été approuvés pour traiter une variété de maladies et d'affections. En raison de leur importance et leur énorme utilisation, ils apparaissent maintenant comme des polluants environnementaux en expansion rapide. Des contaminants pharmaceutiques ont été trouvés dans presque toutes les matrices écologiques sur tous les continents au cours des trois dernières décennies (**Mutavdži et al., 2021 ; Shearer et al., 2022 ; Vinayagam et al., 2022**).

La présence de PP dans l'environnement est due à différentes sources : industriel (résidus de fabrication pharmaceutique), agricole (médicaments vétérinaires et aquacole) et humaine (élimination des médicaments non utilisés, excrétion de médicaments ou de leurs métabolites non absorbés par le corps humain). Les concentrations les plus élevées de PP ont été associées aux hôpitaux et aux maisons de retraite, où l'utilisation de PP par habitant est proportionnellement plus élevée (**Shearer, 2022**). Il a été rapporté que jusqu'à 90 % des médicaments administrés peuvent être excrétés par les animaux et les humains (**Villaescusa et al., 2011**).

En raison de la pandémie de COVID-19, la consommation de PP a fortement augmenté à l'échelle mondiale, entraînant une augmentation de la concentration de ces PP et de leurs métabolites dans les eaux usées hospitalières et urbaines (**Rusu et al, 2022 ; Aydin et al., 2023**).

Aujourd'hui, le nombre total de composés pharmaceutiquement actifs s'est avéré être de 11 926, sur ces 713 composés ont été découverts dans les eaux usées (**Vinayagam et al., 2022**).

Même de faibles concentrations de résidus pharmaceutiques dans les milieux aquatiques entraînent des effets aigus et chroniques sur les organismes aquatiques dans les milieux récepteurs.

Plusieurs préoccupations environnementales et sanitaires sont associées à la présence de PP dans l'eau, telles que les effets de perturbation endocrinienne (changements de comportement et conditions médicales liées au système endocrinien), l'épidémie mondiale de résistance aux antimicrobiens et les effets toxiques aigus qui affectent considérablement le métabolisme. Par conséquent, il est essentiel que ces composés soient efficacement éliminés dans le processus de

## Introduction générale

---

traitement de l'eau avant que l'effluent ne soit rejeté dans l'environnement (**Magesh et al, 2020 ; Shearer et al., 2022 ; Vinayagam et al., 2022**).

Parmi plusieurs contaminants pharmaceutiques, il y a le paracétamol (PAR) ou l'acétominophène. Le PAR est un antipyrétique et analgésique, disponible sur ordonnance et en vente libre. C'est l'un des PP les plus fréquemment consommés dans le monde en tant que médicament de première intention parce qu'il est bon marché, efficace et a relativement peu d'effets secondaires. Les calculs de la *Food and Drug Administration* (FDA) des États-Unis indiquent que 24,6 milliards de doses ont été vendues en 2008 (**Afolabi et al, 2020 ; Orandi et al., 2023**).

Pendant la pandémie COVID-19, le PAR a été déterminé comme le produit pharmaceutique le plus consommé dans le centre de New York. De même, la concentration en PAR a augmenté dans les boues primaires collectées d'une station d'épuration du 19 mars au 30 juin 2020 aux USA (**Aydin et al., 2023**).

Le PAR est en grande partie rejeté dans l'eau par l'élimination des pilules inutilisées, des déchets hospitaliers et des effluents industriels. La structure chimique de ce médicament est conservée pendant une longue période afin de ne pas perdre ses effets thérapeutiques lorsqu'il est utilisé. Cela constitue la base de sa persistance dans l'environnement lorsqu'il est rejeté sous forme de métabolites ou de médicament inutilisé (**Ahmed et al., 2018 ; Afolabi et al, 2020**).

La consommation excessive de ce médicament cause plusieurs problèmes physiologiques, après administration, distribution, métabolisme et excrétion, une partie du PAR n'est pas métabolisé et il est éliminé par les urines. Les effluents domestiques et hospitaliers peuvent contenir des concentrations variables de ce polluant (**Bernal et al., 2017**).

Plusieurs chercheurs ont signalé que la plage de concentration de PAR dans l'effluent était de 20 à 4 300 ng/L, 78 170 ng/L dans les eaux de surface, ce qui dépasse la concentration inefficace qui est de 9 200 ng/L. L'effet néfaste du PAR ne dépend pas seulement de sa persistance dans l'environnement, mais aussi de sa décharge continue et de ses taux de transformation élevés dans l'environnement. L'effet indésirable majeur du PAR est causé par la formation d'un métabolite hépatotoxique (N-acétylimidoquinone). Des métabolites toxiques sont également formés par des voies oxydatives en cas de surdosage. Cela entraîne de multiples effets

## Introduction générale

---

néfastes allant de la dénaturation des protéines à la peroxydation des lipides en passant par les dommages causés par l'acide désoxyribonucléique (ADN). En raison des sous-produits toxiques, cancérigènes et mutagènes libérés après la dégradation du PAR, il est considéré comme un contaminant émergent dont l'élimination des eaux usées est de la plus haute priorité (**Afolabi et al, 2020**).

La protection des écosystèmes aquatiques et des différentes sources d'eau contre les PP et leurs produits de transformation aux effets indésirables et toxiques fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Il existe des techniques et des méthodes de purification, qui ont démontré leur efficacité et qui devraient être adoptées et priorisées à l'avenir, pour réduire ce problème.

Parmi ces techniques il y a : l'ozonation, la filtration sur membrane, la coagulation, la floculation, l'oxydation anticipée, la photocatalyse, la sédimentation, la dégradation microbienne, et l'extraction par solvant (**Hokkanen, et al 2016**). Cependant, ces méthodes ont prouvé leur limitation vis-à-vis du traitement des eaux usées. Certains inconvénients importants sont la production de boues toxiques, l'utilisation de produits chimiques nocifs, une demande d'énergie élevée, des coûts d'exploitation élevés et une élimination insuffisante des produits pharmaceutiques (**Afolabi et al, 2020**).

En effet, plusieurs recherches ont observé l'émergence de polluants à l'entrée et à la sortie des stations d'épuration, ce qui laisse supposer que l'infrastructure existante n'est pas conçue pour traiter ce type de polluant. En 2002, le *United States Geological Survey* a réalisé la première étude d'évaluation démontrant que de nombreux composés pharmaceutiques, hormones stéroïdes et autres sont présents dans l'environnement (**Kolpin et al., 2002**). Dans une étude en Algérie, le naproxène, l'ibuprofène et le diclofénac étaient présents dans les eaux de surface tandis que le kétoprofène et l'ibuprofène ont été trouvés dans l'eau du robinet, validant l'incompétence des méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées pour éliminer les polluants pharmaceutiques (**Singh et al., 2021**). Par conséquent, la méthode physico-chimique d'adsorption est la technique alternative pour résoudre ces problèmes.

L'adsorption se distingue des autres techniques par ces nombreux avantages. Elle a un mode de fonctionnement pratique, bon marché, simple à réaliser, efficace et fiable pour enlever les traces de PP en utilisant le charbon actif comme adsorbant de choix (**Afolabi et al, 2020**). L'adsorption



## Introduction générale

---

à l'aide de charbon actif n'est pas considérée comme 100% écologique et la production du charbon actif reste relativement onéreuse. Pour ces raisons, beaucoup de recherches tendent à chercher d'autres matériaux facilement accessibles et moins dispendieux.

La fabrication et la transformation des produits agro-industriels génèrent de grandes quantités de déchets organiques solides, avec des coûts conséquents de leur collecte, de traitement et d'élimination. De plus, des gaz toxiques nocifs sont généralement générés lors de l'élimination de ces résidus. Les déchets agricoles tels que les écorces de fruits et de légumes contribuent en grande partie aux déchets solides municipaux (**Ananno et al, 2021**). Par conséquent, il est nécessaire de rechercher des options alternatives pour l'utilisation de ces déchets afin de réduire leur impact négatif sur l'environnement. Par conséquent, au cours de la dernière décennie, la communauté scientifique a étudié le remplacement du charbon actif par des matériaux obtenus à partir de la biomasse comme une option alternative intéressante pour le traitement de l'eau.

La biosorption qui est basé sur la capacité de fixation des PP par des produits agricoles et forestiers. Il consiste à utiliser un lit de petites particules obtenues par broyage de matière organique naturelle issue de plantes (ou parties de plantes) séchées, et mises en contact avec des solutions polluées (**Benhima et al., 2008 ; Estrella, 2017; Yi-Gong Chen a, 2021**).

Des études ont prouvé la capacité des déchets agricoles à récupérer et à éliminer différents polluants des solutions aqueuses contaminées lorsqu'elles sont utilisées comme biosorbants. Les déchets agricoles les plus prometteurs utilisés comme biosorbant : sont les écorces de pamplemousse, les graines de papaye, les écorces de pastèque, les coques d'arachide, la peau de lentilles et de blé, les pelures de mangue, de banane et la goyave, en plus de la coque de riz, la coque d'haricot, les grignons d'olives, la tige de lotus, les déchets de sisal, la coque de noix de coco, la parche de café, la sciure, le soja dégraissé (**Paredes-Laverde et al., 2018 ; Afolabi et al, 2020**).

C'est dans ce contexte que notre étude à porter sur la valorisation de en tant que biosorbant bon marché et facilement accessible pour l'élimination du PAR en solution aqueuse. Cette étude inclue l'évaluation de quelques paramètres expérimentaux sur le procédé tels que le pH, le temps de contact et la température. Les modèles cinétiques et les paramètres thermodynamiques qui expliqueront éventuellement le procédé ont été aussi étudiés.

**SYNTHESES  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## 1. Introduction:

La qualité de l'eau de la terre est vitale à notre existence. Il nous faut de l'eau propre pour étancher notre soif, irriguer nos champs, et soutenir toute forme de vie dans l'environnement. Nous devons avoir de l'eau propre dans nos maisons, collectivités, entreprises, industries et dans la nature. Nous avons besoin d'eau potable aujourd'hui et nous en aurons besoin demain. Nous comptons sur l'eau dans presque tous les aspects de notre vie. On en dépend pour boire, se baigner, cuisiner, nager, pêcher, et naviguer. Nous comptons sur l'eau pour cultiver et transformer nos aliments et nourrir les plantes et les animaux. Malheureusement, nous n'avons aucune garantie que l'eau propre, sera toujours disponible. L'approvisionnement en eau potable sur la terre est fini, et il est menacé par la pollution. Tous les êtres vivants — des microbes unicellulaires aux baleines bleues — dépendent de l'approvisionnement en eau de la terre. Lorsque cette ressource est polluée, toutes les formes de vie sont menacées.

## 2. Pollution d'eau :

L'eau est considérée comme polluée si certaines substances ou conditions sont présentes à un tel degré que l'eau ne peut être utilisée à une fin précise. **Olaniran (1995)** a défini la pollution de l'eau comme étant la présence de quantités excessives d'un polluant de telle sorte qu'elle ne soit plus longtemps apte à être bu, pour se baigner, pour cuisiner ou pour d'autres usages. La pollution est l'introduction de solides, de gaz, de liquides ou de toute forme d'énergie nocive dans l'environnement. Ces matières nocives sont appelées polluant. Il s'agit d'un changement indésirable des propriétés naturelles, chimiques ou biologiques de l'environnement qui nous entoure, causée par l'action négative des organismes vivants.

L'activité humaine est considérée comme l'impact le plus important sur l'environnement. Avec la graduation de l'homme dans l'échelle de la promotion, ses besoins et son désir d'inventer, découvrir et innover de nouvelles techniques pour aider et faciliter sa vie quotidienne dans divers domaines sont accrus. En revanche, ses effets négatifs sur l'environnement ont augmenté, perturbant ses équilibres et causant de graves dommages. L'homme a contaminé le sol dans lequel il pousse, l'eau qu'il boit et l'air qu'il inhale, menaçant sa présence et la continuité de la vie à la surface de la planète. Toutes les formes de pollution finissent par atteindre l'eau. La

pollution atmosphérique s’installe sur les lacs et les océans. La pollution des sols peut s’infiltrer dans un cours d’eau souterrain, puis dans une rivière et enfin dans l’océan (**Harvard, 2022**).

### **3. Les polluants prioritaires dans la purification de l’eau :**

Il existe une grande variété de polluants de l’eau avec un large éventail de propriétés physico-chimiques et de profils toxicologiques. Ils comprennent des substances chimiques anthropiques, polluants géogènes et composés persistants. Les polluants aquatiques les plus importants incluent les polluants, produits pharmaceutiques, colorants et autres composés inorganiques et organiques émergents (**Schwarzenbach et al. 2010**). Ces polluants peuvent être toxiques pour les êtres humains et le biote au niveau nano gramme à milligramme par litre. Dans certains cas, elles sont considérées comme prioritaires dans le contexte de la lutte contre la pollution de l’eau. En raison de leur persistance dans l’environnement, de leur bioaccumulation et de leur profil toxicologique. Aux fins de cette recherche, l’accent est mis sur la purification des déchets pharmaceutiques.

### **4. Les produits pharmaceutiques dans l’environnement :**

Depuis les années 80, la présence de composés pharmaceutiques dans l’environnement a été un sujet d’intérêt croissant dans de nombreux départements de l’environnement, de la santé et de la sécurité à travers le monde. Au début, l’accent était mis sur la détermination des niveaux de concentration de ces composés dans le milieu aquatique, et le rejet de produits pharmaceutiques par les effluents des stations d’épuration des eaux usées. Plus tard, l’attention s’est tournée vers leur sort dans l’environnement, et leurs effets sur l’écotoxicité et la santé humaine (**Kümmerer, 2009**). Ces composés pharmaceutiques font partie d’un plus grand groupe de composés chimiques appelés micropolluants organiques (MPO).

Le Covid-19 a fourni l’impulsion et le catalyseur pour une accélération supplémentaire de la croissance des industries pharmaceutiques, entraînant des polluants à risque élevé dans le monde entier (**Code blue, 2023**). Les produits pharmaceutiques (le terme correct étant ingrédient pharmaceutique actif (IPA)) sont consommés à grande échelle. Les IPA sont des substances ou des composés conçus pour être utilisés dans la production d’une forme posologique

pharmaceutique et, lorsqu'il est ainsi utilisé, devient une composante active de celui-ci qui aide à diagnostiquer, traiter ou prévenir les différentes maladies (**Who, 2012**).

Environ 3000 composés sont utilisés comme produits pharmaceutiques, et la quantité de production annuelle dépasse les centaines de tonnes dans le monde (**Carvalho et Santos, 2016; Grenni et c tooll., 2018**). Sur un total de 730 millions de boîtes produites, les algériens consomment 420 millions de boîtes de médicaments chaque année (**Arezki, 2019**). Les anti-inflammatoires, les antibiotiques et les analgésiques et les hormones sont les médicaments les plus couramment utilisés dans le monde. Par conséquent, l'émergence de micropolluants organiques solubles dans l'eau et pharmacologiquement actifs ou des composés actifs pharmaceutiques (CaPh) a attiré beaucoup d'attention dans le monde entier.

**Table 1 :** Les produits pharmaceutiques couramment présents dans le milieu aquatique. (Magureau. M, *et al.*, 2015).

Classe de pharmaceutique	pharmaceutique Contaminants	Formule
<b>Antibiotiques</b>	Amoxicilline	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
	Ampicilline	$C_{16}H_{18}N_3NaO_4S$
	Chlortetracycline	$C_{22}H_{23}ClN_2O_8$
	Ciprofloxacine	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
	Érythromycine	$C_{37}H_{67}NO_{13}$
	Flumequine	$C_{14}H_{12}FNO_3$
	Pénicilline	$C_9H_{11}N_2O_4S$
	Oxacilline	$C_{19}H_{19}N_3O_5S$
	spiramycine	$C_{43}H_{74}N_2O_{14}$
<b>Analgésiques et Anti-inflammatoires</b>	Paracétamol	$C_8H_9NO_2$
	Aspirine	$C_9H_8O_4$
	Diclofénac	$C_{14}H_{11}C_{12}NO_2$
	Codéine	$C_{18}H_{21}NO_3$
	Naproxène	$C_{14}H_{14}O_3$
	Phénazone	$C_{11}H_{12}NO_2$
	Ibuprofène	$C_{13}H_{18}O_2$
<b>Bêta-bloquants / Antihypertenseur</b>	Atenolol	$C_{14}H_{22}N_2O_3$
	Betaxolol	$C_{18}H_{29}NO_3$
	Diltiazem	$C_{22}H_{26}N_2O_4S$
	Enalavril	$C_{20}H_{28}N_2O_5$
	Sotalol	$C_{12}H_{20}N_2O_3S$
	Propranolol	$C_{16}H_{21}NO_2$
	Furosémide	$C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$
	Losartán	
<b>Stéroïdes et Hormones</b>	Diéthylstilbestrol	$C_{18}H_{20}O_2$
	17-x-éthinyloestradiol	$C_{20}H_{24}O_2$
	17-β-estradiol	$C_{18}H_{24}O_2$
	Oestrogne	$C_{18}H_{24}O_2$
	Mestranol	$C_{21}H_{26}O_2$
<b>Régulateurs de lipides</b>	Bézafibrate	$C_{19}H_{20}ClNO_4$
	Acide clofibrique	$C_{12}H_{15}ClO_3$
	Fénofibrate	$C_{20}H_{21}ClO_4$
	Gemfibrozil	$C_{15}H_{22}O_3$

<b>Anticonvulsivants/ Antiépileptique</b>	Carbamazépine	$C_{15}H_{12}N_2O$
	Dilantin	$C_{15}H_{12}N_2O_2$
	Primidone	$C_{12}H_{14}N_2O_2$
	Phénobarbital	$C_{12}H_{12}N_2O_3$
<b>Antidépresseurs</b>	Diazépam	$C_{16}H_{13}CN_2O$
	Furosémide	$C_{12}H_{11}ClN_2O_5S$
	Fluoxétine	$C_{17}H_{18}F_3NO$
	Meprobamate	$C_9H_{18}N_2O_4$
	Paroxétine	$C_{19}H_{20}FNO_3$
<b>Thérapeutique du cancer</b>	Cyclophosphamid	$C_7H_{15}C_{12}N_2O_2P$
	Ifosfamide	$C_7H_{15}C_{12}N_2O_2P$

Les ingrédients pharmaceutiques actifs dans le milieu aquatique peuvent provenir de sources multiples :

Premièrement, les fabricants d'IPA peuvent être une source de ces polluants dans l'environnement.

Deuxièmement, l'utilisation personnelle de produits pharmaceutiques est une source de ces MPO dans le milieu aquatique. Cette source peut être divisée en deux sous-sections : une sortie provenant des hôpitaux et une sortie provenant des déchets ménagers.

Selon l'IPA, entre 30 et 90% de la quantité ingérée n'est pas métabolisé dans l'organisme, mais excrété dans l'urine (**Rang, 2003**). Il n'est pas surprenant que les eaux usées hospitalières contiennent beaucoup de déchets pharmaceutiques, aboutissant à des concentrations d'IPA encore plus élevées que dans les eaux usées municipales. Les eaux usées hospitalières sont généralement déversées dans le réseau d'égouts et traitées dans une station d'épuration, mais de nombreuses IPA sont persistants au traitement biologique. 90% des micropolluants présents dans l'influent de la station d'épuration restent dans l'effluent (**Ternes, 1998**). Entraînant des concentrations dans les effluents allant du ng/L à plusieurs µg/L (**Halling-Sørensen et al., 1998; Tixier et al., 2003 ; Van De Steene et al., 2010**).

Les déchets ménagers contribuent à la décharge pharmaceutique comme suit. Parfois, les médicaments périmés sont jetés dans l'évier ou les toilettes. Comme la plupart des IPA ne sont pas enlevées dans la station d'épuration, elles finissent dans les eaux de surface. À côté du rejet de solutés pharmaceutiques dans l'effluent de la station d'épuration, une partie des solutés s'adsorbent dans les flocons de boues activées. Ces boues sont parfois répandues sur les terres agricoles. Ici, ils peuvent contaminer les eaux souterraines, ou dans le cas d'événements de pluie, l'écoulement de la terre peut entraîner une autre cause de produits pharmaceutiques dans le milieu aquatique (**Cooper et al., 2008**).

Les produits pharmaceutiques vétérinaires sont une troisième source. De grandes quantités de ces médicaments sont également utilisées comme médecine vétérinaire dans les fermes du monde entier, pour prévenir et traiter les maladies animales et pour accroître les avantages économiques du bétail intensif (**Blanco et al., 2017; Ekpeghere et al., 2017; Gros et al., 2019; Ramirez-Morales et al., 2021**). Après l'ingestion, les produits pharmaceutiques sont excrétés dans l'urine et les matières fécales sous forme de substances actives ou de métabolites (**Sui et al., 2015; Aus der Beek et al., 2016**). Cela peut contaminer les eaux souterraines avec des IPA, et lors de fortes pluies, une partie des produits pharmaceutiques sur terre peut s'écouler dans les eaux de surface.

Comme on peut le conclure, il existe de nombreuses sources de produits pharmaceutiques dans les eaux de surface. Les produits pharmaceutiques sont souvent mesurés en  $\mu\text{g/L}$  ou en  $\text{ng/L}$  dans le milieu aquatique (**Kümmerer, 2009**). La présence de ces composés n'a pas seulement un effet potentiel sur la faune et la flore aquatiques, mais aussi sur les humains, car dans de nombreux pays, l'eau de surface est une source directe d'eau potable.



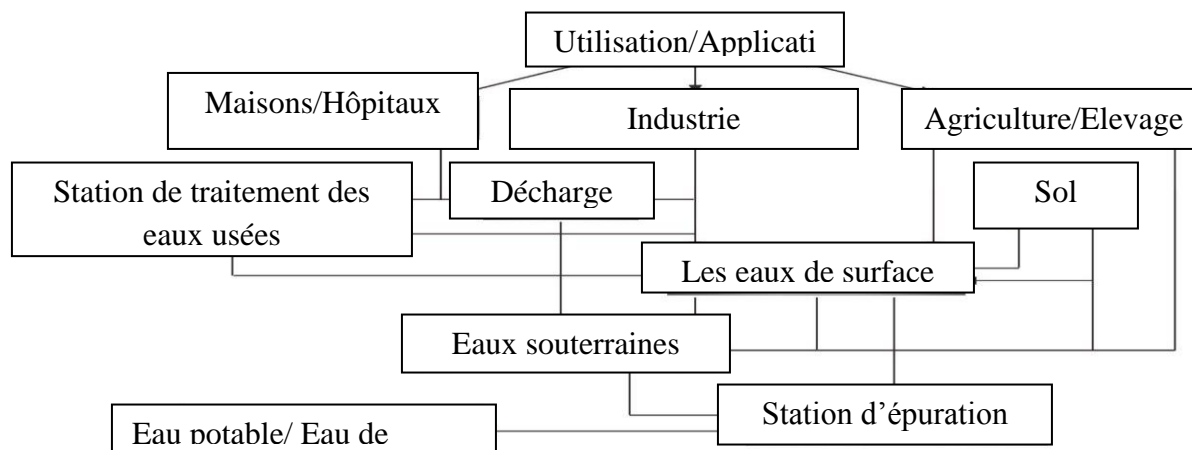


Figure 1 : Voies d'introduction des IPA dans l'environnement (A. Silva ,et al.,2019)

Table 2 : Concentration de composés pharmaceutiquement actifs dans l'eau environnementale.

CAPh	Pays	Concentrations	Références
<b>Antibiotiques</b>			
Erythromycin	Ghana Tunisie Bangladesh	7.9-10.6 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) 0.4-16.4 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) 6.46 ( $\text{ng L}^{-1}$ )	(Adewuyi, 2020)
Metronidazole	Chine	5.10 ( $\text{ng L}^{-1}$ )	(Waleng, et al.,2022)
Sulfamethoxazole	Etats-Unis Amérique Pakistan	14.73 ( $\text{ng L}^{-1}$ ) 7.75 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
Amoxicillin	Nigeria Ghana	0.087-272.2 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) 2.70 ( $\text{ng L}^{-1}$ )	
Trimethoprim	Kenya Mozambique Tunisie	2650 ( $\text{ng L}^{-1}$ ) 11.4 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) 0.1-7.8 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
Doxycycline	Égypte	< LOQ	
Ciprofloxacin	Afrique du sud Inde	14.3 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) 356.1-28.30 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
<b>Anti-hyperglycémie</b>			
Metformin	Suède	8.40 ( $\text{ng L}^{-1}$ )	(Adewuyi, 2020)
<b>Régulateur de lipides</b>			

Gemfibrozil	Espagne Cameron	3735.00 (ng L <sup>-1</sup> ) 0.105 (µg L <sup>-1</sup> )	(Adewuyi, 2020) (Waleng, et al.,2022)
<b>Analgésiques et Anti-inflammatoires</b>			
Ibuprofen	Algérie Canada Allemagne	1608-8613 (ng /L) 4100-10.210 (ng /L) 600-1660 (ng /L)	(Trari, et al.,2016)
Naproxen	Algérie Serbie Italie	334 (ng/L) 208 (ng/L) 526 (ng/L)	
Paracétamol			
Diclofenac	Kenya Singapour  Algérie France	16 (µg/L) 0.73-1.38 (µg/L)  1.62-2.71 (µg/L) <LOQ-41 (ng/L)	
<b>Anti-depressives</b>			
Diazepam Fluaxetine	Inde Portugal	305.00 (ng/L) 25.37 (ng/L)	(Adewuyi, 2020)
<b>Bêta-bloquants et Antihypertenseur</b>			
Atenolol	Afrique du sud Pakistan	3.22 (µg/L) 0.0015 (µg/L)	(Waleng, et al.,2022)
Propranolol	Sri Lanka Egypte	0.0003 (µg/L) 0.007 (µg/L)	
<b>Stéroïdes et Hormones</b>			
Estriol 17-β-estradiol	Tanzanie Afrique du sud	0.00017-0.00115 (µg/L) 0.161 (µg/L)	(Waleng, et al.,2022)
<b>Antirétroviraux</b>			
Atazanavir Efavirenz	Kenya Afrique du sud	4.85 (µg/L) 2.45 (µg/L)	(Waleng, et al.,2022)

## 5. Risques et effets des produits pharmaceutiques sur la vie aquatique et la vie humaine :

Les écotoxicologistes sont de plus en plus préoccupés par la détection mondiale de résidus pharmaceutiques dans les milieux aquatiques, car leurs effets toxiques à long terme sont de plus en plus étudiés.

Cependant, il est difficile de connaître ces effets en raison de la courte période de présence de ces substances dans l'environnement (**Nantaba et al., 2020; Ramirez-Morales et al., 2020; Gani et al., 2021**). La recherche a montré que les produits pharmaceutiques présentent une toxicité à court terme (aiguë),

Mais une exposition à long terme (chronique) devrait également être envisagée. La toxicité aiguë est l'effet induits par une exposition unique ou des expositions multiples sur une courte période et apparaît comme un paramètre létal (mortalité ou immobilisation). La toxicité chronique est le début de les effets indésirables résultant d'une exposition prolongée et répétée à des facteurs de stress, qui habituellement apparaît comme un paramètre sublétal (inhibition de la croissance, altérations moléculaires ou biochimiques ou changements comportementaux). (**Parolini, 2020**) comme les lésions rénales ou le cancer, résultant d'une exposition prolongée à des produits chimiques comme l'arsenic et le mercure dans de nombreux médicaments (**Swiacka, et al., 2021**)

Différentes études ont analysé le microbiome des eaux usées où, dans le cas des hôpitaux, une abondance d'anaérobies liés à des menaces pathogènes comme les bifidobactériennes, les bactéroïdes et les clostridiales a été trouvée (**Buelow et al., 2018; Ogwugwa et al., 2021; Palanisamy et al., 2021**). Ils ont également noté que, comparativement à d'autres endroits, les eaux usées des hôpitaux contiennent des microorganismes présentant des niveaux relatifs plus élevés de gènes de résistance aux antimicrobiens et aux antibiotiques (**Buelow et coll., 2018**). Le mycobiome des eaux usées des hôpitaux a également été analysé, indiquant la présence de différentes phyla opportunistes telles que *Mycosphaerella*, *Drechslera*, *Candida* ou *Cyphellophora* (**Olicón-Hernández et al., 2021**), dont le risque d'acquérir une résistance aux antibiotiques est très préoccupant et peut avoir de grandes répercussions sur la santé mondiale.

Les concentrations détectées de bêta-bloquants et de psychoactifs varient de 3 à 6167 ng/L, ce qui est déjà suffisant pour causer des troubles neurotoxiques et reproductifs chez les organismes vivants (**Godlewska et coll., 2021**).

Le bisoprolol provoque l'immobilisation chez *Daphnia similis* (**Godoy et al., 2019**) et la mortalité chez les poissons et les algues vertes (**Fonseca et al., 2021**). Le propranolol cause des problèmes de croissance et de développement chez les algues comme *Synechococcus leopolensis*

et *Cyclotella meneghiniana* (Ferrari et al., 2004), la mortalité chez les crustacés (*Ceriodaphnia dubia*) (Huggett et al., 2002) et les problèmes de développement embryonnaire chez *Danio rerio* (Bittner et al., 2018). Les substances psychoactives affectent la pensée, les émotions, la volonté et le comportement. Ces substances ont des effets différents sur les humains, comme l'analgésie, l'anesthésie, l'incapacité à se concentrer, l'excitation, l'anxiété et la manie (Jin et al., 2022).

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens et les analgésiques ont des effets biologiques connus sur les organismes vivants. Diclofénac nuit à la prostate et endommage les branchies, le foie et les reins de *Salmo trutta f. fario* (Hoeger et al., 2005) L'ibuprofène modifie le profil de reproduction d'*Oryzias latipes* (Flippin et al., 2007). Le paracétamol cause des anomalies cardiovasculaires, l'éclosion et le comportement moteur et l'interruption de la maturation/ovulation des ovocytes chez *D. rerio* (David et Pancharatna, 2009; Lister et Van Der Kraak, 2009; Xia et al., 2017)

Les antibiotiques sont actifs à de très faibles concentrations, ils ont un effet toxique sur les organismes et ils ont un effet synergique lorsqu'ils sont présents avec d'autres médicaments et/ou composés xénobiotiques (González-Pleiter et al., 2013). les microorganismes, y compris les bactéries et les champignons, développent une résistance aux substances antibactériennes en raison de l'exposition à de faibles concentrations sur plusieurs générations (Kollef et al., 2017; Willyard, 2017; Garcia et al., 2020; Wang et al., 2020).

Les anticancéreux ont des effets cytotoxiques, génotoxiques, mutagènes et tératogènes, c'est-à-dire qu'ils ont des effets indésirables sur tout organisme eucaryote (Kümmerer et al., 2000; Johnson et al., 2008). Les médicaments anticancéreux sont considérés comme une grande préoccupation environnementale, et les groupes les plus à risque sont les enfants, les femmes enceintes et les personnes âgées (Rowney et al., 2009).

La carbamazépine (une substance hautement tératogène, c'est-à-dire qui cause des troubles congénitaux chez un embryon ou un fœtus en développement et des réactions allergiques potentiellement mortelles comme le syndrome de Stevens-Johnson/SJS) ou une nécrolyse épidermique toxique/TEN) (code blue, 2023).

L'exposition à long terme de faibles concentrations de mélanges pharmaceutiques complexes dans le biote des cours d'eau peut entraîner des dommages aigus et chroniques

(Crane et al., 2006 ; Quinn, et al., 2008) , l'accumulation de changements comportementaux dans les tissus (Gaworecki et Klaine, 2008) , dommages sur la reproduction (Brooks et al., 2003) et inhibition de la prolifération cellulaire (Pomati et al, 2006).

Dans le monde, environ 36,7 millions de personnes sont séropositives selon l'Organisation mondiale de la Santé (WHO, 2015). Les antirétroviraux ont plus effets indésirables que tout autre groupe de produits pharmaceutiques en raison de leur capacité thérapeutique contre le virus qui peut facilement se convertir en un variante génétique plus résistante si la prescription médicale n'est pas correcte Etablie (Ncube, et al., 2018).

Franzellitti et al. (2013) ont signalé que la fluoxétine, un antidépresseur commun, a été associé à de nombreux effets néfastes sur la reproduction et d'autres grands changements physiologiques dans les moules méditerranéennes *Mytilus galloprovincialis*, même à des concentrations faibles. Fonseca et al. (2019) ont montré que le tamoxifène, la plus ancienne hormonothérapie pour le cancer du sein, peut causer une perturbation endocrinienne chez les hommes. L'insecte aquatique *Chironomus riparius* (a Diptera) a montré des déformations autour de la bouche à des concentrations de 10 ng/L d'éthinyllestrodiol (Watts et al., 2003). Les poissons-zèbres sont influencés à des concentrations de 50 ng/L, illustrées par une perte de différenciation sexuelle (Nash et al., 2004).

## 6. Procédés et méthodes de traitements :

Différentes techniques de traitement conventionnelles, ont été développées pour diminuer la quantité de Les eaux usées produites et aussi pour améliorer la qualité de l'effluent, comme chimique précipitation, flottation, filtration membranaire, échange d'ions, biodégradation, électrolyse, photocatalyse et élimination électrochimique.

Cependant, ces méthodes ne sont pas considérées comme économiquement réalisables et la production de boues toxiques présente certains inconvénients importants. Forte demande d'énergie et élimination insuffisante des polluants (Kurniawan et al., 2006; Barakat, 2011; Kapur et Mondal, 2014; Mohammed et al., 2014; Boudechiche et al.,2016). La corrosion des électrodes pour la récupération électrolytique, la non-sélectivité pour l'échange d'ions, la production de boues chimiques pour la précipitation chimique, etc., et ces électrodes sont

collectivement coûteuses et toutes consomment beaucoup d'énergie (**Kurniawan et al., 2006; Park et al., 2010; Barakat, 2011; Mancy et al., 2013**).

Les inconvénients rencontrés avec ces procédés conventionnels sont :

**i) Électrochimie :**

Pour rendre le procédé de traitement plus efficace et plus économique, le procédé électrochimique a été utilisé en combinaison avec d'autres procédés (**Pavas et coll., 2019**). Passivation des électrodes, augmentation de la consommation d'électricité en raison de la faible conductivité des eaux usées, production de polluants secondaires en cas d'eaux usées composées, etc. (**Al-Qodah et al., 2020**). Nécessite un haut niveau d'expertise. Pas d'efficacité dans l'enlèvement de couleur. Les facteurs influant sur ce processus comprennent le matériau des électrodes, les caractéristiques des eaux usées (**Panchangam et Jana- kiraman, 2015 ; Sahana et al. 2018**).

**ii) Précipitation chimique :**

-Le caractère traditionnellement actif du processus. Des réactifs chimiques doivent être achetés, des intrants énergétiques et une surveillance manuelle sont nécessaires, et un flux de déchets est généré. Ceux-ci peuvent correspondre à un coût relativement élevé pour le traitement (**INAP, 2009**). Consommation chimique (chaux, oxydants, H<sub>2</sub>S, etc.).

-Surveillance physico-chimique de l'effluent (pH). Inefficace dans l'élimination des ions métalliques à faible concentration. Production élevée de boues, manutention et élimination problèmes (gestion, traitement, coût). (**Henze, 2001**).

-Coût élevé, ne s'applique pas dans tous les cas. Nécessite le fonctionnement et l'entretien. Nécessite une puissance élevée.

**iii) Filtration sur membrane :**

-Colmatage et encrassement de la membrane, ainsi que la pression requise (**Hermsilla, 2016**),

-Les membranes sont chères, Besoins énergétiques élevés.

-La conception des systèmes de filtration membranaire peut différer considérablement.

-Coûts élevés de maintenance et d'exploitation

-Le choix de la membrane est déterminé par l'application spécifique (réduction de la dureté, élimination des particules ou du carbone organique total, production d'eau potable, etc.)

-Pas intéressant à des concentrations d'aliments à faible teneur en solutés (**Kentish et Stevens, 2001**).

### iv) Échange d'ions :

-Contraintes économiques (coût initial de la résine sélective, coûts d'entretien, temps de régénération, etc.), Grand volume nécessitant de grandes colonnes.

-Saturation et colmatage rapides des réacteurs.

-Saturation de l'échangeur cationique devant la résine anionique (précipitation des produits pharmaceutiques et blocage du réacteur).

-Perles facilement salissées par des particules et des matières organiques (organiques et huiles);

-Nécessite un prétraitement physicochimique (p.ex. filtration de sable ou adsorption de carbone) pour éliminer ces contaminants

-Performance sensible au pH de l'effluent.

-Résines conventionnelles non sélectives.

-L'utilisation commerciale des résines sélectives est limitée.

-Non efficace pour certains polluants cibles (colorants dispersés, médicaments, etc.) (**Anjaneyulu Y et al., 2005**).

### v) Coagulation/floculation :

-Nécessite l'adjonction de produits chimiques non réutilisables (coagulants, focculants, produits chimiques d'aide).

-Surveillance physico-chimique de l'effluent (pH)

-Augmentation du volume de boues produites (gestion, traitement, coût) (**Bratby J, 2006**).

-Le résultat final a un pH faible qui est un autre problème d'élimination (**Novita et al. 2012**).

### vi) Oxydation chimique

-Produits chimiques requis

-Production, transport et gestion oxydants.

-Prétraitement indispensable

-Efficacité fortement influencée par le type de L'oxydant, Génère des boues

-Rejets de composés volatils et aromatiques amines (traitement à l'hypochlorite) (**Anjaneyulu et al., 2005**)

### vii) Flottation :

-Coût en capital initial élevé , coûts énergétiques

-Coûts d'entretien et de fonctionnement non négligeables

-Les produits chimiques nécessaires (pour contrôler les hydrophobicités relatives entre les particules et pour maintenir les caractéristiques appropriées de la mousse).

-La sélectivité dépend du pH (**Henze, 2001**).

-La protection des écosystèmes aquatiques et des différentes Sources d'eau contre les produits pharmaceutiques et leurs produits de transformation aux effets indésirables et toxiques a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche (**Wahlberg, et al., 2011 ; Calisto et al, 2015 ; Vymazal, et al., 2017 ; Schonova et al, 2018**). Les méthodes conventionnelles ont prouvé leur limitation au traitement des eaux contaminées. Compte tenu des inconvénients associés aux méthodes classiques d'élimination des contaminants, il est nécessaire de recourir à d'autres technologies rentables. Un processus écologique, économe en eau et en énergie est nécessaire. Il doit être efficace, largement disponible et compatible avec la plupart des applications de traitement. Les différents types des eaux usées industrielles, la combinaison de divers polluants et leurs caractéristiques, déterminer la conception particulière du traitement pour le type particulier d'effluent produit (**Shi, 2013**).



Pour relever ce défi, les processus de sorption peuvent avoir certains avantages en termes d'efficacité, de simplicité, de faible coût et la durabilité (**Rivera-Utrilla et al., 2013; Wang et Wang, 2016**).

Pour les faibles concentrations de produits pharmaceutiques dans les eaux usées, le processus d'adsorption est recommandé pour leur élimination. Le processus d'adsorption est apparu comme l'option la plus prometteuse pour la suppression des composés organiques non biodégradables des cours d'eau (**Pavlović, 2021**). La méthode d'adsorption reste la technique préférée par rapport aux autres procédés (**Aloui, 2020**).

**1. Technologie de la biosorption :**

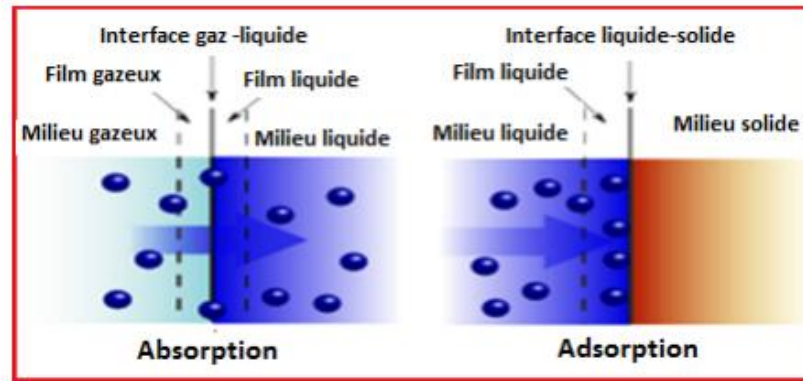
Avec la nouvelle découverte de nombreux biosorbant provenant de différentes sources, la bio sorption est maintenant une technique bien établie pour l'élimination des polluants. Pour s'affranchir de la technologie des procédés biosorbant, certains chercheurs ont modifié les propriétés des biosorbant et étudié leur potentiel en conditions réelles à l'aide de solutions minérales.

**2. Définition :**

L'adsorption est le terme utilisé pour l'absorption et l'adsorption, car ces termes sont souvent confondus. L'absorption : est la combinaison d'un état de la matière dans un état différent (par exemple, un liquide est absorbé par un solide ou un gaz est absorbé par l'eau). L'adsorption : est l'adhésion physique ou liaisons d'ions de molécules à la surface de matériaux solides (**Izabela Michalak & K.-K., 2013**). Le procédé d'adsorption est apparu comme une option la plus prometteuse pour l'élimination des Composés organiques non biodégradables provenant de flux aqueux, avec des charbons actifs étant l'adsorbant le plus commun en raison de son efficacité et de sa polyvalence. Cependant, le charbon activé n'est pas particulièrement avantageux pour la sorption en raison de son coût élevé (**Curkovi'c, 2021**).

La biosorption est une sous-catégorie de l'adsorption, où l'adsorbant est une matrice biologique. La biosorption peut être définie comme l'élimination ou la liaison de substances désirées d'une solution aqueuse par la matière biologique.

Ce processus ne nécessite pas un capital d'investissement élevé, de sorte que les coûts d'exploitation sont économiques. De plus, les matériaux biologiques sont souvent peu coûteux et peuvent être obtenus à partir de l'agriculture ou de déchets industriels. Les caractéristiques fascinantes de la biosorption par rapport aux méthodes de traitement conventionnelles incluent : faible coût, haute efficacité, minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, aucune exigence supplémentaire en réactifs, régénération du biosorbant et possibilité de récupération des polluants.

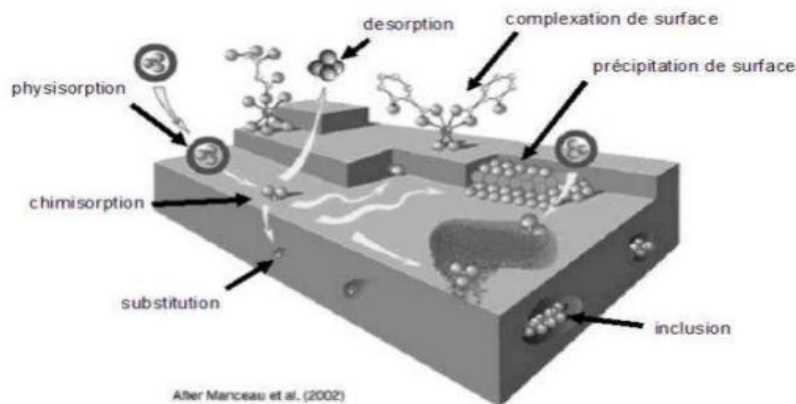


**Figure 2:** Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption (Sabrina BELAID ,2017)

### 3. Mécanismes de biosorption :

Bien que la capacité des micro-organismes vivants à absorber les polluants dans les solutions aqueuses ait été étudiée dès les XVIIIe et XIXe siècles, les matériaux des micro-organismes n'ont été étudiés qu'au cours des trois dernières décennies. À utiliser comme adsorbant pour l'élimination et la récupération de solutés aqueux (Omran Abdi, 2015).

L'absorption biologique est rendue possible par la capacité des matériaux biologiques à accumuler les polluants des eaux usées par des voies d'absorption physiques et chimiques à médiation métabolique (Vicentius Ochie Arief K. T., 2008)

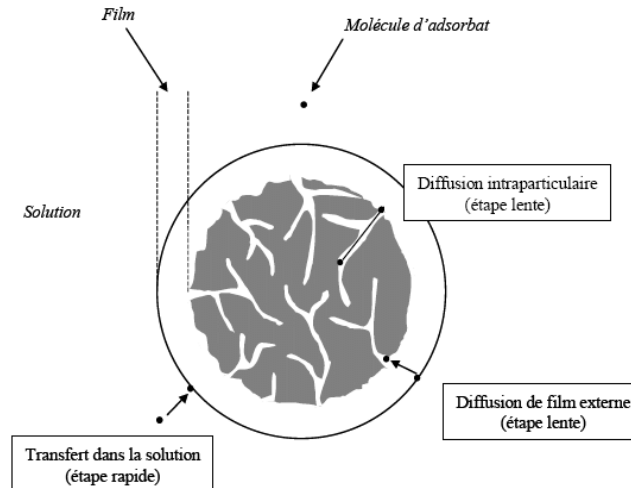


**Figure 3:** Mécanismes de biosorption (Deschamps et al, 2006)

La biosorption est un processus de liaison rapide et réversible des ions de solutions aqueuses sur des groupes fonctionnels présents à la surface de la biomasse. La biosorption est présentée dans la littérature comme un procédé efficace et sélectif (**Michalak, et al., 2013**).

La biosorption est un processus physico-chimique qui se produit naturellement dans une certaine biomasse qui lui permet de concentrer passivement et de fixer des contaminants sur sa structure cellulaire. Le processus de biosorption est métaboliquement passif, ce qui signifie qu'il ne nécessite pas d'énergie, et la quantité de contaminants dans le sorbant que l'on peut éliminer, dépend de l'équilibre cinétique et de la composition de la surface cellulaire des sorbants (**Basha et al, 2021**). Le processus comporte trois stades :

- (1) transport de l'adsorbat dans la phase fluide à la surface du biosorbant, connu sous le nom de film de diffusion,
- (2) Mouvement de l'adsorbate aux pores du biosorbent, ou diffusion intraparticulaire,
- (3) Fixation de l'adsorbate à la surface du biosorbent, liaison de surface (**A.Adewuyi , 2020**)



**Figure 4:** Différents stades du processus de biosorption (**lesage,2023**)

Les algues, les bactéries, les champignons et les plantes sont les biosorbants les plus couramment utilisés pour éliminer les polluants des milieux aqueux. Le principal site de biosorption des sorbants biologiques est leur paroi cellulaire. Les parois cellulaires de différents biosorbants contiennent une gamme de différents groupes fonctionnels qui contribuent au processus de biosorption. Les groupes fonctionnels possibles qui sont capables de fixer les polluants sont l'hydroxyle (présent dans les alcools et les glucides), le carboxyle (présent dans les acides gras, les protéines et les composés organiques), amino (présent dans les protéines et les acides nucléiques), ester (présent dans les lipides), sulfhydryle (présent dans la cystéine (acide aminé) et les protéines), carbonyle (peut être terminal comme dans les aldéhydes et les polysaccharides, ou interne comme dans cétones et polysaccharides également) et les groupes phosphates (présents dans l'ADN, l'ARN et l'activateur tissulaire du plasminogène) (**Redha, 2020**).

Les groupes fonctionnels d'un biosorbant contribuant à l'élimination d'un polluant spécifique peuvent être étudiés et analysés à l'aide de plusieurs méthodes analytiques telles que le titrage, la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie Raman, la spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS), la spectroscopie à énergie dispersive au rayons X (EDS) et spectroscopie de structure fine d'absorption des rayons X.

#### **4. Type d'adsorption :**

Les pouvoirs commencent en maintenant l'adsorbant principalement sur la surface solide, selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbant car il existe deux types d'adsorption : adsorption chimique et physique

##### **i) Physisorption :**

C'est une adsorption de type physique (**BRAIECH Islam Chihab eddine, 2019**). Les forces faibles entre les molécules sont appelées forces de Van der Waals, sont impliquées dans l'attraction et la stabilisation des espèces solubles par le substrat solide. C'est un processus immédiat car la vitesse d'absorption est très rapide (**DJEMAH Amina, 2016**). Le mécanisme d'adsorption est affecté par la surface du biosorbant et dans certains cas le pH de la solution (**Ali, 2020**).

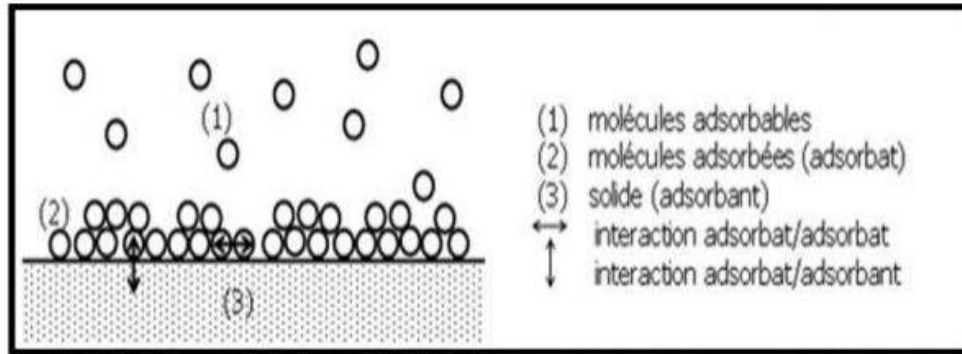


Figure 5: Schéma de l'adsorption physique.

ii) **Adsorption chimique :**

La chimisorption engendre la formation d'une couche mono moléculaire (Sabrina, 2017). Dans ce cas l'établissement de liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, où les énergies de réaction sont élevées (de -40 kJ à -400 kJ) (Narimane, 2018). Ce type d'adsorption a un mécanisme spécialisé dans les interactions catalytiques hétérogènes (Hafida, 2008). Par exemple, l'échange d'ions est une réaction chimique réversible dans laquelle un ion dans une solution est remplacé par un ion de même charge attaché à une particule solide en mouvement (Vicentius Ochie Arief K. T., 2008).

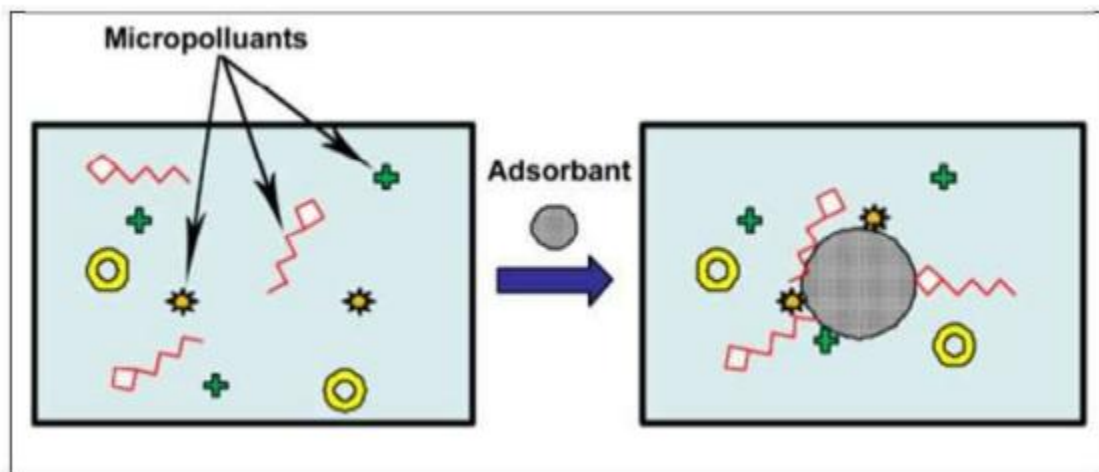


Figure 6: Adsorption chimique (BENTALEB, 2017)

**Table 3:** La distinction entre physisorption et chimisorption (B. Rault, 2022)

Adsorption physique (Physisorption)	Adsorption chimique (chimisorption)
L'adsorbate est maintenu à la surface de l'adsorbant par une faible force d'attraction de van der Waal.	L'adsorbate est maintenu à la surface de l'adsorbant par une forte liaison chimique.
Aucun nouveau composé n'est formé dans ce phénomène.	Les composés de surface sont formés dans la chimisorption.
Diminue avec une diminution de la température.	Augmente avec l'augmentation de la température.
C'est un processus réversible.	C'est un processus irréversible.
Il ne nécessite pas d'énergie d'activation.	L'énergie d'activation est requise.
L'énergie d'adsorption est faible (20-40 KJ mol <sup>-1</sup> )	L'énergie d'adsorption est élevée (40-400 KJ mol <sup>-1</sup> ).
Implique la formation du multicouche.	Il ne se forme qu'une seule couche.
L'adsorption est efficace à basse température et à haute pression.	L'adsorption est efficace à des températures élevées.
Il n'est pas de nature spécifique	Il est de nature spécifique.

### 5. Facteurs influençant la biosorption :

Le comportement et la performance de la biosorption sont affectés par les caractéristiques physiques et chimiques de chacun des biosorbant et le sorbat ; en plus des conditions de fonctionnement du processus (M. H. El-Sayed et al ,2014). Les facteurs importants qui influent le déroulement du processus sont les suivants : pH de la solution, la concentration du soluté, la vitesse d'agitation. La biosorption peut être effectuée dans une large gamme de valeurs de pH de 3 à 9 et de valeurs de température de 4 à 90 °C. Comme la taille optimale des particules de biosorbant est comprise entre 1 et 2 mm, l'état d'équilibre de l'adsorption et de la désorption est atteint très rapidement.

#### i) Le pH :

Semble être le paramètre le plus important dans le processus de biosorption : il affecte la chimie de la solution des molécules polluantes organiques, l'activité des groupes fonctionnels dans la biomasse et la compétition entre les polluants (N. Ahalya, 2003) . En effet, le pH de la solution de sorbate joue un rôle vital dans le processus de biosorption car il influence la charge sur les groupes fonctionnels de biosorbent et la dissociation de ces groupes sur les sites actifs. Il a une incidence sur la solubilité du sorbate et son degré d'ionisation. La capacité de biosorption

augmente souvent avec l'augmentation du pH jusqu'à ce qu'elle atteigne le pH optimal où la capacité de biosorption maximale est observée (**Redha 2020**)

**ii) La température :**

Selon la structure et les groupes fonctionnels de surface d'un biosorbant, la température a un impact sur la capacité d'adsorption, à une certaine mesure. Il est bien connu qu'un changement de température altère l'équilibre d'adsorption d'une manière spécifique déterminée par la nature exothermique ou endothermique d'un processus (**Vicentius Ochie Arief, 2008**). Si la température augmente, elle améliore généralement l'élimination du polluant et l'activité et l'énergie cinétique de l'adsorbat, mais peut endommager la structure physique du biosorbant (**Abdi 2015**).

**iii) Le temps de contact :**

Le temps de contact se réfère généralement au temps alloué au processus de bio sorption. La capacité de bio sorption n'est pas directement affectée par le temps de contact entre le biosorbant et le sorbat, mais elle peut agir comme un facteur limitant. Dans les conditions expérimentales (**Redha 2020**).

**iv) Vitesse d'agitation :**

La vitesse de l'agitation améliore l'efficacité d'élimination en réduisant les résistances de transfert de masse, mais seulement jusqu'à une limite optimale au-delà de laquelle l'efficacité baisse probablement due à la fragmentation de la biomasse.

**v) Dose de biosorbants :**

En général, à mesure que la dose de biosorbent augmente, le nombre de sites actifs disponibles augmente et, par conséquent, l'extraction augmente.

**6. Les biosorbats :**

En raison de leur grande disponibilité et des faibles coûts associés, la plupart des biosorbants sont des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés internes qui leur donnent la capacité d'absorption. Un adsorbant est dit « économique » lorsqu'il est disponible dans la nature ou s'il s'agit d'un sous-produit agricole ou d'un déchet industriel et que le coût d'amélioration de sa capacité d'adsorption est faible (**Sabrina BELAID, 2017**).



**i) Les différentes classes de biosorbants :**

Une large gamme de biomatériaux disponibles dans la nature a été utilisée comme biosorbant pour l'élimination des polluants. Tous les types de biomasse microbienne, végétale et animale et leurs produits dérivés ont suscité un grand intérêt de diverses manières et en relation avec une variété de substances. Cependant, ces dernières années, l'attention s'est portée sur les déchets agricoles, les polysaccharides et les biomatériaux de déchets industriels. Parmi ces biomatériaux, le chitosane, un polysaccharide aminé naturel, a reçu une grande attention pour traiter un grand nombre de polluants aquatiques en raison de sa teneur élevée en groupes fonctionnels amino et hydroxyle. En outre, une vaste gamme de matériaux biologiques, en particulier les bactéries, les cyanobactéries, les algues (y compris les microalgues, les macroalgues et les algues), les levures, les champignons et les lichens ont attiré beaucoup d'attention pour l'élimination et la récupération des polluants en raison de leurs bonnes performances, de leur faible coût, et disponibilité en grande quantité.

Un biosorbant peut être considéré comme « économique » s'il satisfait aux exigences suivantes : 1- Abondance dans la nature, 2- Exigence pour un traitement mineur ou sans traitement, 3- être un déchet ou un sous-produit d'autres industries. (El-Sayed, et al, 2014)

Ils ont reçu une attention encourageante, car ils proviennent de sources renouvelables, Bon marché, biodégradable et, après utilisation complète, ne génèrent pas de contaminants secondaires (Adewuyi, 2020)

La catégorie de biosorbant regroupant les matériaux d'origine végétale, proviennent du secteur agricole et forestier. Ce sont des matériaux riches en tanins qui, grâce aux groupements poly hydroxy-polyphénol, leur confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbant d'origine agricole et ceux d'origine industrielle (résidus).

Des études ont montré que les déchets agricoles ont un grand potentiel d'utilisation comme biosorbant en raison de l'énorme ressource de biomasse et de leur contribution à la prévention de la pollution. Environ 5 milliards de tonnes métriques de déchets agricoles sont produites chaque année dans le monde (Abbey,et al , 2023).

Les résidus agricoles, également appelés ressource de biomasse ligno-cellulosique, sont définis comme une biomasse ou co-produit du système agricole et incluent des tiges, feuilles, graines, coquilles, écorces et pailles et les sciures de bois (**Sulyman, et al., 2017**). Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines. Pour cette raison, ils sont appelées substances ligno-cellulosiques.

Les structures de ces substances biochimiques dans certaines parties sont associées à un certain nombre de groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyle, méthyle et carbonyle. Lorsque ces matériaux sont prêts comme sorbants pour leur tâche prévue (c.-à-d. traitement de l'eau), Ces groupes fonctionnels deviennent responsables de la sorption des ions de métaux, des colorants et des molécules pharmaceutiques.

En général, la plupart des biosorbants utilisés étant de la biomasse morte ; cela présente des avantages spécifiques en comparaison à l'utilisation de micro-organismes vivants : les cellules mortes peuvent être facilement stockées ou utilisées pendant de plus longues périodes, la biomasse morte n'est pas soumise aux limitations de la toxicité des polluants, l'apport de nutriments n'est pas nécessaire, les biosorbants chargés d'ions métalliques peuvent être facilement désorbé et réutilisé (**Michalak et al., 2013**).

### **ii) Technologies et techniques basées sur la biosorption :**

Selon la littérature, le processus de bio sorption peut être utilisé à diverses fins en plus être utilisé pour éliminer les polluants toxiques, tels que les polluants et certains composés organiques. Par exemple, l'eau peut être enrichie en utilisant la technologie de bio sorption.

En effet, différents types de biomasses qui ont été enrichies par des de microéléments par biosorption ionique peuvent être utilisés comme additifs biologiques. Outre une teneur élevée en minéraux naturels, de nombreux matériaux, notamment ceux d'origine végétale ou issus de l'environnement, ont la capacité naturelle de lier les minéraux et donc utiliser comme suppléments biologiques pour l'alimentation animale et composants d'engrais avec microéléments (**Izabela Michalak K. C.-K., 2013**).

## iii) Travaux antérieurs :

Ces dernières années, plusieurs études ont été menées sur l'élimination des polluants de l'eau réellement polluée à l'aide du procédé de biosorption en utilisant de la biomasse d'origine agricole ou forestière. Le tableau 8 résume les résultats d'études importantes liées à l'application de la biosorption aux eaux usées contaminées par des déchets pharmaceutiques (K. Vijayaraghavan, 2015).

**Table 4:** Résultats importants tirés de la littérature sur biosorption du plomb par des plantes.

Biosorbant	Déchets pharmaceutiques	Capacité de biosorption	Références
Dechets de tomates	dexamethasone, febantel, procaine, praziquantel, tylosin	461 µg/g 524 µg/g 1230 µg/g 449 µg/g 677 µg/g	Mutavdži'c et al., 2021
Fibres de <i>Luffa cylindrica</i>	dextropropoxyphène paracétamol	12,19 mg/g 97.0873 mg/g	Alouia et al., 2021
Les feuilles d'amande Indien	dicloxacilline	86,93 %	Sunsandee N et al., 2020
Coque de café L'enveloppe de riz	Norfloxacine	20,12 mg/g 33,56 mg/g	Paredes-Laverde, et a., 2018
Composite à base de pelures de pomme de terre	Norfloxacine	5,24 mg/g	Yan et al., 2017
Graines de soja dégraissées	Triclosane	124, 55 mg/g	Gao et al., 2016
Feuilles du thé noir peau de grenade	ofloxacine	6,69 mg/g 10,71 mg/g	Hassan SA et Ali FJ 2014
tige de raisin	paracétamol	2 mg/g	Villaescusa et al., 2010

### 1. Introduction :

Dieu a doté l'humanité de matériaux pour la survie. Les plantes se sont ancrées à la terre mère bien avant que l'homme ne mette ses pieds sur terre. La Plante est une chose vivante qui pousse dans la terre, dans l'eau, ou sur d'autres plantes, a généralement une tige, des feuilles, des racines et des fleurs, et produit des graines.

Il y a environ 480-360 millions d'années, au milieu de l'ère paléozoïque, les plantes étaient originaires et ont évolué (Khandla et al, 2020). Les Oranges sont probablement originaires d'Asie du sud-est, et ont été cultivées en Chine 2500 avant JC. (Nicolosi et al, 2008).

### 2. Orange:

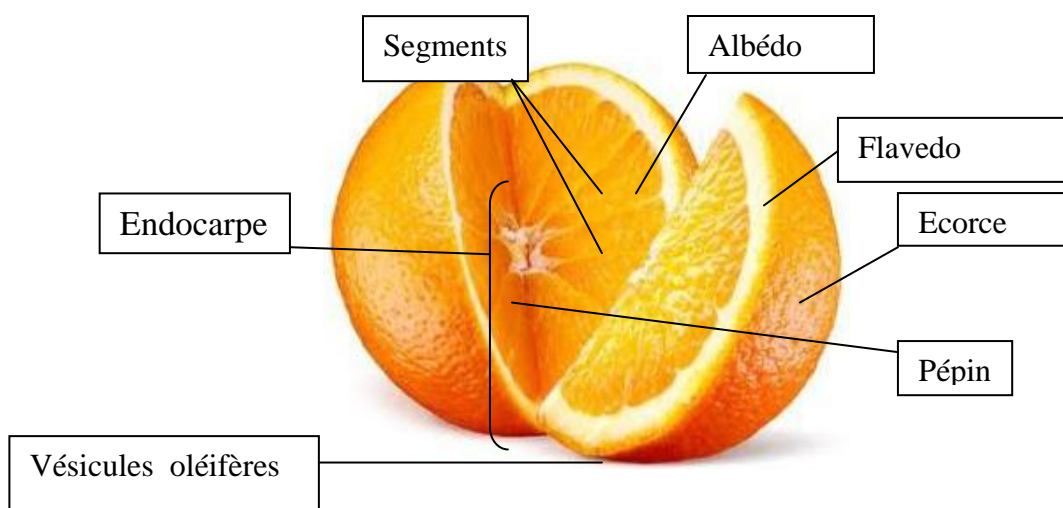
L'orange, le fruit savoureux et juteux, appartenant à la famille Rutaceae est botaniquement connu comme *Citrus sinensis*. L'orange est un hybride entre le pomelo (*Citrus maxima*) et la mandarine (*Citrus reticulata*) (Xu et al 2013). *Citrus sinensis* est l'une des cultures fruitières les plus importantes et les plus répandues, Les orangers sont largement cultivés dans les climats tropicaux et subtropicaux (Milande et al., 2012). Les oranges sont généralement disponibles de l'hiver à l'été avec des variations saisonnières selon les variétés.

**Table 5 :** Classification botanique D'orange (P.milind et al, 2012)

<b>Règne</b>	<b>Plantae</b>
<b>Division</b>	Magnoliophyta
<b>Classe</b>	dicotyledons
<b>Sous classe</b>	Sapindales
<b>Ordere</b>	Rosidae
<b>Famille</b>	Rutaceae
<b>Sous famille</b>	Aurantoideae
<b>Genre</b>	Citrus
<b>Sous genre</b>	Papeda
<b>Espèce</b>	Sinensis

### 3. Description de la taxonomie :

Le fruit peut être globuleux à ovale. Anatomiquement, le fruit se compose de deux régions distinctes : le péricarpe et l'endocarpe. Le péricarpe est aussi connu comme la peau, la croûte ou écorce, et l'endocarpe est également appelé pulpe ou sacs de jus. L'épiderme de cire épicuticulaire avec de nombreuses petites glandes aromatiques d'huile est présent sur l'écorce. Cette glande d'huile donne l'odeur particulière. Le péricarpe se compose de la plus flavedo, ou épiscarp en grande partie fait de cellules parenchymateuses et cuticule. Le flavedo est généralement incolore, spongieux couche interne de mésophylle qui change de caractère et d'épaisseur tout au long du développement du fruit, propriétés qui déterminer la facilité d'épluchage. L'albédo, ou mésocarpe se trouvant sous le flavedo se compose de cellules tubulaires semblables réunies pour constituer la masse tissulaire comprimé dans la zone intercellulaire. L'albédo est riche en flavonoïdes, qui s'il est transféré au jus donne un goût amer. La pulpe est typiquement sucrée et juteuse. la pulpe est divisée en 10-14 segments. Le fruit mûr est classé comme un hespéridium qui est un type de baie avec de multiples graines et est charnu. (S.N. Khandla et al, 2020).



**Figure 7:** Structure du fruit *Citrus sinensis* (Etebu et al., 2014)

#### 4. Partie du fruit étudiée :

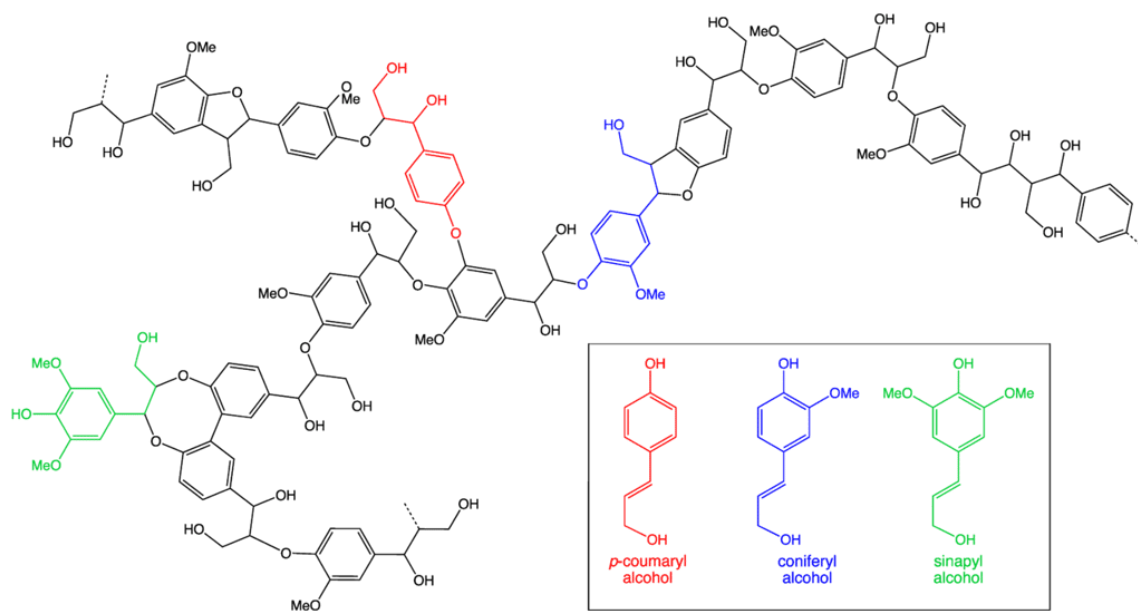
##### i) Ecorces d'orange :

C'est la partie extérieure du fruit. La production annuelle d'écorces d'orange est estimée à 32 millions de tonnes (Abbey et al ; 2023). Des études approfondies ont été réalisées sur l'application de la peau d'orange dans le nettoyage environnemental. Les données disponibles ont révélé que les capacités d'adsorption de l'écorce d'orange varie de 3 mg/g à 5 mg/g (Abbey et al ; 2023).

##### ii) Composition chimique et propriétés physiques de l'écorce d'orange :

La composition chimique de la peau d'orange diffère en fonction de l'emplacement, des variétés, du niveau de maturité, et des conditions de croissance. (Abbey et al ,2023). La peau d'orange est de 97. 83% de matière organique et contient du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du soufre, du chlorure et des cendres. Des chercheurs ont confirmé la composition en matière organique de la peau d'orange, en indiquant que la matière sèche de la peau d'orange est principalement représentée par des protéines et des acides organiques à chaîne courte pas plus de quatre carbones. D'autres révèlent que la peau d'orange contient du sucre soluble, de l'amidon et des fibres, y compris de la cellulose, de l'hémicellulose, de la lignine et de la pectine, ainsi que de la graisse, des protéines et environ 1% d'acides organiques (Zapata et al., 2009). De plus,





**Figure 9:** La structure de la lignine (Van der Hoeven, 2022)

Avec la cellulose et l'hémicellulose, la lignine se trouve dans les parois cellulaires des plantes. Il est le deuxième composé le plus abondant de la biomasse végétale avec un polymère complexe d'hydrocarbures qui se compose de composés aliphatiques et aromatiques. Les unités monomériques de base de lignine sont P-hydroxyphényl, guaiacyl, et syringyl. La lignine est de nature hydrophobe, totalement insoluble dans la plupart des solvants et thermiquement stable, mais sujette à la dégradation par les UV (Bhatia et al, 2020).

La pectine est un polysaccharide complexe trouvé dans les parois cellulaires des plantes et contribue à la fermeté et la structure des tissus végétaux. Ils sont composés d'acide 1,4  $\alpha$ -D-galacturonique (GA) sous forme libre ou estérifiée. Le monomère de base de la pectine comprend rhamnose, galactose, arabinose, glucose et xylose.(D, Mohnen, 2008).

La littérature indique que l'écorce d'orange contient 23% de sucre, 22% de cellulose, 25% de pectines et 11% d'hémicellulose (S. Gaind,2016).



## I) Matériel et méthodes :

Notre travail a été effectué au sein du laboratoire des technologies de séparation et de purification (LTSP) faculté des sciences. Université Abou bakr Belkaid.

Notre étude est basée sur l'élimination des déchets pharmaceutiques par biosorption et pour cela on a :

- Etudier les caractéristiques physico-chimique de notre biosorbant qu'est l'écorce d'orange.
- Montrer l'efficacité de notre biosorbant pour l'élimination du paracétamol (PARA) en étudiant quelques paramètres optimaux pour une meilleur efficacité d'adsorption.
- Etudier les paramètres cinétiques et thermodynamique afin d'essayer de comprendre le mécanisme du déroulement du processus.

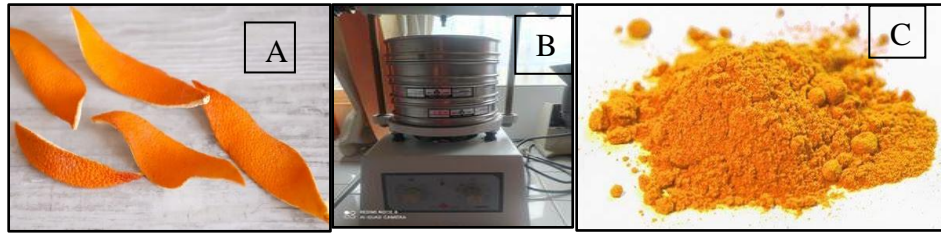
### 1. Produits utilisés :

Les produits chimiques utilisés sont de très haute pureté. Le chlorure de sodium, l'acide nitrique, l'hydroxyde de sodium, le chlorure de fer l'hexacyanoferrate du potassium et l'acide chlorhydrique sont fournis par SIGMA-ALDRICH et CARLOERBA. Les capsules de 1g de Paracétamol ont été apporté de l'officine.

### 2. Préparation de biosorbant :

Le matériel végétal utilisé "*Citrus sinensis* variété Thomson Navel" a été récolté le mois de Décembre 2021 à partir de la Ferme EPE BELAIDOUNI Med, spécialisé en agrumes et céréales, située au sud-ouest de la commune d'ELFEHOUL, TLEMEN.

Les oranges ont été bien lavés sous l'eau courante puis rincés l'eau distillée. Les écorces fraîches ont été séchées à l'air libre à l'abri de la lumière, puis broyées finement à l'aide d'un mixeur électrique afin d'obtenir des poudres granulométriques fine de 250 µm en utilisant un tamiseur de laboratoire (voir figure). Ces dernières sont placées dans des flacons hermétiquement fermés, étiquetés et conservés à température ambiante jusqu'au moment de l'utilisation.



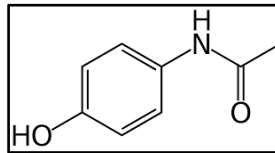
**Figure 10:** : Etapes de préparation du biosorbant (a) EO sèche, (b) tamiseur, (c) poudre d'EO.

### 3. Préparation des solutions :

Le PARA [(N-acétyl-4-aminophénol),], un composé analgésique/anti-inflammatoire couramment appelé aussi acétominophène.

**Table 6: La composition et la structure chimique de PARA.**

Formule	$C_8H_9NO_2$
poids moléculaire	151,17 g/mol,
pKa,	9,5



➤ Pour une solution mère de PARA de concentration 250 mg/l a été préparée à partir d'une pilule du médicament lui-même. Après avoir écrasé la pilule à l'aide d'un mortier, on a pesé 0,062g de poudre, la mettre dans une fiole de 250 ml avec l'ajout de l'eau distillé. Bien agiter jusqu'à ce que la solution soit homogène.

➤ Pour la solution fille de concentration de 20 mg/l, On a utilisé la loi de dilution  $C1 \times V1 = C2 \times V2$ .

Alors on a prélevé 16ml de solution mère de 250mg/l avec une pipette et la mettre dans une fiole de 200 ml et on a complété avec de l'eau distillé jusqu'au atteindre le trait de jauge.

#### 4. Caractérisation physico-chimique :

##### i) Le point de charge nulle :

Le point de charge zéro ou point de charge nulle (*point zero charge* : pzc), désigne où le matériau d'adsorption est à l'état où la densité de charge électrique sur sa surface est nulle.

- le pH est inférieur à la valeur pzc, le biosorbant est positivement chargé.
- le pH est supérieur à la valeur pzc, le biosorbant est négativement chargé.

##### Protocole expérimentale

Pour déterminer le pH (pzc) de notre biosorbant on prépare des solutions de chlorure de sodium à 0,1 M à différents pH allant de 2 jusqu'à 12.

On a mesuré une masse de 2,9g de NaCl qu'on a mis dans une fiole de 500ml et on complète avec l'eau distillé

- Nous prenons 25 ml de la solution préparée, puis nous la versons dans les erlenmeyers et on ajuste le pH de 2 à 12 en ajoutant de l'acide nitrique ou de la soude.
- Nous ajoutons 0,05 d'écorces d'orange à chaque des erlenmeyers puis nous mettons les erlenmeyers sur un agitateur magnétique pendant 24H.
- A la fin de la période d'agitation, on prend les erlenmeyer, on les verse dans les tubes à centrifugation. En fin du processus, le pH final est directement mesuré.



**Figure 11:** Préparation du point de charge nulle sur agitateur multi-poste.

## ii) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

FT-IR signifie infrarouge à transformée de Fourier, la méthode préférée de la spectroscopie infrarouge.

La spectroscopie infrarouge (IR) est principalement utilisée pour l'analyse qualitative moléculaire. Il peut mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR est de 0,75 à 300  $\mu\text{m}$ , mais la plupart des applications sont entre 2,5 et 15  $\mu\text{m}$  ou nombres d'onde de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 670  $\text{cm}^{-1}$  (CAMUT, 2009).

En effet, Dans la spectroscopie infrarouge, le rayonnement IR passe par un échantillon. Lorsque les molécules absorbent de l'énergie sous forme de rayonnement infrarouge, l'amplitude de ces vibrations augmente, revenant à l'état normal avec libération de la chaleur (CAMUT, 2009)

Le spectre résultant représente la transmission de la molécule et création d'une empreinte moléculaire de l'échantillon. Comme les empreintes digitales, il n'y a pas deux structures moléculaires uniques qui produisent le même spectre infrarouge. Cela rend la spectroscopie infrarouge utile pour connaître les différentes fonctions qui sont présente sur la surface de notre biosorbant.

Les spectres IRTF de l'EO avant et après extraction du PARA ont été réalisés sur un appareil de marque Perkin Elmer.

## 5. Dosage de paracétamol par spectrophotométrie ultraviolet-visible :

La spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-vis) est une méthode analytique largement utilisée, capable de mesurer la concentration d'une espèce à analyser dans un échantillon liquide transparent. L'espèce à analyser doit absorber la lumière dans la gamme du spectrophotomètre, qui se situe généralement dans une plage de longueur d'onde de travail comprise [190 - 1000 nm] (Alexander G. Shard, 2020).

Le principe le plus important dans l'analyse de l'absorption est la loi de Beer-Lambert. Cette loi indique que, pour une solution idéale donnée, il existe une relation linéaire entre la concentration et l'absorbance à condition que la longueur du trajet soit maintenue constante ; l'absorptivité ( $\epsilon$ ) est une constante pour chaque molécule et pour chaque longueur d'onde

$$A = \epsilon l C \quad (1)$$

Où  $\varepsilon$  : coefficient d'adsorption moléculaire,  $C$  : concentration et  $l$  : trajet optique. A condition que  $\varepsilon$  et  $l$  sont maintenues constantes pour un ensemble donné d'expériences, un tracé de l'absorbance de l'échantillon en fonction de la concentration de la substance absorbante devrait donner une ligne droite (**Upstone, 2000**).

Pour connaître la concentration du PARA restant après adsorption, nous avons utilisé une méthode de dosage spectrophotométrique décrite par : RSC advancing the chemical sciences.

*Le protocole expérimental* est comme suit :

Prendre 1ml d'une solution de PARA à doser dans un tube gradué. Ajouter 200 $\mu$ l d'une solution de chlorure de fer (III) 0,02 M et 400  $\mu$ l d'une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium 0,002 M. Laisser incubé 10 minutes puis ajouter 100  $\mu$ l d'acide chlorhydrique à 5 M. Compléter au trait de 5mL avec de l'eau déminéralisée.

Après 20 minutes d'incubation, mesurer l'absorbance à 700 nm par un spectrophotomètre UV-Visible.

Le dosage du PARA nécessite l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

À partir de la solution mère de PARA (250 mg/L), et en utilisant la loi de dilution  $C_1V_1 = C_2V_2$ , on a préparé des solutions filles de différentes concentrations qui appartiennent au domaine de validité de la loi de Beer Lambert (obtention d'une droite en traçant  $A=f(C)$ ). Une fois préparées, elles sont analysées par spectrophotométrie UV-VISIBLE à une longueur d'onde de 700 nm en suivant le même protocole de dosage précédent.

## **6. Etude paramétrique :**

### **i) Etude cinétique :**

Pour la détermination du temps de contact, on introduit :

→5 ml de solution de PARA de 20 mg/l avec une masse de 0,010g d'écorce d'orange.

→Echantillonnage dans le temps était choisie entre 30 secondes jusqu'à 30 minutes.

→la vitesse d'agitation a été fixée à 250 tr/min.

→prélèvements sont effectués à des intervalles de temps, puis centrifuger pendant 5 minutes dans une centrifugeuse.

Après on dose avec la méthode de dosage décrite plus haut.

Enfin, on va lire les absorbances de chaque prélèvement dans UV\_Visible et calculer le rendements selon l'équation :

$$R (\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

Où  $C_i$  est la concentration initiale

$C_f$  est la concentration finale

La capacité d'adsorption ( $q_t$ ) du PARA est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \dots\dots\dots(2)$$

$C_i$  : la concentration initiale du PARA dans la phase aqueuse.

$C_e$  : la concentration du PARA dans la phase aqueuse à l'équilibre.

$V$  : le volume de la solution aqueuse.

$m$  : la masse de l'adsorbant

### ii) Effet de pH :

Après avoir fixé le temps optimal, et à l'aide d'un pH mètre on a ajusté le pH de la solution de 20mg/l à 2, 5, 6, 7, 8 et 9. On prélève 5 ml de solution de PARA à différent pH dans des erlenmeyers avec une masse de 0,01 g d'EO.

Ces erlenmeyers sont placé sur agitateur magnétique pendant 3min (temps d'équilibre). Après avoir séparé les deux phases solide et liquide, on a dosé la phase aqueuse (la concentration du PARA restant) par UV-Visible en utilisant la méthode de dosage du PARA comme indiqué précédemment et enfin on a calculer le rendements selon l'équation (1).

### iii) Effet de température :

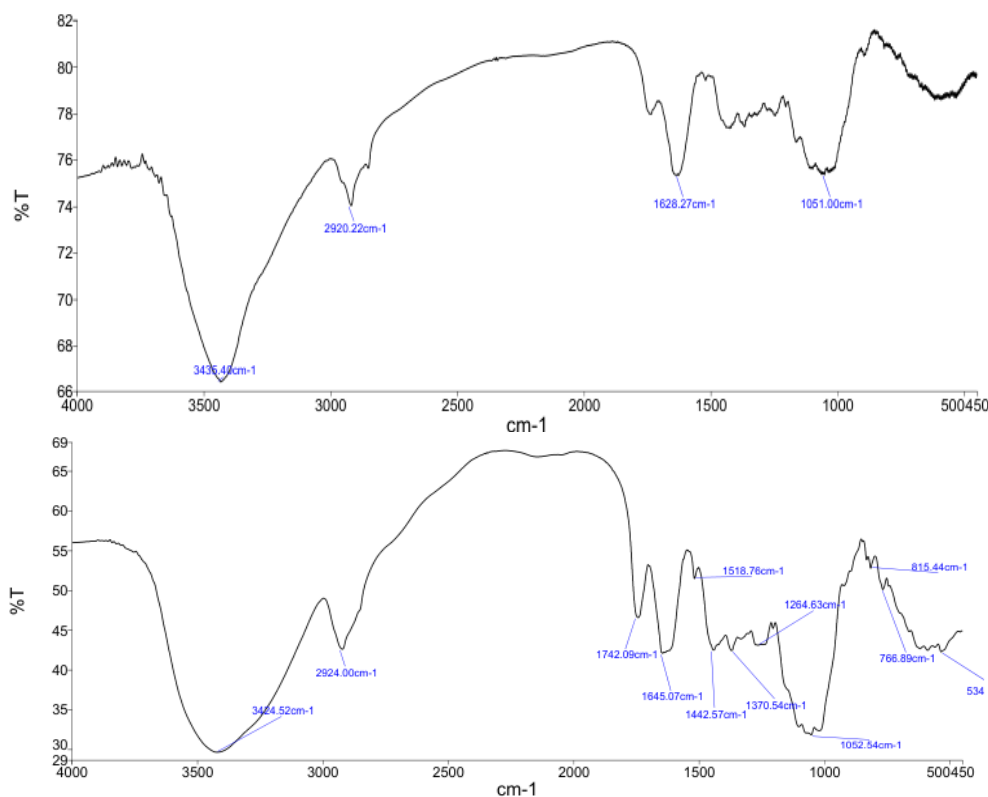
Dans cette étude, On introduire 5 ml de la solution du para avec 0.010 g d'écorce d'orange, le mélange est agité vigoureusement pendant 20 minutes sur une plaque agitatrice-chauffante équipée d'un régulateur de température (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C). Après 3 minutes d'agitation, le mélange est séparé par centrifugation et analysé par UV-Visible Comme indiqué précédemment. Les rendements sont calcules selon l'équation (1).

## II) Résultats et discussion :

Dans cette partie met en évidence la présentation des résultats qu'on a interpréter et essayer de discuter.

### 1. Caractérisation physico-chimique du biosorbant:

#### i) Spectroscopie IRTF :



**Figure 9:** Spectres IR de l'EO avant (haut) et après (après) adsorption du paracétamol

Les principaux groupes élémentaires présents dans notre biosorbant, les écorces d'orange ont été réalisés par l'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier. Les différents pics représentent les différents types de groupements chimiques présents à la surface de notre biosorbant comme le montre la figure ....

Le spectre IR de l'EO avant adsorption de la figure ...montre les bandes d'absorption suivantes :

- Une bande intense et large en présence de liaison hydrogène à  $3424\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la liaison O-H des groupements hydroxyls.
- Une faible bande à  $2924\text{ cm}^{-1}$  correspond à des vibrations d'étirement caractéristiques des vibrations des groupements alcane C-H ce qui représente la nature aliphatiques de l'écorce d'orange.
- Une bande à  $1742\text{ cm}^{-1}$  correspond à la présence des groupements C=O qui peut être présente dans la fonction carboxylique  $1370\text{ cm}^{-1}$  sur notre spectre.
- La bande moyenne et un peu large à  $1645\text{ cm}^{-1}$  correspond à des vibrations d'élongation asymétrique de la liaison C=O d'un carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ).
- Les bands at  $1442$  et  $1518\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribué à la déformation du méthoxy et la vibration des groupements C=C des cycles aromatiques.
- Les petites bandes a  $766$  et  $815$  correspondent aussi à la présence de composés aromatiques tels que les polyphénols.
- Une petite bande située à  $1052\text{ cm}^{-1}$  correspond à des vibrations d'étirements de la liaison C-N d'une amine aliphatique confirme la structure de la lignine de l'écorces d'orange.
- Tous ces groupes sont des sites de liaison potentiels pour le paracétamol.
- Le spectre IR obtenu de l'écorce d'orange après adsorption du PARA est presque similaire dans le nombres de pics à celui observé pour le PARA de départ sauf qu'il y a une diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption cité précédemment, et il n'y a une vibration ou la disparition de nouvelle bandes, cela suggère qu'il ya une réaction chimique . On peut conclure que l'interaction entre le PARA et le biosorbant et de nature physico\_chimique utilisant des liaisons de type Van der Waals et des liaison covalentes de type. Ceci pourra être confirmé par l'analyse thermodynamique (**Jing Ru et al, 2021**).

### ii) Point de charge nulle :

L'analyse du  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ , qui est caractérisée par la condition de pH selon laquelle les quantités de charge des groupes fonctionnels acides et basiques sont égales, contrôle également la présence de charge de surface. En effet,

- Si le pH est inférieur a la valeur du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , le biosorbant est positivement chargé
- Si le pH est supérieur a la valeur du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , le biosorbant est négativement chargé



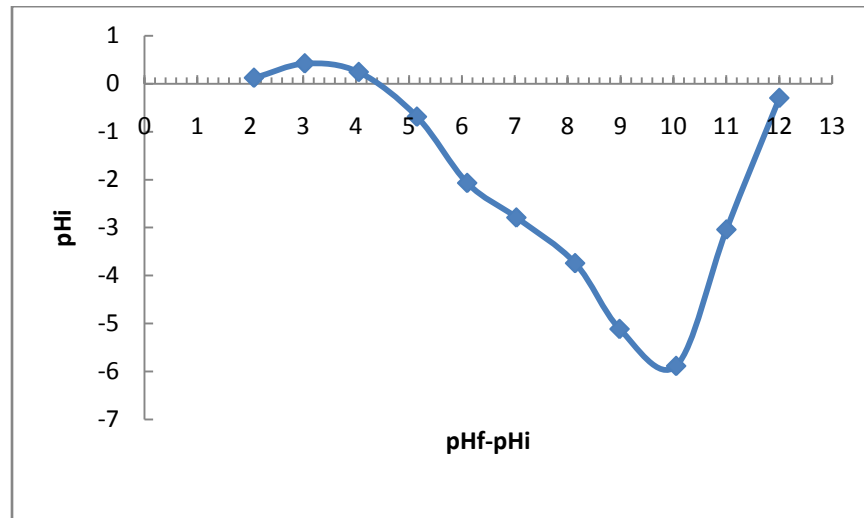


Figure 10: Courbe de point de charge nulle de la caroube

V=5mL, m=0,01g, C=20ppm, t=24h

La figure montre que le point de charge nulle de l'EO est égal à 4,4.

A  $\text{pH} < 4,4$  la charge de surface d'EO est globalement positive, du fait de la fixation des protons, et inversement, à  $\text{pH} > 4,4$  la charge de surface est négative.

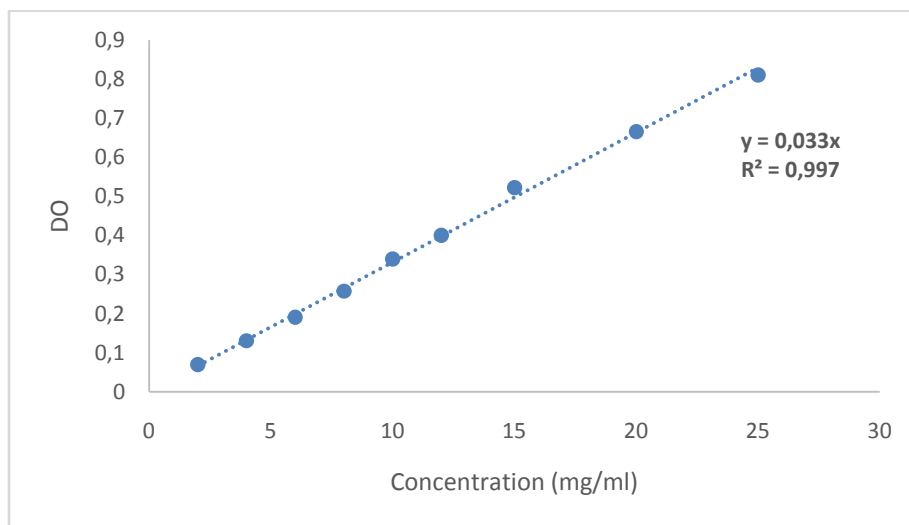
Le point de charge nulle délimite le domaine de pH dans lequel on doit travailler. En effet, le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  d'EO ainsi que le  $\text{pK}_a$  du PARA sont des facteurs importants affectant le processus d'adsorption.

Selon la littérature (**Igwegbe et al., 2021**), la constante de dissociation ( $\text{pK}_a$ ) du paracétamol est de 9,38. Par conséquent, le PARA existe en tant qu'espèce non chargée (ou forme moléculaire) sous pH solution de 4,4 à 9. Ce qui suggère que l'attraction électrostatique sera probablement exclue dans cette étude. Une conclusion analogue a été rapportée dans la littérature.

Étant donné que le processus d'adsorption n'impliquait pas l'attraction électrostatique, l'efficacité d'adsorption du PARA sur l'EO sera moins affectée par le changement de pH de la solution (voir plus loin) (**Nguyen et al., 2020**).

## 2. La courbe d'étalonnage du PARA :

La courbe d'étalonnage du paracétamol est représentée dans la figure suivante :



**Figure 13: Courbe d'étalonnage du paracétamol a différentes concentration**

La courbe est une droite de coefficient de corrélation  $R^2=0,9976$  dans l'intervalle de concentration choisi, on a obtenu un graphique d'étalonnage linéaire, où la loi de Beer-Lambert est respectée.

L'équation de la courbe est de la forme : **Absorbance=0,0332 × [Paracétamol]**

Pour déterminer la concentration en paracétamol dans nos échantillons, la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance est tirée de cette équation.

$$[\text{Paracetamol}] = \frac{\text{absorbance}}{0,0332} \quad \dots\dots\dots(3)$$

## 3. Etude paramétrique de l'adsorption du paracétamol par l'EO:

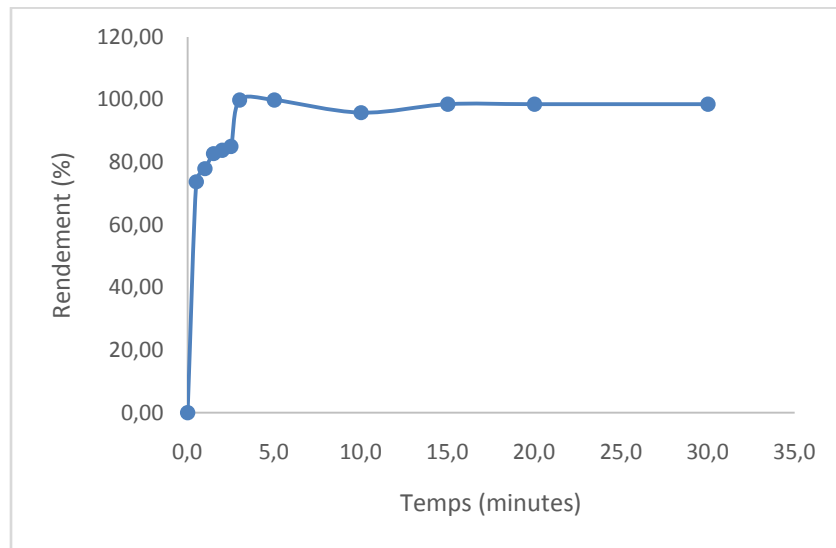
### i) Effet de temps :

Le temps d'équilibre est le temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre d'échange du paracétamol entre la phase aqueuse et le biosorbant.

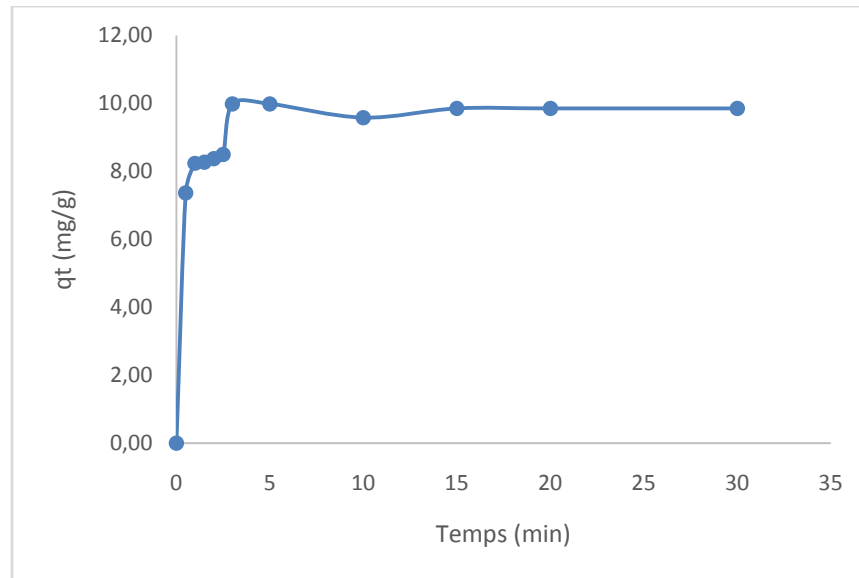
A partir de l'équation de la courbe d'étalonnage, on a pu déduire les concentrations en PARA, à partir desquelles on a pu calculer les rendements d'extraction et les capacités d'adsorption par les équations (1) et (2).

Les rendements et capacités d'extraction obtenus sont représentés dans les figures

.



**Figure 11: Rendement d'extraction en fonction du temps.**



**Figure 12: Capacité d'extraction (qt) en fonction du temps**

$$V = 5\text{mL}, m = 0.01\text{g}, \phi = 250 \text{ tr/min}, t = 3\text{min}, C_i = 20\text{ppm}$$

La figure montre la variation des rendements en fonction du temps. On observe une augmentation du rendement d'extraction jusqu'à atteindre un maximum à 3 minutes avec un rendement de 99,85 %, et après les 3 minutes on remarque que le rendement reste stable.

La stabilité pourrait être expliquée par une saturation des sites actifs disponibles à la surface du biosorbant. C'est une cinétique très rapide ce qui nous permet de conclure que cette extraction à l'échelle industrielle sera très prometteuse.

Le temps où le rendement étant optimal (à 3 min) était retenu comme étant le temps de contact à l'équilibre utilisé pour la suite de notre étude.

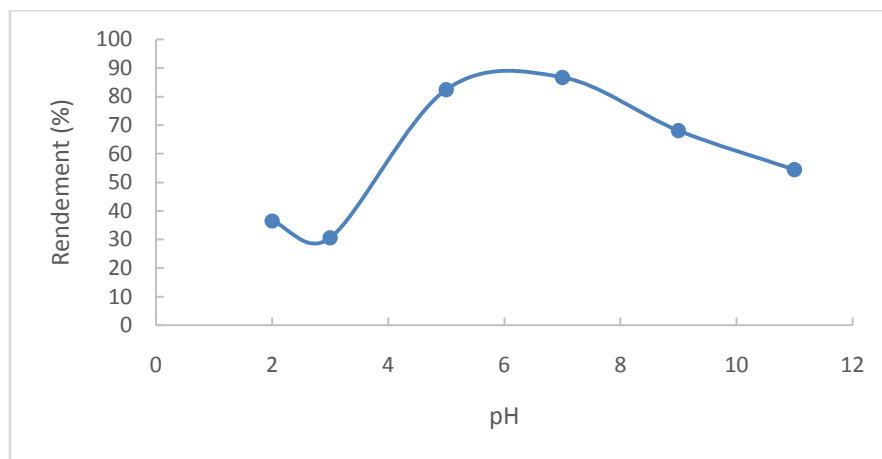
A partir de la figure 15, on a pu déduire que la capacité d'adsorption du PARA au temps d'équilibre est égale à 10 mg/g.

Une étude menée par Villaescusa et ses collaborateurs en (2011) en utilisant les tiges de raisins comme biosorbant ont trouvé une capacité d'adsorption de 2 mg/g, qui est une capacité plus faible en la comparant avec celle trouvée avec l'EO.

La capacité d'adsorption trouvée par les charbons actifs étant élevée de 200 à 300mg/g (**Ruiz et al., 2010**) ceci pourrait être expliqué par le fait que ce sont des matériaux synthétiques en les comparant avec notre biosorbant naturels qui, à l'inverse il présente l'avantage de ne nécessiter aucun prétraitement coûteux.

### ii) Effet de pH :

Le pH initial en phase aqueuse est un facteur important, il influence sur la capacité d'adsorption du PARA par le biosorbant. Le pH agit simultanément sur la stabilité du complexe PARA-EO et sur la forme ionisée de notre extractant (l'écorce d'orange). Un certain nombre d'extractions ont été effectuées à un pH initial de la solution du paracétamol ajusté à 2, 5, 6, 7 et 8. Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure



**Figure 13: Rendement d'extraction du paracétamol en fonction du pH**

$$V = 5\text{mL}, m = 0,01\text{g}, [\text{PARA}] = 20\text{ppm}, \phi = 250 \text{ tr/min}, t = 3\text{min}.$$

D'après la figure 16 on remarque que le rendement est faible aux pH acide de la solution. L'efficacité d'élimination augmente et reste constante entre pH 5,0 et 7,0. Ensuite elle diminue vers le pH 11.

Le pH de la solution, le pKa (9,38) de l'acétaminophène (**Igwegbe et al., 2021**) et le pH<sub>pzc</sub> (4,4) des EO sont des facteurs importants affectant le processus d'adsorption.

Les électrolytes faibles, comme le paracétamol, coexistent à la fois sous forme ionisée (une base) et non ionisée (un acide). La distribution des formes acides et basiques dépend strictement du pH de la solution et leur interaction avec le solide peut favoriser ou défavoriser le processus d'adsorption si les forces d'attraction ou de répulsion priment, respectivement.

La concentration de ces conjugués dépend du pH et du pKa de la solution (9,38 pour le paracétamol) tels qu'exprimés dans l'équation de Henderson-Hasselbalch. À partir de cette équation, la quantité de formes acides et basiques peut être calculée. Par exemple, 90 % du paracétamol est sous sa forme protonée jusqu'à pH 7, alors qu'en milieu basique le proton du groupe phénol est éliminé, et à pH 11, on retrouve 90 % de la base déprotonée. La présence de charges sur la surface du biosorbant correspondant à un pH de solution spécifique est déterminée par  $pH_{PZC}$ . Cela représente le pH de la solution auquel la charge de surface nette est neutre. Rappelons ici qu'à un pH de solution inférieur à cette valeur, la surface du biosorbant a une charge globalement positive. À un pH de solution supérieur à  $pH_{PZC}$ , la surface du biosorbant devient chargée négativement, en raison de la déprotonation des groupes fonctionnels (**Bernal et al., 2017**).

Au-dessous d'un pH initial égal à 4,4, le rendement d'extraction est faible. Un milieu acide fort défavorise l'élimination du PARA, cela est justifié par les forces de répulsion électrostatique qui se produisent entre la surface positive de l'écorce d'orange car il est chargé positivement à un pH < 4,4 (déterminée précédemment) et les molécules du PARA sont sous forme de cations PARA.

L'efficacité d'élimination a diminué au pH de la solution au-delà des valeurs de pKa du PARA. Le PARA étant sous forme anionique à pH 11. De plus, la surface de l'EO étant chargée négativement à un pH de solution supérieur à la valeur  $pH_{PZC}$ . Cette situation a provoqué une répulsion électrostatique entre le PARA et les EO. Par conséquent, l'efficacité d'élimination du PARA diminue à cette valeur de pH.

Étant donné que les molécules de PARA sont principalement sous forme neutre ou non ionique entre des valeurs de pH de solution de 3 et 9, l'efficacité d'adsorption n'a pas changé dans cette plage de pH (reste constante). L'élimination la plus élevée a été déterminée comme étant de 86 % au pH naturel de la solution.

En effet, à pH 7, la surface de EO est chargée positivement et le paracétamol est majoritairement sous forme neutre, donc ni répulsion ni adsorption ne sont favorisées.

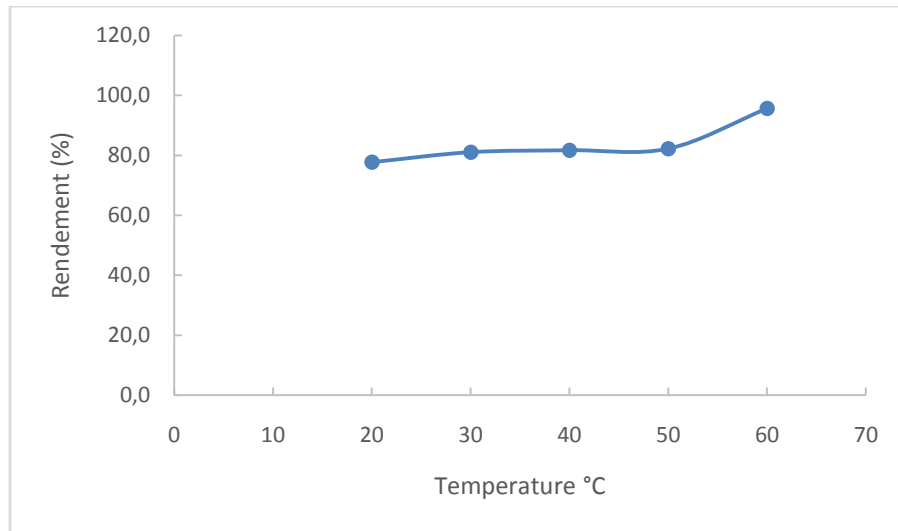
**Aydın et ses collaborateurs (2023)** affirment que l'adsorption de composés aromatiques en solution aqueuse peut se produire selon trois mécanismes différents : interactions dispersives par les électrons  $\pi$ , formation de liaisons hydrogène et complexes d'électrons donneur-accepteur. L'adsorption du paracétamol sur les EO devrait impliquer tous ces mécanismes. Cependant, l'adsorption due aux interactions des électrons  $\pi$  semble prédominante et ceci d'après le mécanisme proposé par **Villaescusa et ses collaborateurs (2011)** où ils expliquent que les interactions d'empilement  $\pi$  et les liaisons hydrogène avec la lignine semblent fournir une contribution principale à l'adsorption du paracétamol sur l'EO. Cependant, étant donné que l'adsorption a lieu dans l'eau, une contribution favorable supplémentaire devrait provenir de l'effet hydrophobe accompagnant l'association de la fraction aromatique du PARA avec les composants aromatiques de la lignine.

L'interaction  $n-\pi$  (également connue sous le nom de "mécanisme complexe donneur-accepteur") a d'abord été proposée par Mattson et ses collaborateurs [48] pour l'adsorption du phénol et des nitrophénols sur les biosorbants à base de lignine. Dans un tel mécanisme, l'oxygène carbonyle à la surface du biosorbant agissait comme un donneur d'électrons, tandis que les cycles aromatiques du phénol du PARA agissaient comme un accepteur d'électrons.

La figure du spectre IR de EO indique qu'après adsorption du PARA, l'intensité de la bande pertinente à environ  $1630\text{ cm}^{-1}$  (les groupes  $\text{C}=\text{O}$ ) a diminué. Le résultat a suggéré qu'il y avait une grande contribution de l'interaction  $n-\pi$  au cours du processus de biosorption.

### **iii) Effet de température :**

L'effet de la température sur l'extraction du para a été étudié aux températures 20-25-30-40-50-60°C, les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :



**Figure 14: Rendement d'extraction en fonction de la température.**

$V=5\text{ml}$ ,  $m=0.010\text{g}$ ,  $\phi =250\text{tr/min}$ ,  $t=3\text{min}$ ,  $\text{pH}= 7$ .

On remarque que quelque dans l'intervalle de température entre 20 et 50 °C, le rendement restepresque le même. A 60 °C on note une augmentation du rendement jusqu'à environ 98%.

Le rendement élevé et la rapidité de la cinétique à 60°C, suggère la nature endothermique du processus d'élimination du PARA par l'EO ce qui va être confirmé par l'étude des paramètres thermodynamiques (voir plus loin).

Vu qu'on constate une légère augmentation du rendement (d'environ 10%) à 60°C, ça pourra nous permettre de choisir la température ambiante (20°C) comme température optimale, donc n'utilisant pas d'apport externe d'énergie ce qui se traduira pas un gain du coût de la technique si elle est reproduite à l'échelle industrielle.

#### **4. Etude cinétique :**

Pour connaître la cinétique d'adsorption, deux équations cinétiques simples sont largement utilisées comme modèles pour connaître les phénomènes qui régissent le processus d'adsorption :

##### **i) Modèle de pseudo premier ordre :**

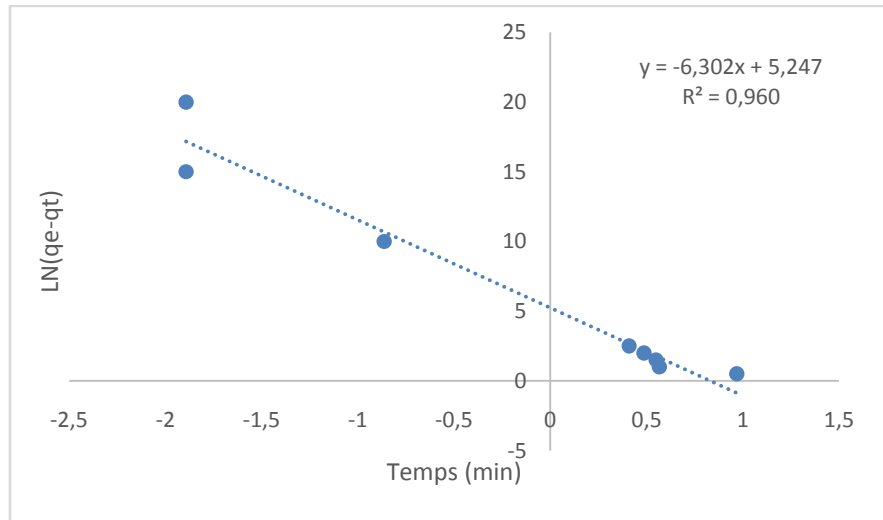
Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps « t »



L'équation 1 exprime la forme linéaire du modèle pseudo premier ordre :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}(Q_e) - K_1 \cdot t \dots (4)$$

Où  $K_1$  (1/min) est la constante de vitesse



**Figure 15: Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du PARA**

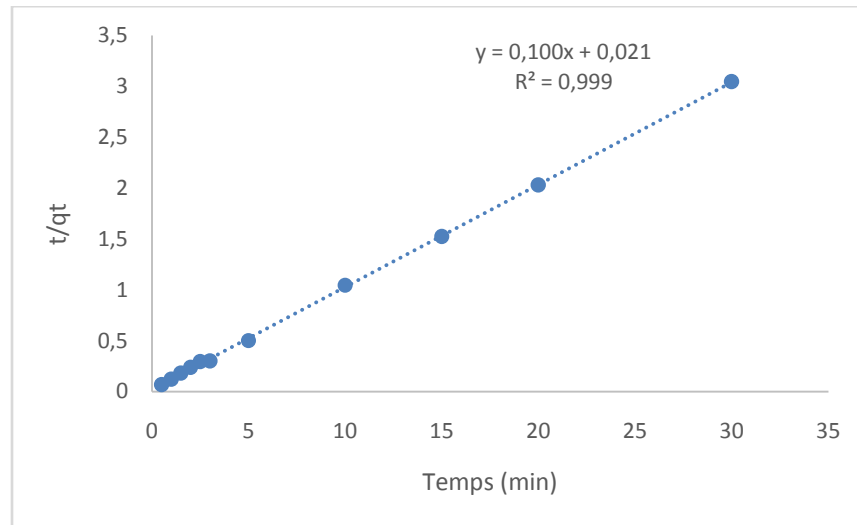
$[\text{PARA}]_0 = 20\text{ppm}$ ,  $m = 0,01\text{ g}$ ,  $V = 5\text{ mL}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 7$ ,  $\phi = 250\text{ t/min}$

D'après la valeur du coefficient de corrélation qui est inférieur à 1 (0,96), cela qui signifie la non linéarité de l'équation du pseudo premier ordre, on constate que cette dernière est n'est pas applicable dans le cas de la rétention du paracétamol, et cela fait appel à l'application du modèle de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre.

### ii) Modèle de 2<sup>ème</sup> pseudo ordre :

L'équation 2 : présente l'équation de pseudo-second ordre, et à partir cette dernière on peut calculer le constant de vitesse  $K_2$  graphiquement en traçant  $t/q_t$  en fonction de  $t$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right) \dots (5)$$



**Figure 16: Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du PARA**

$[\text{PARA}]_0 = 20\text{ppm}$ ,  $m = 0,01\text{ g}$ ,  $V = 5\text{ mL}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 7$ ,  $\phi = 250\text{ t/min}$

La figure ci-dessus montre l'application du modèle de pseudo-second ordre pour la cinétique d'adsorption du paracétamol ou la valeur de  $R^2$  qui pratiquement est égale à 1 (0,999) ce qui présente une parfaite linéarité de l'équation de pseudo 2<sup>nd</sup> ordre. L'analyse cinétique du pseudo-second ordre révèle que les valeurs initiales du rendement augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. A des concentrations faibles du polluant en solution, la probabilité de collision entre les espèces est faible, par conséquent la liaison des adsorbats sur les sites de l'adsorbant sera plus rapide (Kavand et al. 2014). D'après le coefficient de corrélation le modèle cinétique du pseudo-second ordre est meilleur que celui du pseudo-premier ordre.

Les résultats sont résumés dans le tableau ....

Table 7: Comparaison des paramètres des deux modèles cinétiques

$Q_e(\text{mg/g})$ ,  $k_1(\text{min}^{-1})$ ,  $k_2(\text{g/mg. min})$

Modèles / Paramètres	$R^2$	$Q_e$ (théorique)	$Q_e$ (expérimentale)	Constante de vitesse
Pseudo-premier ordre	0,96	10	14,26	$K_1=6,3025$
Pseudo-second ordre	0,99	10	9,94	$K_2= 1,09$

A partir des paramètres qui sont donnés dans le tableau 8 la capacité de rétention à l'équilibre ( $Q_e$ ) est égale à 10mg/g à partir du graphique, la valeur trouvée expérimentalement est égale à 9,94 mg/g. Cette proximité du résultat prédit permet de confirmer l'adéquation du modèle choisie (Afolabi et al., 2020).

### 5. Etude des paramètres thermodynamiques:

Les paramètres thermodynamiques de extraction peuvent être déterminés en examinant l'impact de la température dans des situations opératoires telles que : l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ).

Les formules suivantes sont utilisées pour déterminer ces paramètres thermodynamiques :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \dots \dots \dots (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots \dots \dots (7)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots \dots \dots (8)$$

$K_c$ : constante d'équilibre

$R$  : constante de gaz parfait (8,314 J/mol\*K)

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés graphiquement en traçant  $\ln K_c$  en fonction de l'inverse de la température (figure 20).

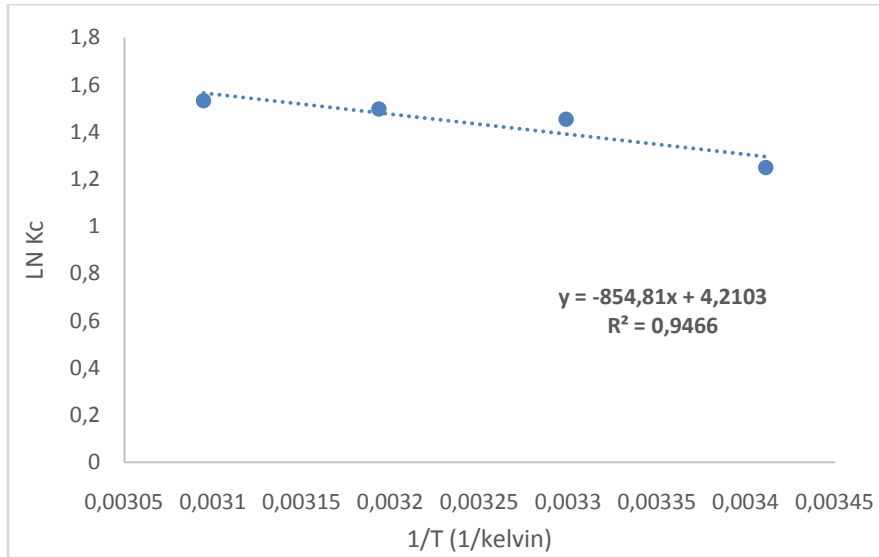


Figure 17: Variation de Ln K<sub>c</sub> en fonction de 1/T.

La courbe de la (Figure 20) : est une droite d'équation suivante :

$$\text{Ln Kc} = -854,81 / T + 4,2103 \dots \dots \dots (9)$$

Avec un coefficient de corrélation R<sup>2</sup> égale à 0,9466.

La comparaison entre l'équation (7) et (9) nous donne :

$$-\Delta H^\circ / R = -854,81 \rightarrow \Delta H^\circ = -(8,314 \times (-854,81)) \times 10^{-3} = +7,103 \text{ KJ/mol.}$$

$$\Delta S^\circ = 4,2103 \times 8,314 \times 10^{-3} \rightarrow \Delta S^\circ = +0,035 \text{ KJ/mol.K}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Table 8: Evaluation du graphe Ln k<sub>c</sub> en fonction de 1/T.

T (K)	ΔH° (KJ /mol)	ΔS° (KJ/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
293,15	+7,103	+0,035	-30,42	0,9466
303,15			-36,61	
313,15			-38,93	
323,15			-41,14	

De ce tableau on remarque que :

- ✓ Le processus d'extraction du PARA est endothermique (ΔH° > 0) : chimi-physisorption.

- ✓ L'entropie positive ( $\Delta S^\circ > 0$ ) indique la formation d'espèces instables dans le milieu d'extraction, le désordre augmente légèrement vu la petite valeur.
- ✓ Le processus d'extraction du paracétamol est spontané ( $\Delta G^\circ < 0$ ).

Généralement, le changement de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  pour la physisorption est entre  $-20$  and  $0$  kJ/mol, mais pour la chimisorption, elle est comprise entre  $-400$  to  $-80$  kJ/mol et entre  $-20$  et  $-80$  KJ/mol elle est dite chimi-physisorption (**Tunali et al., 2006**). L'adsorption est dite physico-chimique puisque  $\Delta G$  est compris entre  $-20$  et  $-80$  KJ/mol donc l'interaction est de nature covalente, forte, ce qui confirme le résultat trouvé par l'IR et qui suggère que la biosorption était de nature hétérogène.

La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs indique que l'adsorption du PARA par l'écorce d'orange est un processus favorable et spontané à toutes les températures étudiées dans ce travail indiquant que le médicament a une forte affinité avec l'adsorbant (**Sahmoune, 2018 ; Kerzabi et al., 2022**).

Il est également possible d'observer que la variation d'énergie libre de Gibbs augmente avec l'augmentation de la température, indiquant que le processus d'adsorption est plus favorable à des températures plus basse. Cela soutient notre choix d'avoir pris la température ambiante comme température optimale.

Le caractère endothermique a été confirmé à partir de la valeur positive calculée pour le  $\Delta H$ , confirmant les résultats obtenus dans la figure ... où il est possible de constater une augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température. La valeur  $\Delta H$  obtenue pour le PAR,  $+7,103$  KJ/mol, indique que le processus d'adsorption est d'origine physique. **Duta et al. (2015)** ont vérifié que le processus d'adsorption du paracétamol dans le charbon actif des feuilles de thé est de nature physique. Le  $\Delta H$  obtenu dans cette étude était de  $9,48$  kJ mol<sup>-1</sup>.

La valeur positive de  $\Delta S$  suggère une augmentation du désordre de l'interface solide/soluté lors de l'adsorption des médicaments sur les EO. Dans cette étude, la valeur de  $\Delta S$  obtenue était de  $+35$  J/mol.K. Des valeurs positives indiquent une forte affinité des médicaments avec le GAC (**Krummenauer Haro et al., 2021**).

## Conclusion

---

A partir de cette présente étude, nous pouvons conclure que l'écorce d'orange utilisée comme biosorbant à faible coût issu de la biomasse végétale forestière et agricole, était un véritable adsorbant vert qui peut éliminer efficacement le paracétamol, un déchet pharmaceutique, en solution aqueuse.

L'extraction solide-liquide des déchets pharmaceutique dépendait de plusieurs paramètres à savoir : le pH, le temps de contact et la température. Les résultats ont montré que l'adsorption maximale se produit à pH=7. L'équilibre d'adsorption a été atteint au bout de 3 min. On observe que le meilleur rendement a atteint les 98%. Les données cinétiques ont été décrites avec succès par un modèle cinétique de pseudo-second ordre pour le PARA.

Afin de déterminer la spontanéité du processus de l'adsorption, l'enthalpie, l'énergie libre de Gibbs et l'entropie ont été déterminées. Le signe négatif de l'énergie de Gibbs indique que l'adsorption du paracétamol par le biosorbant est favorable et spontanée et qu'on est en présence d'une biosorption hétérogène de nature chimique et physique, d'où la possibilité de régénérer notre biosorbant pour plusieurs cycles d'adsorption. Cette physi-chimisorption a été confirmée par la caractérisation des groupements fonctionnels hydroxyls, C-O et N-H de la surface du biosorbant par IR, ce qui suggère que le mécanisme par lequel le PARA a été éliminé par l'EO était l'intervention des liaisons hydrogènes, interactions  $\pi$  et liaisons hydrophobes avec les fibres de lignines présents à la surface de notre biosorbant. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique.

Tous les résultats ont montré que la poudre de l'écorce d'orange utilisée comme biosorbant est une alternative très prometteuse pour l'élimination du PARA en solution aqueuse. Ce nouveau matériau vert obtenu à partir de la plante *Citrus sinensis* s'est avérée efficace, économique et respectueuse de l'environnement pour la purification des eaux contaminées par le PARA. Ce biosorbant peut être utilisé potentiellement pour l'élimination d'autres polluants nocifs de nature organique ou inorganique.

## Références bibliographique

---

Adrián Bonilla-Petriciolet, Didilia Ileana Mendoza-Castillo, Hilda Elizabeth Reynel-Avila, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification (2017) 2-7

Ahmed Taifi, Ola Kamal A. Alkadir, Athraa A. Oda, Aseel M. Aljeboree, Abdul Latif Al Bayaa, Ayad F. Alkaim and Salwan Ali Abed, Biosorption by Environmental, Natural and Acid-Activated Orange Peels as Low-Cost Adsorbent: Optimization of Disperse Blue 183 as a Model (2022) doi:10.1088/1755-1315/1029/1/012009

Andrea Lister, Christine Regan, Jessica Van Zwol, Glen Van Der Kraak, Inhibition of egg production in zebrafish by fluoxetine and municipal effluents: A mechanistic evaluation, Aquatic Toxicology 95 (2009) 320–329

A. ALOUI, A. ZERTAL, ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU PARACETAMOL PAR LE CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX, 2016

Adewale Adewuyi, Chemically Modified Biosorbents and Their Role in the Removal of Emerging Pharmaceutical Waste in the Water System, Department of Chemical Sciences, Faculty of Natural Sciences, (2020)

Ali Ali Redha (2020) Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption, Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 27:1, 183-193, DOI: 10.1080/25765299.2020.1756177

Amel Alouia,b, Nouzha Bouziane, Hacene Bendjeffal,b,c,\* , Yacine Bouhedjac, Abdennour Zertal, 378 Biosorption of some pharmaceutical compounds from aqueous medium by *Luffa cylindrica* fibers: application of the linear form of the Redlich–Peterson isotherm equation (2021) 367–378 doi: 10.5004/dwt.2021.26736 214

Amine Elmouatezz Bellah Kermia, Djamila Fouial-Djebbar, Mohamed Trari, Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers, C. R. Chimie 19 (2016) 963e970 <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.005>

Bagheri H, Roostaie A, Baktash MY (2014) A chitosan-polypyrrole magnetic nanocomposite as  $\mu$ -sorbent for isolation of naproxen. Anal Chim Acta 816:1–7.

Brian Quinn, François Gagné, Christian Blaise, An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata* (2008) doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.08.038

Barakat, M.A. (2011) New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. Arabian Journal of Chemistry, 4, 361-377. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>

B. Ruiz, I. Cabrita, A.S. Mestre, J.B. Parra, J. Pires, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Surface

## Références bibliographique

---

heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5171–5175

Cooper, Emily R; Siewicki, Thomas C; Phillips, Karl ( 008): „Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment.“. In: *The Science of the total environment*. 398 (1-3), pp. 26–33, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.02.061.

C Wahlberg , B Björlenius, N Paxéus, Fluxes of 13 selected pharmaceuticals in the water cycle of Stockholm, Sweden, *Water Sci Technol* (2011) (8) :1772-80 doi: 10.2166/wst.2011.124

Demirbas, A. (2008) Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines, *Advances in Biological Chemistry*, Vol.22) (2017) 729-743 (Journal)

Dragana Mutavdžić Pavlović, Lidija Curković, Vilko Mandić, Jelena Macan, Iva Šimić and Dijana Blažek Removal of Pharmaceuticals from Water by Tomato Waste as Novel Promising Biosorbent: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics, 2021, 13, 11560. <https://doi.org/10.3390/su132111560>

Dutta M, Das U, Mondal S (2015) Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. *Int J Environ Sci* 6:270–281. <https://doi.org/10.6088/ijes.6031>

Ebad Bashiri, Jahanbakhsh Bashiri, Farhad Karimi, *International Letters of Natural Sciences* 3 (2013) 7-20.

Edison GilPavas et al Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment, *Sci Total Environ.* (2019) .

Ferrari, Benoît; Paxéus, Nicklas; Lo Giudice, Roberto; et al. ( 00 ): „Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac.“. In: *Ecotoxicology and environmental safety*. 55 (3), pp. 359–70.

Goran Rajović, Jelisavka Bulatović, *International Letters of Natural Sciences* 3 (2013) 1-6.

Grégorio Crini, Eric Lichtfouse. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17 (1), pp.145-155

Gao JF, Si CY, Li HY. Role of functional groups on protonated deoiled soybean involved in triclosan biosorption from aqueous solution. *RSC Adv.* 2016;6(71):67319–67330

Hassan SA, Ali FJ. Assessment of the Ofloxacin (Novecin) adsorption from aqueous solutions by two agricultural wastes. *Int J Adv Sci Tech Res.* 2014;2:2249-9954.



## Références bibliographique

---

Halling-Sørensen, B; Nors Nielsen, S; Lanzky, P F; et al. (1998): „Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review“. In: *Chemosphere*. 36 (2), pp. 357–393.

Inioluwa Christianah Afolabi , Segun Isaiah Popoola , Olugbenga Solomon Bello, Modeling pseudo-second-order kinetics of orange peel-paracetamol adsorption process using artificial neural network, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 203 (2020)

Isabel Villaescusa a,\* , Núria Fiol a , Jordi Poch a , Antonio Bianchi b , Carla Bazzicalupi, Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect, *Desalination* 270 (2011) 135–142

Izabela Michalak & Katarzyna Chojnacka & Anna Witek-Krowiak, State of the Art for the Biosorption Process—a Review, *Appl Biochem Biotechnol* (2013)–1416 DOI 10.1007/s12010-013-0269-0

Jing Ru, Xuemei Wang, Fangbing Wang, Xinglan Cui, Xinzhen Du, Xiaoquan Lu, UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions: Synthesis, applications and adsorption mechanism, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 208, (2021),111577,ISSN 0147-6513.

Jan Vymazal , Tereza Dvořáková Březinová , Milan Koželuh , Lumír Kule , Occurrence and removal of pharmaceuticals in four full-scale constructed wetlands in the Czech Republic – the first year of monitoring, *Ecological Engineering* 98 (2017) 354 -364 <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.08.010>

Janakiraman, N. and Johnson, M. (2015) Functional Groups of Tree Ferns (*Cyathea*) Using FT-IR: Chemotaxonomic Implications. *Romanian Journal of Biophysics*, 25, 131-141

Klaas Schoutteten, Adsorption of pharmaceuticals on activated carbon: measurements, mechanisms and modeling ( 2012), 3-7

Kümmerer, Klaus ( 009): „The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use--present knowledge and future challenges.“. In: *Journal of environmental management*. 90 (8), pp. 2354–66. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.01.023.

Kim, Younghee; Jung, Jinyong; Kim, Myunghyun; et al. ( 008): „Prioritizing veterinary pharmaceuticals for aquatic environment in Korea.“. In: *Environmental toxicology and pharmacology*. 26 (2), pp. 167–76, doi: 10.1016/j.etap.2008.03.006.

Kenneth M. Vigil, P.E, An Introduction to Water Quality and Water Pollution Control, *Clean water* 2 (2003) 1-6

## Références bibliographique

---

Klaudia Świacka , Alicja Michnowska , Jakub Maculewicz , Magda Caban , Katarzyna Smolarz, Toxic effects of NSAIDs in non-target species: A review from the perspective of the aquatic environment (2020) doi: 10.1016/j.envpol.2020.115891

K. M. Gaworecki and S. J. Klaine, “Behavioral and Biochemical Responses of Hybrid Striped Bass during and after Fluoxetine Exposure,” *Aquatic Toxicology*, 88,(2008) 207-213. doi:10.1016/j.aquatox.2008.04.011

Kavand, M., Kaghazchi, T., &Soleimani, M. (2014). Optimization of parameters for competitive adsorption of heavy metal ions (Pb+2, Ni+2, Cd+2) onto activated carbon. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(4), 692–700. doi:10.1007/s11814-013-0280-8

Kerzabi Y., Benomara A., and Merghache S. (2022), Removal of methyl violet 2b dye from aqueous solution by adsorption onto raw and modified carobs (*Ceratonia siliqua* L.), *Global NEST Journal*, 24(XX), 1-13.

K. M. Gaworecki and S. J. Klaine, “Behavioral and Biochemical Responses of Hybrid Striped Bass during and after Fluoxetine Exposure,” *Aquatic Toxicology*, 88,(2008) 207-213. doi:10.1016/j.aquatox.2008.04.011

L. U. Grema, A. B. Abubakar, O. O. Obiukwu, *International Letters of Natural Sciences* 3 (2013) 21-27.

Lăcrămioara Rusu , Cristina-Gabriela Grigoras, Andrei-Ionut, Simion , Elena-Mirela Suceveanu Carol Schnakovszky and Lidia Favier , Investigation into Biosorption of Pharmaceuticals from Aqueous Solutions by Biocomposite Material Based on Microbial Biomass and Natural Polymer: Process Variables Optimization and Kinetic Studies , ( 2022) 14,. <https://doi.org/10.3390/polym14163388>

Marco Parolini, Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review (2020) DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140043

Muhammad Sajid , Sineen Bari , Muhammad Saif Ur Rehman , Muhammad Ashfaq , Yin Guoliang , Ghulam Mustaf, Adsorption characteristics of paracetamol removal onto activated carbon prepared from *Cannabis sativum* Hemp, *Alexandria Engineering Journal* ( 2021) 7204-7205

Mohamed El Saied, Seham A. Shaban Mohsen S. Mostafa , Ahmed O. Abo El Naga ,Efficient adsorption of acetaminophen from the aqueous phase using low- cost and renewable adsorbent derived from orange peels (2021) <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02541-x>

Mark Crane , Chris Watts, Tatiana Boucard, Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals (2006) 23-41 doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.04.010

## Références bibliographique

---

Meheub Sahana, Haoyuan Hong, Haroon Sajjad , Analyzing urban spatial patterns and trend of urban growth using urban sprawl matrix: A study on Kolkata urban agglomeration, India, *Science of the Total Environment* 628–629 (2018) 1557–1566

Milind, P., & Dev, C. (2012). Orange: range of benefits. *Int Res J Pharm*, 3(7), 59-63.

Michalak I, Chojnacka K, Witek-Krowiak A. State of the art for the biosorption process--a review. *Appl Biochem Biotechnol*. 2013;170(6):1389-416. doi: 10.1007/s12010-013-0269-0.

Mutavdžić Pavlović, D.; Curković, L.; Mandić, V.; Macan, J.; Šimić, I.; Blažek, D. Removal of Pharmaceuticals from Water by Tomato Waste as Novel Promising Biosorbent: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Sustainability* 2021, 13, 11560. <https://doi.org/10.3390/su132111560>

Marin H. Kollef, ,Kevin Heard, Yixin Chen, , Chenyang Lu, , Nelda Martin, and Thomas Bailey, MORTALITY AND LENGTH OF STAY TRENDS FOLLOWING IMPLEMENTATION OF A RAPID RESPONSE SYSTEM AND REAL-TIME AUTOMATED CLINICAL DETERIORATION ALERTS (2017) doi: 10.1177/1062860615613841

Nicole C. Rowney, Andrew C. Johnson, Richard J. Williams, Erratum: Cytotoxic drugs in drinking water: a prediction and risk assessment exercise for the Thames catchment in the United Kingdom, *Environmental Toxicology and Chemistry* Volume 30 (2009) p. 1729-1729

Ngwako Joseas Waleng , Philiswa Nosizo Nomngongo, Occurrence of pharmaceuticals in the environmental waters: African and Asian perspectives, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 4 (2022) 50–66

N.Ouazene, N. Belhaneche-Bensemra, A. Khelifi, A. Benbatta, Medicinal product (Paracetamol) removal by adsorption in aqueous solution; Investigation of kinetic parameters, equilibrium and mass transfer *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* . Vol.8. No2. (2022)

Nathalia Krummenauer Haro, Ivone Vanessa Jurado Dávila, Keila Guerra Pacheco Nunes, Marcela Andrea Espina de Franco, Nilson Romeu Marcilio & Liliana Amaral Féris Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column volume 11, Article number: 38 (2021)

Olaniran N.S. (1995). *Environment and Health: An Introduction*, in Olaniran, N.S. et.al (Ed) *Environment and Health*. Lagos. Micmillan Nig. Pub. Co for NCF, 34-151.

Pratchayapong Yasri, Shagufta Arthur, ...Rebecca Mancy, Relating Science and Religion: An Ontology of Taxonomies and Development of a Research Tool for Identifying Individual Views, *Science & Education* 22(2013) pages2679–2707

## Références bibliographique

---

Pavla Sehonova a b, Nikola Hodkovicova b , Monika Urbanova a, Stefan Örn , Jana Blahova , Zdenka Svobodova , Martin Faldyna , Petr Chloupek , Kristina Briedikova , Gunnar Carlsson

Paredes-Laverde, M., Silva-Agredo, J., & Torres-Palma, R. A. (2018). Removal of norfloxacin in deionized, municipal water and urine using rice ( *Oryza sativa* ) and coffee ( *Coffea arabica* ) husk wastes as natural adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 213, 98–108. doi:10.1016/j.jenvman.2018.02.047

Rita Novita, Zulkardi, Yusuf Hartono, Exploring Primary Student's Problem-Solving Ability by Doing Tasks Like PISA's Question (2012), pp. 133-150

Schwarzenbach RP, Egli T, Hofstetter TB, von Gunten U, Wehrli B (2010) Global water pollution and human health. *Annu Rev Environ Resour* 35:109–136.

Sarici-Ozdemir C, O'nal Y (2010) Study to investigate the importance of mass transfer of naproxen sodium onto activated carbon. *Chem Eng Process* 49:1058–1065.

SinghSimranjeet , Vijay Kumar, Amith, Anil, Dhriti Kapoor, Sutripto Khasnabis, Shweta Shekar , N. Pavithra a, Jastin Samuel , S. Subramanian , Joginder Singh , PraveenC. Ramamurthy Adsorption and detoxification of pharmaceutical compounds from wastewater using nanomaterials: A review on mechanism, kinetics, valorization and circular economy. *Journal of Environmental Management*. Volume 300, 15 December 2021, 113569

Steven Lam, Health Effects of Pharmaceuticals in the Water Supply (2014)

Sunsandee N, Ramakul P, Phatanasri S, Pancharoen U. Biosorption of dicloxacillin from pharmaceutical waste water using tannin from Indian almond leaf: Kinetic and equilibrium studies. *Biotechnol Rep (Amst)*. 2020 9;27:e00488. doi: 10.1016/j.btre.2020.e00488

Ternes, Thomas A (1998): „Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers“. In: (11).

Thomas, K.V. (2008): „The relevance of different point sources. Lecture given at the ““irst International Conference on Sustainable Pharmacy””““.

Tixier, Céline; Singer, Heinz P; Oellers, Sjeff; et al. ( 00 ): „Occurrence and fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters“. In: *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 37 (6), pp. 1061–1068, doi: 10.1021/es025834r.

Tonni Agustiono Kurniawan , Gilbert Y.S. Chan , Wai-Hung Lo , Sandhya Babel , Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 118( 2006) P. 83-98

## Références bibliographique

---

Tunali S., Özcan A.S., Özcan A., and Gedikbey T. (2006). Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of acid red 57 from aqueous solutions onto calcined – alunite, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 141–148

Verliefde, Arne ( 008): „Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (N /RO).“. Delft University of Technology. — ISBN: 9789089570055

Van De Steene, Jet C; Stove, Christophe P; Lambert, Willy E ( 010): „A field study on 8 pharmaceuticals and 1 pesticide in Belgium: removal rates in waste water treatment plants and occurrence in surface water.“. In: *The Science of the total environment*. Elsevier B.V. 408 (16), pp. 3448–53, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.04.037.

Vânia Calisto , Catarina I.A. Ferreira , João A.B.P. Oliveira , Marta Otero , Valdemar I. Esteves, Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons, *Journal of Environmental Management*152( 2015) Pages 83-90 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.019>

Valentina Bernal 1 , Alessandro Erto 2 , Liliana Giraldo 1 and Juan Carlos Moreno-Piraján *Molecules* „Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons, 2017, 22, 1032; doi:10.3390/molecules22071032

World Health Organization (2011) *Pharmaceuticals in drinking water*. WHO Press, Geneva.

Wong SY, Tan YP, Abdullah AH, Ong ST (2009) Removal of basic blue 3 and reactive orange 16 by adsorption onto quaternized sugar cane bagasse. *Malays J Anal Sci* 13:185–193.

Watts, Matthew M; Pascoe, David; Carroll, Kathleen ( 00 ): „Exposure to 17 alpha-ethinylestradiol and bisphenol A--effects on larval moulting and mouthpart structure of *Chironomus riparius*.“. In: *Ecotoxicology and environmental safety*. 54 (2), pp. 207–15. — ISBN: 4429208743

Xia, H., Zhong, C., Wu, X., Chen, J., Tao, B., Xia, X., Shi, M., Zhu, Z., Trudeau, V.L., Hu, W. Mettl3 Mutation Disrupts Gamete Maturation and Reduces Fertility in Zebrafish, *Genetics* 208(2) (2017) 729-743 (Journal)

Yu Z, Peldszus S, Huck PM (2008) Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and endocrine disrupting compound-naproxen, carbamazepine and nonylphenol-on activated carbon. *Water Res* 42:2873–2882.

Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary & D. Samuel Suman Raj, Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review, *Reviews in Environmental Science and Bio Technology* (2005)4, 245–273

## Références bibliographique

---

Yan Li, Y. Li, Zhaowei Wang, Z. Wang, Xiaoyun Xie, X. Xie, Junmin Zhu, J. Zhu, Ruining Li, R. Li, & Tingting Qin, T. Qin. (0000). Removal of Norfloxacin from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from potato stem and natural attapulgite. *Colloids and surfaces*, 514, 126-136. doi: [10.1016/j.colsurfa.2016.11.064](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.064)

Zhang J, Hofmann R (2013) Modeling the adsorption of emerging contaminants on activated carbon: classical and quantum QSAR approaches. *Water Sci Technol* 13:1543–1552

Zakaria Al-Qodah , Muhammad Tawalbeh , Mohammad Al-Shannag , Zaid Al-Anber , Khalid Bani-Melhem, Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review ( 2020) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140806>

## المخلص

على الرغم من أن المنتجات الصيدلانية تلعب دورًا رئيسيًا في حياتنا ورفاهيتنا، فإن تلوث بيئتنا يصبح مشكلة حقيقية للصحة العامة. من بين العديد من تقنيات التنقية المعروفة، يعد الامتصاص الحيوي أحد أكثر التقنيات الاقتصادية والصدقية للبيئة. قادنا هذا، من بين أمور أخرى، إلى اختيار استخدام بقايا من صناعة الأغذية كمادة ماصة بيولوجية.

في دراستنا، نحن مهتمون بإزالة الباراسيتامول عن طريق الامتصاص الحيوي من محلول مائي عن طريق قشر البرتقال. لهذا قمنا بدراسة تأثير بعض معاملات التشغيل على كفاءة الامتزاز (وقت التلامس، ودرجة حموضة المحلول، ودرجة الحرارة). ثم نعرف الاهتمام بدراسة بعض النماذج الحركية والمعلمات الديناميكية الحرارية لمحاولة فهم الآلية التي تحكم عملية الامتصاص الحيوي. أظهرت النتائج أن الخواص الحركية كانت سريعة ومضبوطة جيدًا بترتيب الثواني الزائفة، وأن سعة الامتصاص القصوى كانت 9.94 مجم / جم. بعد الدراسة الديناميكية الحرارية، وجد أن العملية كانت مواتية و عفوية ( $\Delta G^0 < 0$ ) وممنصة للحرارة ( $\Delta H > 0$ ) وذات طبيعة فيزيائية كيميائية. أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام هذه المادة الخضراء الجديدة كمادة ماصة حيوية تم الحصول عليها من نبات الحمضيات الصينية أنها بديل فعال واقتصادي و صديق للبيئة لتنقية المياه الملوثة بالباراسيتامول.

**الكلمات المفتاحية:** الامتصاص الحيوي، المخلفات الصيدلانية، قشر البرتقال، الديناميكا الحرارية.

## Abstract

Although pharmaceutical products play a major role in our lives and well-being, their contamination of our environment becomes a real public health problem. Among several known purification techniques, biosorption is one of the most economical and environmentally friendly technique. This led us, among other things, to choose to use a residue from the food industry as a biosorbent.

In our study, we are interested in eliminating by biosorption paracetamol from an aqueous solution by orange peel. For this, we studied the effect of some operating parameters on the adsorption efficiency (contact time, solution pH, temperature). Then we know interest in studying some kinetic models and thermodynamic parameters to try to understand the mechanism that governed the biosorption process. The results showed that the kinetics were fast and well-adjusted with the pseudo-second order, and the maximum adsorption capacity was 9.94 mg/g. After the thermodynamic study, it was found that the process was favorable and spontaneous ( $\Delta G^0 < 0$ ) and endothermic ( $\Delta H > 0$ ) and of physico-chemical nature. The results obtained using this new green material as a biosorbent obtained from *Citrus sinensis* plant has proven to be an effective, economical and environmentally friendly alternative for the purification of water contaminated with paracetamol.

**Keywords:** biosorption, pharmaceutical wastes, orange peel, thermodynamics.

## Résumé

Bien que les produits pharmaceutiques jouent un rôle majeur dans nos vie et bien être mais leurs contaminations de notre environnement devient un vrai problème de santé publique. Parmi plusieurs techniques de purification connues, la biosorption est l'une des technique les plus économique et la plus respectueuse de l'environnement. Ce qui nous a mené entre autre à choisir à valoriser un résidu de l'industrie agro-alimentaire comme biosorbant.

Dans notre étude, nous nous somme intéresser à éliminer par biosorption le paracétamol d'une solution aqueuse par l'écorce d'orange. Pour cela, on a étudié l'effet de quelques paramètres opératoires sur l'efficacité d'adsorption (temps de contact, pH de solution, température). Ensuite on sait intéresser a étudier quelques modèles cinétiques et les paramètres thermodynamique pour essayer de comprendre le mécanisme qui a régit du processus de biosorption. Les résultats ont montres que la cinétique était rapide et bien ajustée avec le pseudo-second ordre, et la capacité d'adsorption maximale était de 9,94 mg/g. Après l'étude thermodynamique, on a constaté que le processus était favorable et spontané ( $\Delta G^0 < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H > 0$ ) et de nature physico-chimique. Les résultats obtenus l'utilisation ce nouveau matériau vert comme biosorbant obtenu à partir de la plante *Citrus sinensis* s'est avérée être une alternative efficace, économique et respectueuse de l'environnement pour la purification des eaux contaminées par le paracétamol.

**Mots clés :** biosorption, déchets pharmaceutiques, écorce d'orange, thermodynamique.