



Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la Terre et de l'Univers  
Département d'écologie et environnement

## Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER PROFESSIONNEL

Spécialité : **Toxicologie industrielle et environnementale**

### *Rétention du paracétamol par un biosorbant*

Présenté par :

*M<sup>elle</sup> Mezouar Nisrine*

*M<sup>elle</sup> Benghenima Ikram*

Soutenu le : 11-06-2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHAOUCHE Tarik	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mme BENKELFAT-DIDI Amel	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme REKKAB-AMARA Afaf	MCA	ESSA de Tlemcen	Examinatrice

## ***Remerciements***

"الحمد لله الذي وفق ويسر"

"الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات"

Nous tenons tout d'abord à remercier en premier lieu "الله" de nous avoir mis sur le bon chemin et de nous avoir éclairé la voie du savoir.

Nous présentons aussi nos sincères remerciements à nos parents qui ne cessent de nous porter leur soutien moral et matériel durant toute notre vie.

Nous adressons nos sincères remerciements à notre encadrante Madame **BENKELFAT-DIDI Amel** pour le temps qu'elle nous a consacré, pour ses compétences technique et scientifique, sa patience, sa gentillesse, son soutien et surtout ses judicieux conseils qui ont permis de mener à bien ce travail.

Un profond remerciement à madame **HADDEM Nahida**, notre responsable de la formation pour tous les efforts qu'elle a fait pour nous offrir une parfaite formation en Toxicologie industrie et environnementale.

Toute notre gratitude et nos remerciements vont à Monsieur **CHAUCHE Tarik**, maître de conférences à l'université de Tlemcen qui nous a fait l'honneur de présider ce jury.

Nous remercions Madame **REKKAB-AMARA Afaf**, maîtres de conférences à l'école supérieure des sciences appliquées de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens à remercier aussi notre ingénieur de laboratoire LTSP Melle **BENAOUDA Wafaa** pour son aide et sa disponibilité.

Grand merci à tous les enseignants qui nous ont enseigné tout au long de notre parcours.

Enfin, une pensée particulière à la doctorante **BENDELLAA Ramila**, qui nous a été d'une précieuse aide tout au long de nos recherches, pour ses conseils et ses encouragements continus et sa disponibilité.

Puissez-vous être protégé, béni et que Dieu vous accorde la santé et le bien-être.

## *Dédicace :*

Je commence par remercier "الله" d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables, auxquels je dédie ce travail:

À toi *mon Père*, mon meilleur mentor et motivateur, ma source de sérénité et de réconfort. Je n'aurais jamais la force de poursuivre mes rêves sans ton aide indéfectible, tes conseils aimants, et encouragements constants. Tu m'as inspiré à être forte, à faire face à toutes les situations, et m'as toujours tenu la main. Je ferai de mon mieux pour rester ta fierté et ne jamais te décevoir. Je suis extrêmement fière et chanceuse de t'avoir dans ma vie, papa.

*Ma Mère*, tu es mon modèle de bonté et d'amour parfait et inconditionnel. Tu m'as toujours donné de la tendresse, de la douceur et de l'affection. Tu as toujours su être l'oreille attentive, la bienveillance inépuisable et l'enthousiasme contagieux. Un grand merci pour tes prières sincères qui m'ont accompagnée. Rien n'est plus précieux que ton sourire maman.

Que dieu vous préserve et vous accorde la santé et une longue vie et que votre bénédiction m'accompagne toujours.

À mes adorables chères sœurs, *Chaïmaa, Hafsa, Meriem* et mon petit frère *Abderrahmane* qui m'ont beaucoup soutenu moralement. Je vous souhaite le bonheur et la réussite dans tout ce que vous entreprenez.

Ma Binôme *Nisrine* pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.

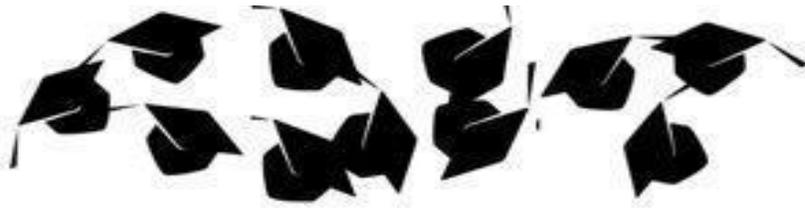
À toute mes amies *Riham, Hanane, Manel, Isrâa et Khaoula* Que vos vies soient couronnées de succès et d'épanouissement.

À ma grand-mère, mes oncles, mes tantes, mes cousins et mes cousines, reconnaissance infinie.

À tous mes Enseignants qui m'ont enseigné tout au long de mon parcours.

*Et à tout ce qui m'aiment et que j'aime.*

***Ikram***



## Dédicace

*Tout d'abord, je remercie le Dieu < ٱللہ >, notre créateur de m'avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.*

*Je dédie cet humble travail avec grand amour, sincérité et fierté à mes adorable et agréables parents.*

*Mon guide dans ma vie, le symbole de la tendresse et de la noblesse **ma chère mère.***

*Mon généreux **père**, l'épaule solide, l'œil attentif et compréhensif.*

*Tout ce que je peux vous offrir ne pourrait exprimer mes sentiments. Que Dieu vous préserve et vous procure santé et longévité à tous les deux, mes chers parents.*

*A mes sœurs **Israa, Aaa, Razane** pour leur aide et leur soutien, sans lesquelles je n'aurais pas trouvé le courage de poursuivre et de finaliser ce mémoire.*

*A mon petit chère frère **Mohammed Amine** pour son amour*

*A tous mes chères amies et confrères : **Amira, Riham, Fatna, Israa, et Khaoula***

*A mon binôme et ma copine **Ikram** pour sa entente et sa sympathie*

*A tous les membre de ma famille **Mezouar Nisrine***



## الملخص :

يمثل التلوث العضوي الناتج عن صناعة الأدوية تحديًا كبيرًا للبيئة والصحة العامة بسبب تراكم المنتجات غير القابلة للتحلل. لحل هذه المشكلة، يعد الامتزاز تقنية رئيسية تستخدم مواد ماصة. تم استخدام نوى التمر، وهي بقايا طبيعية شائعة في الجزائر، لتقييم قدرتها على امتصاص الباراسيتامول الموجود في مياه الصرف الصحي لصناعة الأدوية. تم استخدام العوامل الفيزيائية والكيميائية لتوصيف المجموعات الوظيفية على سطح نوى التمر، بما في ذلك التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، نقطة الشحنة الصفرية. تمت دراسة معاملات التشغيل المختلفة في هذا العمل، مثل زمن التلامس، التركيز الأولي، درجة الحرارة، الرقم الهيدروجيني والقوة الأيونية. تتبع حركية الامتزاز بشكل مثالي نموذج الدرجة الثانية الزائفة وأيسوثرم لانجميور بسبب معامل الارتباط العالي  $R^2=0.9992$  و  $0.9374$  على التوالي. كانت سعة الامتزاز القصوى  $6.09$  ملجم/جم عند أفضل عائد  $63\%$  في زمن توازن قدره  $10$  دقائق. أظهرت البيانات أن الحد الأقصى للامتصاص يحدث عند درجة الحموضة  $= 7$ ، ودرجة حرارة الغرفة، مما يسمح لنا باقتراح أن العملية مفيدة للغاية وفعالة من حيث التكلفة. بعد الدراسة الديناميكية الحرارية، وجد أن العملية كانت مواتية وعفوية ( $\Delta G < 0$ )، طاردة للحرارة ( $\Delta H < 0$ ) وفيزيائية بطبيعتها.

أظهرت جميع النتائج أن نوى التمر منزوعة الدهن المستخدمة كمادة ماصة حيوية يمكن أن تكون بديلاً واعدلاً للغاية للقضاء على الـ PARA، مما يساهم في تثمين هذا المنتج الثانوي الزراعي.

**الكلمات المفتاحية:** نوى التمر، تثمين، الباراسيتامول، الامتصاص الحيوي، مياه الصرف الصحي.

## **Le résumé :**

La pollution organique provenant de l'industrie pharmaceutique représente un défi majeur pour l'environnement et la santé publique en raison de l'accumulation de produits non biodégradables. Pour résoudre ce problème, l'adsorption est une technologie clé qui utilise des matériaux adsorbants. On a utilisé des noyaux de datte, un résidu naturel commun en Algérie, pour évaluer leur capacité d'adsorption du paracétamol présent dans les eaux usées de l'industrie pharmaceutique. Les paramètres physico-chimiques ont été utilisés pour caractériser les groupements fonctionnels à la surface des noyaux de datte, avec notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), le point de charge nulle. Différents paramètres opératoires ont été étudiés dans ce travail, tels que le temps de contact, la concentration initiale, la température, le pH et la force ionique. La cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle du pseudo second ordre et isotherme de Langmuir à cause de coefficient de corrélation est élevé  $R^2=0,9992$  et  $0,9374$ , respectivement. La capacité d'adsorption maximale était de  $6,09$  mg/g au meilleur rendement de  $63\%$  en un temps d'équilibre de  $10$  minutes. Les données ont montré que l'adsorption maximale se produit à  $\text{pH} = 7$ , et une température ambiante, ce qui nous permet de suggérer que le processus a un rapport coût/efficacité très bénéfique. Après l'étude thermodynamique, on a constaté que le processus était favorable et spontané ( $\Delta G < 0$ ), exothermique ( $\Delta H < 0$ ) et de nature physique.

Tous les résultats ont montré que les noyaux de dattes dégraissées utilisée comme biosorbant peuvent être une alternative très prometteuse pour l'élimination du PARA contribuant ainsi à la valorisation de ce sous-produit agricole.

**Mots clés :** Noyaux de dattes, valorisation, paracétamol, biosorption, eaux usées.

**Abstract:**

Organic pollution from the pharmaceutical industry represents a major challenge for the environment and public health due to the accumulation of non-biodegradable products. To solve this problem, adsorption is a key technology that uses adsorbent materials. We used date kernels, a common natural residue in Algeria, to evaluate their adsorption capacity for paracetamol present in pharmaceutical industry wastewater. Physico-chemical parameters were used to characterize the functional groups on the surface of date stones, including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the point of zero charge. Different operating parameters were studied in this work, such as contact time, initial concentration, temperature, pH and ionic strength. The adsorption kinetics perfectly follows the pseudo-second order model and Langmuir isotherm because of the high correlation coefficient  $R^2=0.9992$  and  $0.9374$ , respectively. The maximum adsorption capacity was  $6.09$  mg/g at the best yield of 63% in an equilibrium time of 10 minutes. The date showed that maximum adsorption occurs at  $\text{pH} = 7$ , and room temperature, which allows us to suggest that the process is very beneficial cost-effective. After the thermodynamic study, it was found that the process was favorable and spontaneous ( $\Delta G < 0$ ), exothermic ( $\Delta H < 0$ ) and physical in nature.

All the results showed that defatted date stones used as a biosorbent can be a very promising alternative for the elimination of PARA, thus contributing to the valorization of this agricultural by-product.

**Keywords:** Date stones, valorization, paracetamol, biosorption, wastewater.

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1:</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	22
<b>Tableau 2:</b> Résultats considérable tirés de la littérature sur la biosorption du paracétamol. ....	25
<b>Tableau 3:</b> les sels minéraux contenus dans le noyau.....	37
<b>Tableau 4:</b> Les produits pharmaceutiques couramment présents dans le milieu aquatique. ....	46
<b>Tableau 5:</b> les concentrations ( $\mu\text{g} / \text{L}$ ) de paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques.....	49
<b>Tableau 6:</b> Différentes étapes cliniques de l'intoxication aigue par le paracétamol.....	54
<b>Tableau 7:</b> Les produits utilisés. ....	59
<b>Tableau 8:</b> La composition et la structure chimique du PARA. ....	62
<b>Tableau 9:</b> Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire.....	78
<b>Tableau 10:</b> Récapitulatifs des paramètres thermodynamiques.....	85

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1:</b> Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption .....	18
<b>Figure 2:</b> Représentation schématique de l'adsorption. ....	19
<b>Figure 3:</b> Différents stades du processus de biosorption.....	21
<b>Figure 4:</b> Types d'adsorption. ....	21
<b>Figure 5:</b> Le Dattier (Phoenix dactylifera), le palmier dattier.....	32
<b>Figure 6:</b> Un palmier-dattier et ses différentes parties d'après PEYRON, 1994 .....	33
<b>Figure 7:</b> Le fruit de datte. ....	34
<b>Figure 8:</b> Schéma d'une coupe longitudinale de la datte et son noyau .....	34
<b>Figure 9:</b> Datte molle. ....	35
<b>Figure 10:</b> dattes sèches. ....	35
<b>Figure 11:</b> Coupe transversale de noyau datte .....	36
<b>Figure 12:</b> La formule chimique du paracétamol.....	47
<b>Figure 13:</b> Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement.....	50
<b>Figure 14:</b> Structure du N-acétyl-p-benzoquinone=imine .....	51
<b>Figure 15:</b> métabolisme du paracétamol .....	52
<b>Figure 16:</b> Structure du p-aminophénol .....	52
<b>Figure 17:</b> Etapes de préparation du biosorbant.....	60
<b>Figure 18:</b> Dégraissage de biosorbant par la technique de soxhlet. ....	61
<b>Figure 19:</b> Les étapes expérimentales pour préparer le pcn.....	64
<b>Figure 20:</b> Les étapes expérimentales pour l'effet de temps.....	65
<b>Figure 21:</b> Les étapes expérimentales pour l'effet de temps.....	66
<b>Figure 22:</b> Agitation du mélange avec chauffage à différentes températures.....	67
<b>Figure 23:</b> Spectre FTIR (en rouge) du biosorbant seule et (en bleu) du complexe biosorbant -PARA. ..	69
<b>Figure 24:</b> Courbe de point de charge nulle des noyaux dattes. ....	71
<b>Figure 25:</b> Balayage spectral de PARA. ....	73
<b>Figure 26:</b> Courbe d'étalonnage du paracétamol. ....	73
<b>Figure 27:</b> Capacité d'extraction (qt) en fonction du temps. ....	74
<b>Figure 28:</b> Rendement d'extraction en fonction du temps. ....	75
<b>Figure 29:</b> modèle de pseudo premier ordre. ....	76
<b>Figure 30:</b> Modèle de pseudo 2nd ordre. ....	77
<b>Figure 31:</b> Modèle cinétique « de diffusion intra particule ».....	78
<b>Figure 32:</b> Rendement d'extraction du paracétamol en fonction du pH. ....	79
<b>Figure 33:</b> Balayage spectral entre 200 et 400nm du PARA à pH 11. ....	80
<b>Figure 34:</b> Structures du PARA en fonction du pH. ....	80
<b>Figure 35:</b> Effet de sel (la force ionique) sur l'adsorption du PARA par ND. ....	81
<b>Figure 36:</b> effet de la concentration sur l'adsorption du PARA par ND.....	82
<b>Figure 37:</b> Rendement d'extraction du PARA en fonction de Température.....	83
<b>Figure 38:</b> Variation de Ln Kc en fonction de 1/T.....	84
<b>Figure 39:</b> Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.....	86
<b>Figure 40:</b> Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir. ....	87

## Contenu

### Introduction

### Partie bibliographie

#### Chapitre I : Phénomène de biosorption

1.1.	Définition .....	19
1.2.	Historique.....	20
1.3.	Mécanisme de biosorption .....	20
2.	Types d'adsorption.....	21
2.1.	Adsorption chimique.....	22
2.2.	Adsorption physique .....	22
3.	Paramètres influençant la biosorption .....	22
3.1.	Le pH .....	23
3.2.	La température .....	23
3.3.	La concentration .....	23
3.4.	Le temps de contact.....	23
3.5.	La force ionique.....	23
4.	Le biosorbant .....	24
5.	Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants .....	25
5.1.	Capacité d'adsorption : .....	26
5.2.	La cinétique d'adsorption .....	26
6.	Modèles cinétiques d'adsorption .....	26
6.1.	Le modèle de pseudo-premier ordre.....	27
6.2.	Le modèle de pseudo-seconde ordre .....	27
6.3.	Diffusion intra-particulaire.....	28
7.	Modèles équilibres d'adsorption .....	28
7.1.	Isotherme de Langmuir.....	28
7.2.	Isotherme de Freundlich.....	29

#### Chapitre II : Etude du noyaux dattes

1.	Systématique .....	31
2.	Description .....	32
2.1.	Description générale des organes du palmier dattier .....	32
2.2.	Morphologie du fruit.....	33

## SOMMAIR

3.	Classification et variétés de dattes .....	34
3.1.	Classification .....	34
3.1.1.	Les dattes molles.....	34
3.1.2.	Les dattes demi-molles .....	35
3.1.3.	Les dattes sèches .....	35
4.	Le noyau datte .....	36
4.1.	Description.....	36
4.2.	Composition biochimique de la partie non comestible « noyau » .....	36
4.3.	Utilisations du noyau de datte.....	37
4.3.1.	Usage thérapeutique .....	38
4.3.2.	Usage cosmétique.....	38
4.3.3.	Alimentation humaine .....	39
4.3.4.	Alimentation animale.....	39
4.3.5.	Fabrication du charbon actif .....	39
4.3.6.	Fabrication du biocarburant : .....	40

### **Chapitre III: La pollution de l'eau et des déchets pharmaceutiques**

1.	La pollution .....	42
1.1.	Définition .....	42
1.2.	La pollution de l'eau.....	42
2.	Types de pollution.....	43
2.1.	La pollution chimique.....	43
2.2.	La pollution physique.....	43
2.3.	La pollution biologique .....	43
3.	Les polluants .....	44
3.1.	Polluants inorganiques.....	44
3.2.	Polluants organiques.....	44
4.	Classification des médicaments .....	45
5.	Le paracétamol.....	46
5.1.	La structure de paracétamol.....	47
5.2.	Propriétés physiques du paracétamol .....	47
5.3.	Propriétés chimiques du paracétamol.....	47
5.4.	Toxicocinétique du paracétamol .....	48
6.	La Concentration du paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques .....	48

## SOMMAIR

7.	Devenir du paracétamol dans l'environnement .....	49
8.	La toxicité du paracétamol.....	50
8.1.	Hépatotoxicité.....	51
8.2.	Néphrotoxicité .....	52
8.3.	Pouvoir cancérigène, tératogène et mutagène .....	53
9.	Effets secondaires du paracétamol.....	53
10.	Intoxication .....	53
10.1.	Intoxication aigue.....	53
10.2.	Intoxication chronique .....	53
11.	Impacts éco toxicologiques sur l'environnement .....	54
11.1.	Effets du paracétamol sur l'environnement .....	54
11.2.	Effets du paracétamol sur les animaux.....	55

### **Partie expérimentale**

#### **Matériel et méthodes**

1.	Appareils utilisés .....	58
2.	Produits utilisés.....	59
3.	Préparation du biosorbant.....	59
4.	Méthode d'analyse du polluant .....	61
5.	Préparation des solutions .....	62
5.1.	Préparation de la solution mère .....	62
5.2.	Préparation de la solution fille (20 ppm) .....	62
6.	La courbe d'étalonnage .....	62
7.	Caractérisation physico-chimique du biosorbant .....	63
7.1.	Le point de charge nulle.....	63
7.2.	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	64
8.	Etude paramétrique .....	65
8.1.	Etude cinétique de l'adsorption.....	65
8.2.	Effet du pH .....	66
8.3.	Effet de la concentration .....	66
8.4.	Effet de la force ionique.....	66
8.5.	Effet de température .....	67

# SOMMAIR

## Résultats et discussions

1. Caractérisation physico-chimique du biosorbants .....	69
1.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	69
1.2. Point de charge nulle .....	71
2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible.....	72
2.1. La courbe d'étalonnage du PARA .....	73
3. Etude paramétrique de l'adsorption du paracétamol par ND.....	74
3.1. Effet de temps.....	74
3.2. Etude cinétique .....	76
3.2.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	76
3.2.2. Modèle de pseudo second ordre : Modèles équilibres d'adsorption.....	77
3.2.3. Diffusion intra-particulaire.....	78
3.3. Effet de pH .....	79
3.4. Effet de la force ionique.....	81
3.5. Effet de concentration : .....	82
3.6. Effet de température .....	83
4. Etude des paramètres thermodynamiques .....	84
5. Isothermes d'adsorption.....	86
5.1. Isotherme de Freundlich.....	86
5.2. Isotherme de Langmuir.....	86

## Conclusion

## Bibliographie

# **Introduction**

## **générale**

# Introduction

---

L'eau est un élément indispensable à la survie des êtres vivants. Il est une ressource vitale pour l'homme et sa santé en plus de son rôle fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine. La croissance démographique entraîne une demande accrue en eau pour divers usages, tels que l'agriculture, l'industrie et l'utilisation domestique. Cette utilisation croissante peut contribuer à la pollution de l'eau. Cette croissance alarmante de la pollution des eaux par des substances toxiques non biodégradables avec une concentration qui croît dans les eaux, les sédiments et les organismes aquatiques et qui représente un réel danger pour la flore et la faune et cause de sérieux problèmes à l'humanité [1] [2].

Parmi les polluants organiques, on trouve les pesticides, les détergents, les métaux lourds et les produits pharmaceutiques (PP) [1]. Ses derniers ont été identifiés comme des polluants secondaires dans les déchets industriels et les eaux souterraines [3], donc la problématique de la pollution des eaux par ces produits pharmaceutiques est devenue récurrente au cours des dernières décennies.

Avec la pandémie de COVID-19, l'utilisation de PP a connu une forte hausse à travers le monde, ce qui a entraîné une augmentation de leur concentration et de leurs métabolites dans les eaux usées des hôpitaux et des zones urbaines [4] [5].

Parmi de nombreux contaminants pharmaceutiques, on trouve le paracétamol (PARA) ou l'acétaminophène. En Algérie et pendant la pandémie COVID-19, le paracétamol était le produit le plus demandé, de 83,67 % [6]. Le PARA est un médicament antipyrétique et analgésique, qui peut être obtenu sur ordonnance ou en vente libre. C'est l'un des médicaments les plus utilisés à l'échelle mondiale en raison de son faible coût, de son efficacité et de ses faibles effets secondaires [7].

Le PARA est le plus retrouvé dans les milieux aquatiques et dans les effluents de stations d'épuration urbaines [5], ce qui a motivé notre choix pour ce polluant type.

Cette pollution par ces résidus pharmaceutiques entre-autre le PARA, attire l'attention de nombreux scientifiques, car elle touche de nombreux secteurs vitaux, ce qui entraîne une dégradation de la qualité de l'eau. Pour atténuer les éventuels préjudices pour la santé humaine et l'environnement résultant de ces effluents, diverses technologies de traitement ont été mises en œuvre. Comme l'oxydation chimique, la coagulation-floculation, la flottation, l'ultrafiltration,

# Introduction

---

l'osmose inverse et les technologies de traitement biologiques (aérobies ou anaérobies). Néanmoins, beaucoup de ces techniques sont coûteuses et ils ont besoin de plus d'énergie [8].

L'adsorption est une méthode qui a démontré son efficacité dans le traitement des eaux usées. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles tels que les déchets de grignons d'olives [9], marc de café épuisé[10], champignons[11], feuille d'amandier indien[12], etc. L'exploitation des déchets agricoles, sans produire de polluants, représente un défi majeur et est recommandée pour un développement industriel durable dans le but de protéger l'environnement.

L'objectif de notre travail est donc double : d'une part, nous visons à purifier les eaux usées contenant du paracétamol, et d'autre part, nous cherchons à valoriser un sous-produit largement utilisé dans l'industrie agro-alimentaire en Algérie.

Ce résidu de noyaux dégraissés est en fait un sous-produit de l'extraction de l'huile des noyaux de dattes et est généralement jeté. Cette huile a récemment gagné en importance en raison de son utilisation comme une huile comestible ou comme matière première pour la fabrication du biodiesel [13] [14] . De plus, les noyaux de dattes sont produits chaque année, représentant une source majeure de déchets agricoles. Selon la FAO, l'Algérie serait le troisième producteur de dattes [15] et sa production annuelle moyenne est de 500 000 tonnes [16]. Cependant, ces sous-produits, qui correspondent à ces pertes, pourraient avoir une valeur économique considérable. Il est donc crucial de trouver des moyens de valoriser ces déchets. Ces efforts s'inscrivent dans une démarche de développement durable et de préservation de l'environnement.

Ce mémoire est structuré de la manière suivante :

**Une partie bibliographique** qui comporte :

- **Le premier chapitre** qui sera consacré à la présentation du phénomène de biosorption.
- **Le deuxième chapitre** sera dédié aux noyaux de dattes
- **Le troisième chapitre** portera sur la pollution de l'eau et des déchets pharmaceutiques.

Dans **la partie expérimentale**, nous présentons le matériel et les méthodes utilisés, les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion.

Pour conclure, le mémoire se termine par une conclusion générale qui récapitule les résultats clés.

# Chapitre I :

**Technologie de la biosorption**

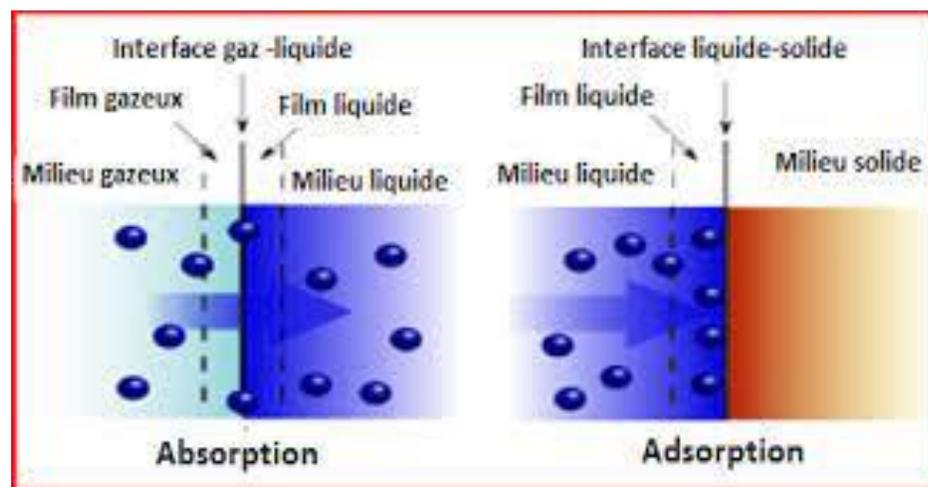
## Introduction

Récemment, le procédé de biosorption est devenu une technologie de traitement alternative économique et respectueuse de l'environnement dans l'industrie de l'eau et des eaux résiduaires. Dans cette perspective, un certain nombre de biosorbants ont été développés et sont utilisés avec succès pour traiter divers polluants, notamment les métaux, les colorants, les phénols, le fluorure et les produits pharmaceutiques en solution [17]. Le premier article sur la biosorption a été publié en 1951 [17]. Depuis lors, de grands efforts ont été déployés pour préparer des biomatériaux efficaces, économiques et pour leur application au traitement des eaux usées [18]. Ce chapitre va présenter quelques généralités sur l'adsorption afin de mieux expliquer l'importance de ce processus.

### 1. Technologie de la biosorption

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, Kayser a avancé le terme d'adsorption pour décrire une absorption qui ne se produit qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption [19].

Sorption est un terme utilisé pour désigner à la fois l'absorption et l'adsorption. Les termes sont fréquemment confondus. L'absorption implique l'incorporation d'une substance dans un état différent (par exemple, un liquide est absorbé par un solide ou un gaz est absorbé par l'eau) c'est-à-dire dans une matrice tridimensionnelle. L'adsorption se produit lorsque les ions et les molécules se lient physiquement à la surface d'une autre molécule, c'est-à-dire sur une surface bidimensionnelle [20].



**Figure 1:** Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption [21].

### 1.1. Définition

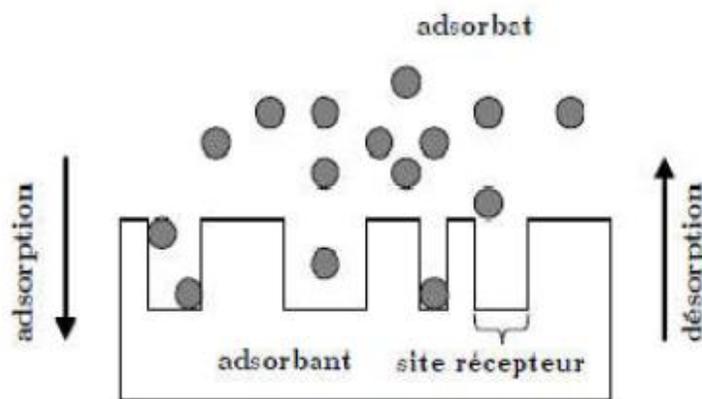
L'adsorption a été spécialement conçue pour éliminer une grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est principalement utilisée pour traiter l'eau et l'air [22].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [23].

Le procédé d'adsorption semble être une alternative la plus intéressante pour l'élimination des composés organiques non biodégradables provenant de flux aqueux, avec des charbons actifs. Ce dernier étant l'adsorbant le plus commun en raison de son efficacité et de sa polyvalence. Néanmoins, le charbon activé n'est pas particulièrement bénéfique pour la sorption en raison de son coût élevé [24].

La biosorption est une sous-catégorie d'adsorption qui implique que le sorbant est une matrice biologique. La biosorption consiste simplement à éliminer les substances de la solution en utilisant du matériel biologique.

La biosorption consiste à lier rapidement et de manière réversible les ions des solutions aqueuses aux groupes fonctionnels présents à la surface d'une biomasse. Ce processus est indépendant du métabolisme cellulaire [17].



**Figure 2:** Représentation schématique de l'adsorption.

## 1.2. Historique

Bien que des études aient été menées sur la capacité des microorganismes vivants à détecter les polluants dans les solutions aqueuses au 18<sup>ème</sup> et au 19<sup>ème</sup> siècles, ce n'est seulement qu'au cours des trois dernières décades que les microorganismes vivants ou non-vivants ont été utilisés comme adsorbants pour l'élimination et la récupération des polluants à partir des solutions aqueuses. La technique de biosorption a été mise en œuvre pour la première fois dans le traitement des eaux usées. Elle a également été étudiée pour une utilisation dans la rénovation des eaux usées produites par l'industrie chimique. Le premier brevet pour un dispositif de biosorption utilisé pour un traitement biologique des eaux usées a été enregistré par l'Ames Crosta Mills & Company Ltd en 1973 [25].

## 1.3. Mécanisme de biosorption

Dans le traitement des eaux, l'adsorption repose sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.), constituant les impuretés de l'eau à traiter. On peut constater que cette adsorption peut être physique ou chimique [19].

Pour adsorber, on procède en quatre étapes [26] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- La réaction d'adsorption se produit lorsque la molécule est en contact avec les sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule reste immobile.

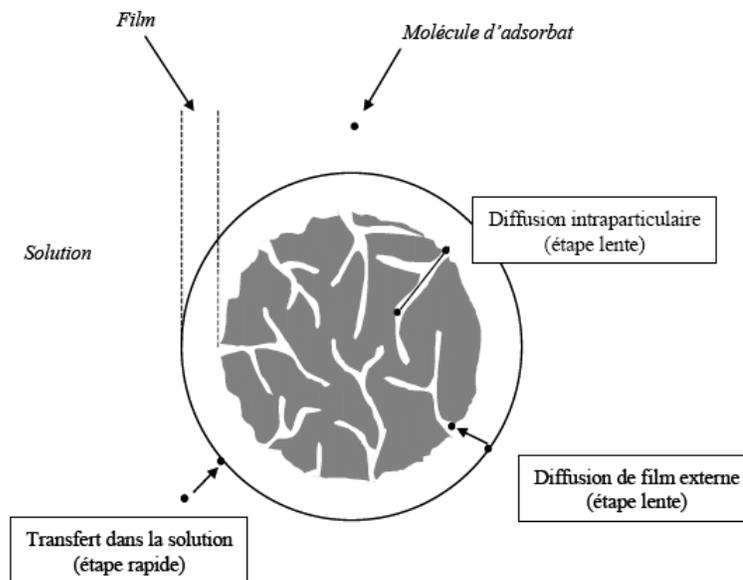


Figure 3: Différents stades du processus de biosorption (Lesage, 2023).

## 2. Types d'adsorption

La nature de l'adsorption dépend des forces qui agissent entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide. Conduisant à classer l'adsorption en deux catégories : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption ».

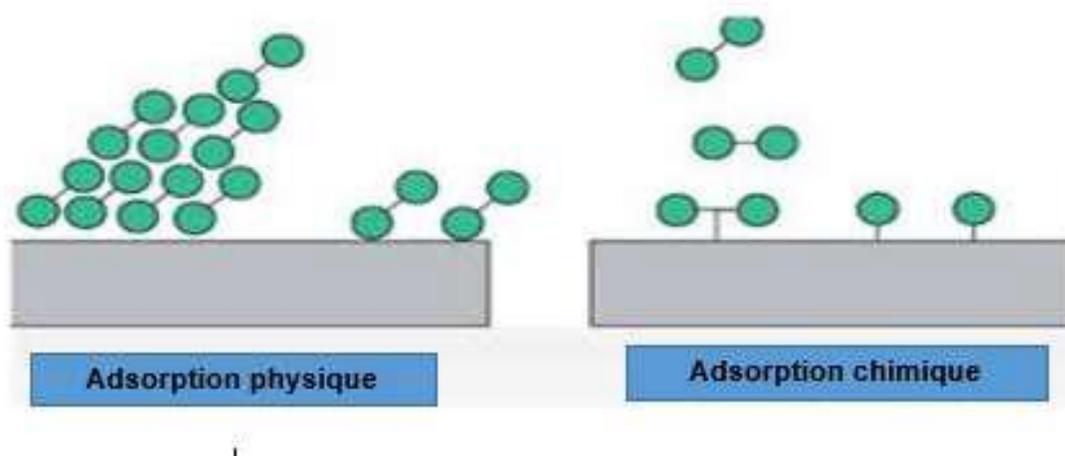


Figure 4: Types d'adsorption.

### 2.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est un phénomène qui conduit à la constitution entre la surface du solide et la molécule adsorbée de liaisons covalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule [27]. L'énergie de cette adsorption chimique est très importante (**tableau 1**).

### 2.2. Adsorption physique

On la caractérise par une faible énergie et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals. Lorsqu'il y a une adsorption de cette nature, le temps de conservation de la substance adsorbée est court, et la surface de l'adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [28].

Le **tableau 1** résume les caractéristiques qui permettent de distinguer la physisorption de la chimisorption.

**Tableau 1:** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevé
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation de monocouche
Désorption	Plus ou Moins parfaite	Difficile

### 3. Paramètres influençant la biosorption

De nombreux facteurs sont impliqués dans l'adsorption des différents polluants sur les biosorbants. On s'intéressera, dans ce qui suit, aux paramètres les plus étudiés, à savoir : pH initial, température, temps de contact, concentration et la force ionique .

### **3.1. Le pH**

Le pH influence fortement l'adsorption car il affecte les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat [29]. Le pH améliore le rendement d'adsorption des polluants, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats cationiques et aux pH basiques pour les adsorbats anioniques, en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant [30].

### **3.2. La température**

La capacité d'adsorption d'un biosorbant est influencée par sa structure et ses groupes fonctionnels de surface, et la température joue un rôle essentiel dans ce processus. L'impact de la température sur l'adsorption est spécifiquement déterminé par la nature exothermique ou endothermique du procédé [31].

### **3.3. La concentration**

Il est important de comprendre que le nombre de chocs efficaces intermoléculaires dépend de la concentration des espèces réactive, plus la concentration en une entité réactive est élevée, et plus le nombre de chocs par unité de temps et de volume est élevé. La vitesse de la réaction augmente à mesure que la concentration en espèce réactive augmente [32]

### **3.4. Le temps de contact**

En général, le temps de contact correspond au temps alloué au processus de biosorption. Le temps de contact entre le biosorbant et le sorbat n'affecte pas directement la capacité de biosorption, mais elle peut être un facteur limitant [33].

### **3.5. La force ionique**

L'ajout d'un électrolyte (sel) à une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) peut causer une modification de sa solubilité. C'est ce qu'on nomme la force ionique, connu sous le nom de « salting effect ». Il est possible qu'il y ait une augmentation ou une diminution de la solubilité du non électrolyte en raison de l'augmentation des concentrations de sel ajouté. On désigne cette augmentation ou diminution par les termes « salting out » et « salting-in », respectivement [34].

#### **4. Le biosorbant**

Une grande variété de biomatériaux disponibles dans la nature a été employée comme biosorbants pour éliminer les polluants souhaités. Toutes sortes de biomasse microbienne, végétale et animale, ainsi que leurs produits dérivés, ont reçu un grand intérêt dans une variété de façons et en relation avec une variété de substances [35] [36] [37].

Certains biosorbants sont des déchets agricoles et industriels qui possèdent une capacité d'adsorption grâce à leurs propriétés intrinsèques. Un adsorbant est dit « économique » lorsqu'il est compatible avec l'environnement naturel 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. Du fait de leur grande disponibilité et des faibles coûts associés [21].

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 [38].

**Tableau 2:** Résultats considérable tirés de la littérature sur la biosorption du paracétamol.

Biosorbants	Capacité de biosorption du paracétamol	Références
L'algue bleue <i>Synechocystis</i>	53 mg g/1	[41]
Courge éponge « <i>Luffa aegyptiaca</i> »	37,5 µg/g	[39]
Bagasse de la canne à sucre	120,5 µg/g	[39]
Écorce d'orange « <i>Citrus sinensis</i> »	9,94 mg/g	[42]
Coque d'arachide	3,02 mg/g	[40]
Résidus de taille d'eucalyptus en Charbon active	98mg/g	[47]
Feuilles de figuier « <i>Ficus carica</i> » en Charbon active	53,28 mg/g	[43]
Noyau d'olive « <i>Olea europaea</i> » en Charbon active	37,12 mg/g	[45]
Noyaux datte « palmier dattier » en Charbon active	29,74 mg/g	[45]
Noyaux de fruits de <i>Washingtonia</i> cores en Charbon active	21,0742 mg/ g	[44]
Cosses de ris en Charbon active	20,96 mg/g	[46]

### 5. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants

Afin d'estimer l'efficacité d'un adsorbant, il est important d'évaluer sa capacité d'adsorption et les paramètres qui influent sur la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de

déterminer la quantité de matériau requise pour l'adsorbat, tandis que la cinétique permet d'estimer le temps de contact entre le sorbant et les polluants [25].

**5.1. Capacité d'adsorption :**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est mesurée en fonction de la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbé par unité de poids d'adsorbant à une température spécifiée. Il faut tenir compte de nombreux paramètres, que ce soit pour l'adsorbat (taille des molécules...) ou pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant...) [48].

En règle générale, on peut l'exprimer en utilisant la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{m} \dots \dots \dots \text{(eq 1)}$$

Où :

- $Q_e$  : capacité d'adsorption du support (mg/g).
- $C_0$  : concentration initiale du substrat (mg/L) à t=0.
- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre (mg/L).
- $V$  : volume de la solution (L).
- $m$  : masse du support (g).

**5.2. La cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption est le deuxième critère qui permet d'évaluer la performance d'épuration d'un adsorbant. Elle permet d'évaluer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique est un outil qui permet de comprendre le mécanisme d'adsorption et le processus de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [25].

**6. Modèles cinétiques d'adsorption**

Les modèles couramment utilisés dans la biosorption comprennent le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-deuxième ordre et le modèle d'intraparticulaire. La cinétique de la biosorption est décrite de manière différente dans chacun de ces modèles, ce qui fournit des informations précieuses pour la conception de systèmes de traitement efficaces.

**6.1. Le modèle de pseudo-premier ordre**

Lagergren a présenté un modèle cinétique de pseudo-premier ordre en 1898 en utilisant la relation [49] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \dots \dots \dots \text{(eq 2)}$$

**Q<sub>t</sub>** : quantité d'adsorption à l'instant t (mg /g)

**Q<sub>e</sub>** : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

**K<sub>1</sub>** : la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo ordre.

La formule linéaire de Lagergren :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \dots \dots \dots \text{(eq 3)}$$

Avec :

**Q<sub>e</sub> et Q<sub>t</sub>** : les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t, respectivement.

**K<sub>1</sub>** la constante de vitesse (min<sup>-1</sup>).

**6.2. Le modèle de pseudo-seconde ordre**

D'après Ho et McKay (1999), le modèle cinétique de pseudo-second ordre se définit par la relation [25].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots \text{(eq 4)}$$

L'intégration de l'équation 4 donne :

$$t / q_t = 1 / (K_2 . q_e^2) + (1 / q_e) . t \dots \dots \dots \text{(eq 5)}$$

**q<sub>t</sub>** (mg/g) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t.

**q<sub>e</sub>** (mg/g) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

**t** (min) : temps en minute.

**K<sub>2</sub>** (g.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup>) : constante de vitesse.

**6.3. Diffusion intra-particulaire**

La description du mécanisme d'adsorption par adsorbant se fait en fonction du mode de diffusion ou de transport de l'adsorbat de la solution à la phase solide [50]. Le modèle de diffusion intra-particulaire peut être exprimé comme suit :

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \dots\dots\dots \text{(eq 6)}$$

Avec :

**k<sub>id</sub>** : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

**C** : constante.

**7. Modèles équilibres d'adsorption**

Différents modèles mathématiques et empiriques ont caractérisé le phénomène d'adsorption, chacun reposant sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on peut citer :

**7.1. Isotherme de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir a été initialement mis au point pour l'interaction entre les solides gazeux, mais il est également utilisé pour divers adsorbants. Il s'agit d'un modèle empirique fondé sur des principes cinétiques. C'est-à-dire que les taux d'adsorption et de désorption à la surface sont égaux à une accumulation nulle aux conditions d'équilibre. Les hypothèses à prendre en compte sont que l'adsorption se fera sur une seule couche, avec des sites homogènes, une énergie d'adsorption constante et aucune interaction latérale entre les molécules adsorbées [51]. Langmuir est donnée par la relation :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots \text{(eq 7)}$$

La version linéaire de **eq 7** est :

$$\frac{c}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + C_e \frac{1}{Q_m} \dots\dots\dots \text{(eq 8)}$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption).

**Q<sub>m</sub>** : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant et qui correspond à la formation d'une monocouche.

**C<sub>e</sub>** : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre.

**K<sub>L</sub>** : constante d'équilibre de Langmuir dépendant de la température et du couple adsorbant adsorbat.

**7.2. Isotherme de Freundlich**

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, ce modèle empirique peut être utilisé pour l'adsorption multicouche sur des sites hétérogènes. Il suppose que la distribution de chaleur d'adsorption et les affinités vers la surface hétérogène sont non uniformes [51]. Le modèle mathématique peut être présenté de la manière suivante :

$$Q_e = b C_e^{1/n} \dots\dots\dots \text{(eq 9)}$$

Avec :

**b** : la capacité d'adsorption en (L/mg).

**1/n** : l'intensité d'adsorption ou l'hétérogénéité de surface.

La forme linéarisée peut être formulée de la manière suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \dots\dots\dots \text{(eq 10)}$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** : La quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>),

**C<sub>e</sub>** : La concentration du soluté à l'équilibre (mol. L<sup>-1</sup>).

**K<sub>F</sub>** et **n** sont les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

# Chapitre *II* :

**Etude des noyaux dattes**

**Introduction**

Le désert occupe près de 80 % de la superficie totale de l'Algérie. La culture du palmier dattier reste un pilier de l'écosystème désertique [52]. Le palmier dattier est une plante de la flore tertiaire. Il a toujours été associé à la notion de désert et constitue actuellement la principale ressource agricole des oasis. En Algérie il trouve un climat favorable à leur développement et à la maturation de ces fruits [53]. L'Algérie est l'un des principaux producteurs mondiaux de palmiers dattiers. Selon un récent rapport publié par l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), la production algérienne de palmiers dattiers en 2022 a dépassé 1,4 million de tonnes, se classant au troisième rang après l'Égypte et l'Arabie Saoudite [15]. Les noyaux de dattes sont un sous-produit des dattes obtenues lors de la production de dattes dénoyautées ou de pattes de dattes. Le taux d'utilisation des noyaux de datte broyés peut atteindre 75%. Ils peuvent être utilisés pour équilibrer les composés de base de l'alimentation dans les régimes riches en protéines comme les jeunes pâtures. Il convient de noter que les noyaux de dattes ont diverses utilisations dans l'alimentation humaine et animale. En Algérie, les noyaux de dattes sont un produit commercial utilisé pour nourrir le bétail[54].

**La datte : *Phoenix dactylifera* L.**

**1. Systématique**

La place du palmier dattier dans le règne végétal est rappelée ci-dessous (FELDMAN, 1976) :

- Groupe : Spadiciflores
- Embranchement : phanérogame
- Sous Embranchement : angiospermes
- Classe : monocotylédones
- Ordre : Arecales (Palmaceae)
- Famille : Arecaceae
- Sous-famille : Coryphoidées
- Tribu : Phoenicées
- Genre : Phoenix
- Espèce : *Phoenix dactylifera* L [55].

## 2. Description

Le tronc de la plante est élancé, atteignant 30 m de haut, et les individus sauvages sont couverts de feuilles sèches. Les fruits sont rectangulaires ou cylindriques et varient considérablement. "Nekhla" (le nom de la plante) pousse spontanément dans tout le Sahara, chaque partie des palmiers dattier porte un nom spécifique en berbère et en arabe [56].



**Figure 5:** Le Dattier (*Phoenix dactylifera*), le palmier dattier[57].

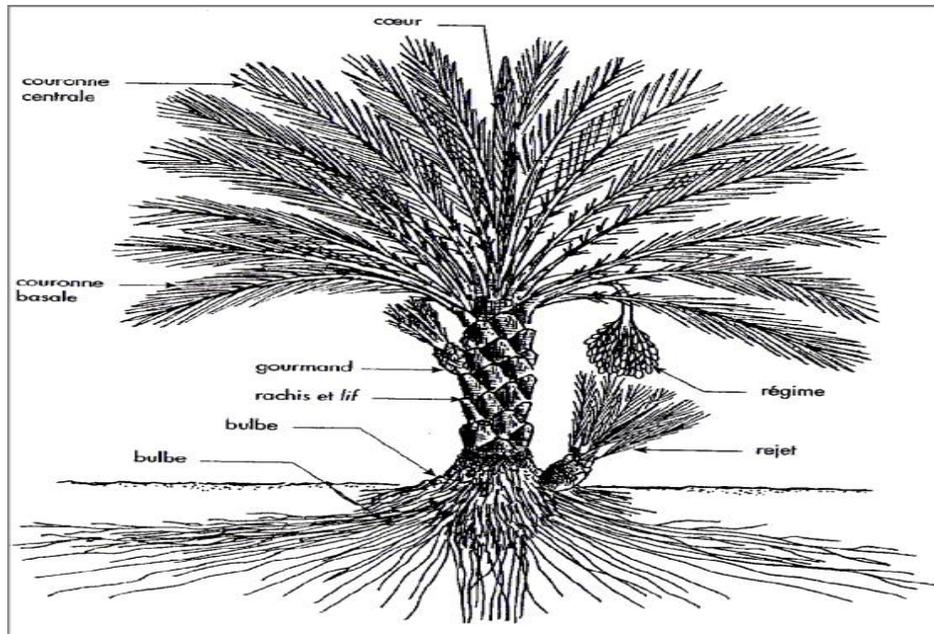
### 2.1. Description générale des organes du palmier dattier

Le dattier est une plante arborescente monocotylédone de la famille des palmiers. Il constitue de 3 parties :

La 1<sup>ère</sup> partie : Le système racinaire est très développé et dense est constitué de nombreuses racines longues grêles, inclinées ou horizontales disposées en grappes (environ un millier) d'un diamètre ne dépassant pas 1,5 cm. Certaines racines sortent du sol et peuvent atteindre une hauteur de 50 cm à partir de la base du tronc [58].

La 2<sup>ème</sup> partie : L'appareil végétatif est composé de trois éléments le tronc cylindrique, également appelé tige ou stipe, bourgeon axillaire qui se développe en une branche, située à la base du stipe, ainsi les palmes sont des feuilles du palmier dattier elles ont une forme pennée et sont insérées en spirale opérées très étroitement ensemble sur le stipe par gaine de pétiole bien développé [58]

La 3<sup>ème</sup> partie : L'appareil de reproduction est constitué de spathe ou inflorescence, des fleurs et fruit .Un seul ovule par fleur est fécondé et un seul carpette se développe pour produire le fruit appelé datte, les autres échouent [53].



**Figure 6:** Un palmier-dattier et ses différentes parties d'après PEYRON, 1994[59].

## 2.2. Morphologie du fruit

Le fruit du palmier dattier, est une baie généralement allongée ou arrondie. Elle se compose d'un noyau solide [45], entouré de chair. La partie comestible de la datte, appelée chair ou pulpe, se compose de :

- Un péricarpe ou peau, c'est la partie externe, une fine enveloppe cellulosique
- La partie centrale appelée mésocarpe souvent charnu, dont la texture dépend de sa teneur en sucre et de sa couleur soutenue
- La couche interne du fruit est l'endocarpe plus claire et fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau [55]



Figure 7: Le fruit de datte.

Coupe longitudinale d'une datte

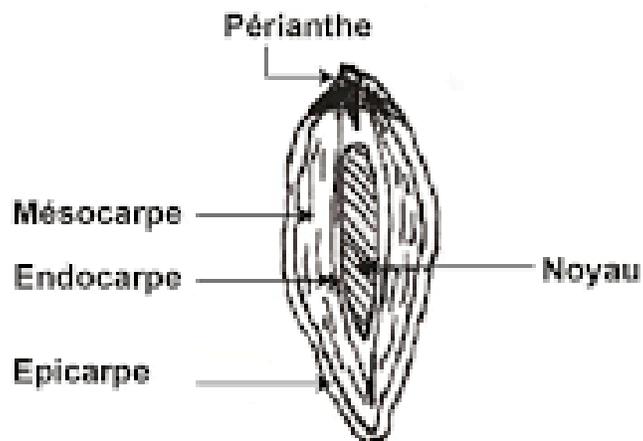


Figure 8: Schéma d'une coupe longitudinale de la datte et son noyau[60].

### 3. Classification et variétés de dattes

#### 3.1. Classification

Selon Espiard (2002), les dattes sont réparties en 3 catégories :

##### 3.1.1. Les dattes molles

De taux d'humidité supérieur ou égal à 30%, tel que Ghars, Hamraia, Litima, etc. [61]



**Figure 9:** Datte molle.

**3.1.2. Les dattes demi-molles**

De 20% à 30 % d'humidité, elles occupent une localisation intermédiaire, elles se situent entre les dattes molles et les dattes sèches. Le meilleurs exemple de cette catégorie est Deglet-Nour, une datte à base de saccharose par excellence [62].

**3.1.3. Les dattes sèches**

Solide, elles durcissent sur l'arbre, elles conservent moins de 20% d'humidité et sont riches en saccharose. Leur texture est farineuse, semblable à Meche-Degla, Degla Beida... [63]



**Figure 10:** dattes sèches.

#### 4. Le noyau datte

##### 4.1. Description

Le noyau de datte est la partie non comestible de la datte, de forme allongée plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes, il est entouré d'un endocarpe parcheminé et de l'embryon dorsal. Sa consistance est dure et cornée , avec un sillon ventral [64].

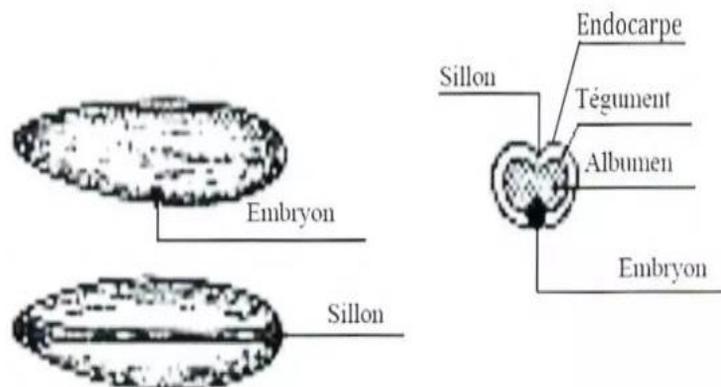


Figure 11: Coupe transversale de noyau datte[64].

##### 4.2. Composition biochimique de la partie non comestible « noyau »

La composition biochimique du noyau de datte comprend divers composants qui contribuent à sa valeur nutritionnelle et à ses utilisations potentielles.

Le poids de la graine de palmier dattier ou bien le noyau de datte est entre 7 et 30 % du poids total du fruit, il est constitué d'un albumen blanc, corné et dur, protégé par une membrane cellulosique [61]

Il contient une quantité importante d'eau, de glucides, de protéines, de lipides, de cellulose et de cendres.

Il se compose généralement d'environ 6,46 % d'eau , 1,22 % de cendre , 62,51% de glucides dont 16,20 % cellulose [65], (3,5 g/kg de glucose, 3,8 g/kg de fructose, 3,7 g/kg de stachyose, 3,5 g/kg de sucrose, et 2,2 g/kg de galactose [66]), 8,49% lipides ,ainsi que les fibres alimentaires (73,1g/100g). il contient des composés phénoliques (3942mg/100g) tel que les flavonoïdes (71,74 à 86,32 mg/100 g), et d'autres antioxydants (80,400µmol/100g) [58] [66].

Les noyaux de datte sont riches en matières organiques dont les valeurs oscillent entre 97,65% et 98,74%. Par contre , sont pauvres en matière minérale dont le taux a varié de 1,28% à 3,17% , ils renferment une quantité en protéines brutes variant entre 5 à 7,27% [67].

Plusieurs études ont montré que le noyau renferme plusieurs microéléments, les éléments rares ainsi que certains sels minéraux en milligramme [68].

**Tableau 3:** les sels minéraux contenus dans le noyau (MUNIER, 1973)[68].

<b>Eléments</b>	<b>Teneur en mg/100g de noyau de datte</b>
<b>SODIUM</b>	4 - 5
<b>FER</b>	1,3 - 3
<b>CUIVRE</b>	0,15 - 2,3
<b>BROME</b>	2,36 - 3,24
<b>CALCIUM</b>	160 - 270
<b>POTASSIUM</b>	625 - 750
<b>CHLORURE</b>	60 - 68
<b>PHOSPHORE</b>	55 - 76
<b>MAGNESIUM</b>	50 - 60
<b>SULFATE</b>	43 - 52

**4.3. Utilisations du noyau de datte**

Avec l'augmentation de la prise de conscience mondiale concernant la protection de l'environnement face aux déchets solides résultant des diverses activités humaines, les industries sont de plus en plus attentives à trouver des solutions techniques pour réduire ou valoriser ces déchets naturel [69].

Étant donné que les noyaux de datte renferment des composés bioactifs précieux, il est hautement souhaitable d'utiliser dans l'industrie ce sous-produit [70].

#### **4.3.1. Usage thérapeutique**

Depuis longtemps, le noyau de datte a été utilisé de diverses manières, sont également connus pour leurs propriétés thérapeutiques, utilisés pour calmer divers maux tels que les affections nerveuses, pulmonaires, de la gorge, les insomnies et les diarrhées infantiles. Les noyaux dattes sont riches en polyphénols, en particulier en flavonoïdes, en certains micronutriments et en fibres alimentaires, qui peuvent avoir un impact sur la santé vasculaire et ont le potentiel d'atténuer les maladies cardio-vasculaires chez l'homme [22].

L'acide oléique monoinsaturé est l'acide gras naturel le plus distribué dans les huiles de graines de dattes et l'huile d'olive. Les huiles riches en acide oléique ont normalement des effets positifs sur la santé en raison de leurs faibles niveaux d'acides gras saturés, de leurs niveaux minimaux d'isomères trans et de leur potentiel à réduire le cholestérol LDL dans le sang et le risque de maladies cardiovasculaires[14].

De plus, le faible niveau d'acide linoléique (C18:2) rend l'huile de datte relativement stable à la détérioration oxydative et sa présence dans l'huile est indispensable à la croissance saine de la peau humaine. De plus, l'acide laurique (C12:0) a un effet plus favorable sur le rapport cholestérol total/cholestérol HDL que tout autre acide gras, saturé ou insaturé. L'acide myristique a le plus grand effet sur les taux de cholestérol sérique[14].

Il est utilisé à la place du café peut favoriser la production de lait chez les femmes allaitantes [70] et même torréfié et réduit en poudre pour servir de substitut au café dans certaines communautés rurales [71],[70]. Les noyaux datte a un effet antiviral [71].

#### **4.3.2. Usage cosmétique**

L'huile de graines de dattes a été utilisée pour remplacer le portions d'autres huiles végétales dans les crèmes pour le corps, les shampooings et les formulations de savon à raser et de manière générale, la qualité de ces compositions cosmétiques est encourageante (Devshony et al.,1992) [70].

L'huile des noyaux de date peut protéger les rayonnements UV-B et UV-A. Ainsi, l'huile de graines de datte peut être utilisée dans la formulation de protecteurs UV qui offrent une protection contre les UV-A et les UV-B. La transmission optique de l'huile des noyaux de date était

comparable à celle de l'huile de graines de framboise, en particulier dans la gamme UV de 290 à 400 nm[14].

### 4.3.3. Alimentation humaine

Fabrication du pain : d'après Djerbi (1994), les noyaux de dattes sont considérés comme un sous-produit précieux, car il est possible d'en obtenir de la farine. La forte teneur en fibres diététiques des noyaux de dattes en fait une caractéristique très recherchée pour la fabrication du pain [72].

Le café fabriqué à partir de noyaux de dattes est réputé pour ses effets bénéfiques sur la santé, notamment pour la protection du foie, des reins et de l'estomac [73].

Les huiles liquides à haute teneur en acide oléique ont normalement une bonne saveur et une bonne stabilité à la friture, car l'huile de graines de datte peut être utilisée comme huile de cuisson et comme huile de friture[14].

D'autres chercheurs ont utilisé l'huile de graines de variété de Khalas pour remplacer l'huile conventionnelle dans la production de mayonnaise. Les données ont démontré que la mayonnaise contenant de l'huile de noyaux de dattes était supérieure dans les caractéristiques sensorielles par rapport au contrôle fabriqué à partir de l'huile de maïs [14].

### 4.3.4. Alimentation animale

Il est employé comme aliment pour le bétail après avoir été trempé dans l'eau pendant plusieurs jours (04 à 05 jours) pour améliorer sa digestibilité [68] .

Il est également transformé en aliments pour animaux en mélange avec d'autres sources riches en protéines [74]. Il est aussi utile dans la préparation du compost [75].

### 4.3.5. Fabrication du charbon actif

Pour le cas des résidus noyaux de datte, de pêche, les coques d'amandes, etc... Les fabricants ont trouvé des applications surtout dans la production de charbons actifs. Ces charbons sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, de purification de produits, d'adsorption de gaz, élimination des phénols, et aussi dans la pharmacologie, etc 14 , 30] .

**4.3.6. Fabrication du biocarburant :**

Les noyaux datte être transformé par le processus de pyrolyse pour la production de biocarburant [77] .

Azeem *et al.* (2016) ont entrepris des essais sur la production de biodiesel à partir de plusieurs variétés de dattes *Khadravi*, *Zahidi*, *Basri* et *Muscat*. Ils ont observé que les acides gras à chaîne courte présents dans les noyaux de dattes les rendent idéales pour la production du biodiesel. Pour cela, l'huile de noyaux de date est une source potentielle de lipides pour la production de biocarburant [78] et une source d'énergie diversifiée pour les pays avec des terres arides.

# Chapitre *III* :

**La pollution de l'eau et les déchets  
pharmaceutique**

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus importantes sur la terre. Il est essentiel à la vie de tous les êtres vivants. Cependant, l'eau douce disponible sur Terre ne représente 2,5 % de la quantité totale d'eau sur Terre mais seulement un tiers (1 /3) de cette eau est liquide, le reste se trouve dans les zones glacières. 98% d'eau douce se trouve dans les nappes souterraines [79] . C'est pourquoi il est important de protéger cette source.

Selon l'organisation mondiale de la santé (O.M.S), 3,4 millions de personnes décèdent chaque année à cause de la mauvaise qualité d'eau [80].

Les déchets médicaux et pharmaceutiques (DMP) jetés dans la nature présentent des risques potentiels plus importants que les autres types de déchets.

La présence de composés pharmaceutiques dans l'eau constitue une préoccupation environnementale croissante. Une variété de composés pharmaceutiques ont été détectés comme polluants secondaires dans les déchets industriels et les eaux souterraines [80] .

Les stations d'épuration des eaux usées (STEP) sont les principaux points de dispersion de ces micropolluants dans le milieu aquatique [81] .

## **1. La pollution**

### **1.1. Définition**

"La pollution est une modification défavorable du milieu qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'activité humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes." (Définition donnée par le comité scientifique officiel de la Maison Blanche, in Ramade, 1992)[82].

### **1.2. La pollution de l'eau**

Est la destruction ou la modification des propriétés de l'eau qui la rend nocive pour les humains, les animaux et les plantes [83].

Ce changement pourrait être causé par tous les composés toxiques que les humains ont rejetés dans l'écosystème. Différents critères de classification peuvent être utilisés en fonction de l'origine et de la nature des polluants, de la nature de la nuisance provoquée (impact sur la santé publique, équilibre écologique des rivières ou des lacs, etc.).

La pollution de l'eau affectant les rivières, les océans, les eaux souterraines et les lacs résulte du rejet d'eaux usées sans traitement ou avec des niveaux de traitement insuffisants. Cela peut conduire à une dégradation des écosystèmes. Le problème est encore plus grave pour les eaux usées industrielles, qui présentent une forte toxicité [84].

## **2. Types de pollution**

Selon le type de polluant on distingue trois types principaux de pollution de l'eau :

### **2.1. La pollution chimique**

La question de la contamination de l'eau provoquée par des produits chimiques est devenue une préoccupation pressante pour la santé publique [84]. La pollution chimique, qui résulte de l'introduction de substances chimiques dans l'environnement suite aux activités humaines telles que l'agriculture, l'industrie et le développement urbain, englobe un large éventail de polluants, notamment les pesticides, les plastiques, les résidus de médicaments et d'autres contaminants émergents (comme : les composés divers de synthèse, dérivés du soufre, nitrates, phosphates, métaux lourds, fluorures, particules minérales [85]). Ces polluants ont un effet néfaste à la fois sur les humains et sur l'écosystème environnant, car ils ne peuvent être éliminés efficacement. Les formes de pollution chimique les plus fréquemment mentionnées sont liées à l'utilisation d'hydrocarbures, de solvants et de pesticides. De plus, les polluants gazeux contribuent également à la dégradation de l'atmosphère et de la couche d'ozone

### **2.2. La pollution physique**

Quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par multi-facteurs ça s'appelle la pollution physique, elle regroupe les pollutions mécaniques (effluents solides), thermiques (chauffage de l'eau) et nucléaires (retombées d'éléments radioactifs issus d'explosions d'armes nucléaires, résidus de centrales atomiques et d'accidents nucléaires) [84].

### **2.3. La pollution biologique**

L'ensemble des êtres vivants abandonnent des éléments organiques (comme des feuilles ou des fruits morts, des plumes ou des cheveux). A travers leur métabolisme vital, certains excrètent chaque jour des composés et des milliards de micro-organismes. Ces résidus sont gardés au sol ou enfouis sous terre, voire emportés par l'écoulement pour finalement atteindre les cours

d'eau de surface ou les aquifères souterrains après avoir subi des modifications physiques, chimiques, ou biologiques [86]. Les micro-organismes provoquent une contamination qui est constituée des bactéries ou de parasites très virulents. Les micro-organismes se trouvent dans l'eau, les aliments et le milieu naturel. L'eau est un moyen essentiel qui sert de foyer naturel ou un moyen de transport, les micro-organismes dans l'eau de boisson constituent une menace sur la santé publique [84].

Les plus importants pollueurs biologiques parmi les êtres vivants sont les humains grâce aux contaminants fécaux qui a l'impact direct sur les sources d'eau potable. Les humains et les animaux domestiques sont donc souvent contaminés par des micro-organismes pathogènes [87].

### **3. Les polluants**

Les polluants représentent donc non seulement tous les composés toxiques rejetés par l'homme dans l'écosystème, mais aussi tous les composés toxiques qui ne sont pas dangereux pour les organismes (c'est-à-dire n'ont pas d'effets létaux directs ou sublétaux) mais ont un impact néfaste sur l'environnement et donc indirectement sur les organismes [85].

Au sein des stations d'épuration des eaux usées (STEP), il existe deux catégories distinctes de pollution : la pollution primaire, englobant la pollution au carbone, à l'azote et au phosphore, et la pollution secondaire. La composition de la pollution secondaire varie selon la définition utilisée, comprenant divers composés présents à des niveaux relativement faibles. Ces composés peuvent être classés soit comme organiques, notamment les perturbateurs endocriniens et les déchets pharmaceutiques, soit inorganiques, comme les métaux lourds [88].

#### **3.1. Polluants inorganiques**

Les éléments solides comme les métaux lourds, présents dans le sol en quantités infimes entrent dans la circulation par érosion, ce qui conduit à se transformer en solutions ou en suspensions. À ces sources naturelles associées à l'érosion s'ajoutent également les ruissellements des surfaces imperméables (sols, routes) ainsi que les sources anthropiques [87].

#### **3.2. Polluants organiques**

De nombreuses études ont souligné la présence de nouvelles substances dans l'environnement. Ils peuvent être d'origine agricole, industrielle, domestique ou naturelle. Les polluants organiques émergents sont des polluants toxiques persistants dont la présence dans l'environnement, même à

faibles concentrations, peut avoir des effets néfastes sur la santé humaine et les écosystèmes [89]. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, il est donc important de les éliminer.

Leurs cheminements dans l'environnement varient considérablement en fonction de l'usage pour lequel ces composés sont utilisés. Les rejets d'eaux usées comprennent les eaux domestiques, pluviales ainsi que des résidus d'origine industrielle ou commerciale [89].

Les contaminants émergents comprennent les résidus pharmaceutiques. Depuis des années, les scientifiques étudient la présence de résidus pharmaceutiques dans l'eau pour mieux comprendre leurs effets et comment ils réagissent dans l'environnement.

Bien que les quantités de ces médicaments dans le milieu aquatique soient faibles (de quelques ppt ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) à des centaines de ppb ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )), mais ils présentent un risque potentiel à long terme pour la vie terrestre et aquatique. Ces composés pharmaceutiques constituent donc des polluants environnementaux émergents. Ils proviennent principalement des rejets des stations d'épuration issus de la consommation humaine, des rejets d'élevage, des eaux de ruissellement des sols traités, des lisiers, des rejets des industries pharmaceutiques (humaines ou animales) et des rejets hospitaliers [90].

#### **4. Classification des médicaments**

Les produits pharmaceutiques sont classés dans plusieurs catégories selon une variété des paramètres à titre d'exemple : leur origine, leur composition chimique, leur action thérapeutique, etc....

**Tableau 4:** Les produits pharmaceutiques couramment présents dans le milieu aquatique.

Classe	Exemple	Classe	Exemple
<b>Analgésiques et Antalgiques</b>	-Aspirine -Paracétamol	<b>Anticancéreux</b>	-Cyclophosphamide -Ifosfamide
<b>Antiarythmiques</b>	-Amiodarone	<b>Anticoagulants</b>	Warfarine
<b>Antiasthmatiques</b>	- Salbutamol	<b>Anticonvulsivants</b>	-Carbamazépine Antiarythmiques
<b>Antibiotiques</b>	Aminoglycosides -Apramycine	<b>Anti-diabétiques</b>	Metformine
<b>Antiseptiques</b>	-Triclosan	<b>Antifongiques</b>	-Amphotéricine B
<b>β-bloquants</b>	-Aténolol -Bisoprolol	<b>Antigoutteux</b>	- Allopurinol
<b>Bronchodilatateurs</b>	-Fénotérol	<b>Antihistaminiques</b>	-Cimétidine
<b>Régulateurs Lipidiques</b>	-Fénofibrate et acide Fénofibrique	<b>Antihypertenseurs</b>	-Propranolol
<b>Stéroïdes et Hormones</b>	-Progestérone -Testostérone	<b>Anti-inflammatoires non stéroïdiens</b>	-Aspirine -Ibuprofène
<b>Stimulants Cardiaques</b>	-Digoxine	<b>-Stimulants système Nerveux centrale</b>	-Caféine

Parmi les médicaments précités, le paracétamol est le médicament choisi comme adsorbant modèle pour ce travail. Cette molécule est couramment détectée dans l'eau et les boues (5 ng/g de matière sèche) à des concentrations d'environ 0,002 µg/L [91].

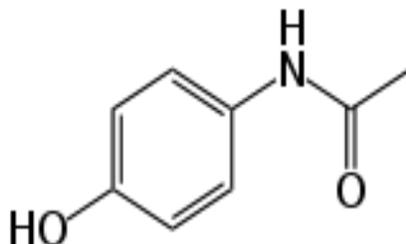
## 5. Le paracétamol

Le paracétamol ou acétaminophène est un médicament en vente libre disponible dans toutes les pharmacies à domicile et couramment utilisé en automédication. C'est le médicament analgésique et antipyrétique le plus utilisé dans le monde. Il est utilisé pour traiter les douleurs légères à modérées lorsque les effets anti-inflammatoires ne sont pas requis [92].

Il est extrêmement bien toléré et entraîne peu d'effets secondaires. C'est par exemple l'un des rares médicaments autorisés chez la femme enceinte ou les enfants. La dénomination commune internationale (DCI) recommandée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) est « Paracétamol », mais dans le National Formulary (USA) ce nom apparaît : « Acétaminophène ». Dans la littérature, il est également connu sous les noms

d'acétaminophène, 4-hydroxyacétamide, p-hydroxy-acétanilide ou encore N-acétyl-p-aminophénol. [80]

### 5.1. La structure de paracétamol



**Figure 12:** La formule chimique du paracétamol.

L'acétaminophène possède un cycle aromatique auquel sont attachés divers groupes fonctionnels azotés et phénoliques [80].

L'acétaminophène est un dérivé phénolique dont la structure comprend un cycle phényle substitué par un groupe hydroxyle et un groupe acétamide en position para [93].

### 5.2. Propriétés physiques du paracétamol

Dans les conditions ordinaires le paracétamol est une poudre blanche, cristalline et inodore avec un goût amer. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, le chloroforme et l'alcool méthylique. Il est également soluble dans l'hydroxyde alcalin, mais insoluble dans le benzène et l'éther [80].

- Formule brute :  $C_9H_8NO_2$
- Le point de fusion de ce composé est compris entre 169-170°C
- Masse molaire : 151,2 g/mol

### 5.3. Propriétés chimiques du paracétamol

- Le paracétamol est plus stable dans des solutions aqueuses saturées.
- Son pKa est de 9,5 en solution aqueuse.
- La stabilité décroît dans des conditions acides ou alcalines.
- Il est lentement décomposé en acide acétique et p-aminophénol [93]
- Densité (masse volumique) : 1,293g /ml à 21°C.

#### 5.4. Toxicocinétique du paracétamol

L'absorption intestinale est rapide et directement corrélée avec la vidange gastrique. Cependant, si des aliments sont consommés avec des médicaments ou si des comprimés à libération lente ou enrobés sont pris, le processus d'absorption peut être retardé. Cela peut également se produire avec la prise de certains médicaments qui ralentissent le transit intestinal, comme les opiacés et les anticholinergiques. Par conséquent, il faut généralement entre une et quatre heures pour que les substances atteignent leur concentration la plus élevée dans le sang.

Le métabolisme du paracétamol se produit principalement dans le foie, avec ensuite excrétion dans les urines. La majorité du paracétamol est convertie sous forme glucuronjuquée (60 à 80 %) ou sulfoconjuquée (20 à 40 %). Une petite partie (moins de 4 %) subit une oxydation par le cytochrome P450, entraînant la formation d'un métabolite potentiellement nocif. Ce métabolite hépatotoxique, connu sous le nom de N-acétyl-*p*-quinonimine (NAPQI), est rapidement conjugué au glutathion avant d'être éliminé de l'organisme [94].

L'élimination complète d'une dose orale de 1 g se produit dans un délai de 3 à 8 heures. L'excrétion des métabolites, principalement par les reins, ne semble pas être affectée par le débit urinaire ou le pH urinaire.

Le paracétamol subit une filtration au niveau glomérulaire pour les formes libres, tandis que les formes conjuguées sont rapidement excrétées au niveau tubulaire. Chez l'adulte, la demi-vie d'élimination du paracétamol est d'environ 2 à 3 heures, et elle est plus courte pour les adolescents et les enfants [95].

#### 6. La Concentration du paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques

Le tableau suivant présente les principaux concentrations ( $\mu\text{g} / \text{L}$ ) de paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques.

**Tableau 5:** les concentrations ( $\mu\text{g} / \text{L}$ ) de paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques.

<i>Lieux</i>	<b>Echantillons</b>	<b>C (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>Référence</b>
<i>Etats-Unis (California)</i>	Eaux souterraines	0,18	[96]
	Eaux de surface	0,005 - 0,127	[97]
<i>Coréen du sud</i>		0,004– 0,073	[98]
	Effluents de STEP	0,001-0,019	[98]
<i>Canada</i>	Eau potable	0,017	[99]
<i>Espagne</i>	Eaux d'effluents de STEP	0,032	[100]
	Eaux-usées d'effluents hospitaliers	29	[101]
	Eau de surface	0,112	[102]
<i>France</i>	Eau de surface	0,071	[103]
	Eaux-usées d'effluents (Eau brute avant traité)	0,443	[104]
<i>Royaume -Uni</i>	Eaux d'effluents de STEP	0,299	[105]
		< 0,05	[106]

### 7. Devenir du paracétamol dans l'environnement

Une fois rejetés dans l'environnement, les polluants circulent et diffusent à travers les différents compartiments de la biosphère (air, sol, eau) et à travers les chaînes trophiques existant au sein de l'écosystème, le long desquelles ils se bioconcentrent et le phénomène de bioamplification provoque en fin de compte la bioaccumulation de polluants dans les organismes vivants.

L'impact des polluants sur les populations humaines résulte de leur toxicité aiguë, subaiguë ou à long terme. Si des concentrations suffisamment élevées sont atteintes dans l'environnement, cela provoquera une mort immédiate ou tardive [85].

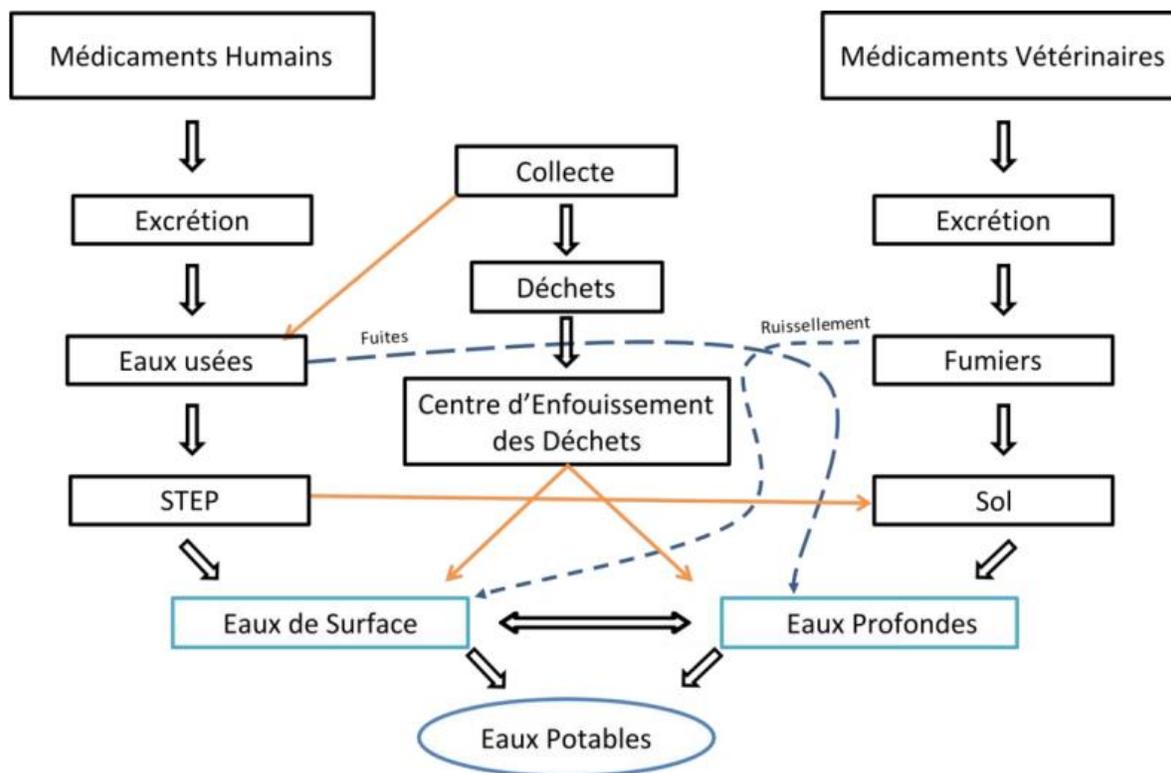


Figure 13: Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement[107].

### 8. La toxicité du paracétamol

Le paracétamol reste l'une des principales causes d'intoxication médicamenteuse et de décès par intoxication.

L'intoxication au paracétamol est la principale cause d'insuffisance hépatique aiguë aux États-Unis.

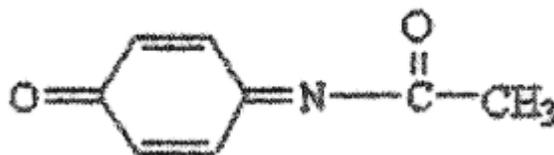
En Suisse, le Centre d'information toxicologique [108] a enregistré plus de 1 200 appels liés à une intoxication aiguë au paracétamol en 2012. Ce nombre est en constante augmentation depuis 1995. Treize pour cent des cas étaient de gravité modérée à grave, et les deux tiers des appels impliquaient des adultes [94].

L'automédication est une pratique très développée en Algérie malgré les dangers à travers ce phénomène anarchique, l'intoxication médicamenteuse ne bénéficie toujours pas de la sensibilisation des citoyens [109].

Par l'utilisation précoce et systématique de N-acétylcystéine comme antidote ainsi que par la mise sur le marché de conditionnement limité à 8 g de paracétamol par boîte, a diminué la gravité de ces intoxications [95].

### 8.1. Hépatotoxicité

Ensemble d'enzymes monooxygénases dans le système microsomal hépatique cyt P450, qui oxydent les substances endogènes et étrangères. Ce système convertit l'acétaminophène en NAPQI, qui peut endommager les protéines cellulaires. Le NAPQI est neutralisé par la glutathion S-transférase (GST) via une conjugaison avec le tripeptide glutathion afin de protéger la structure cellulaire [110]. Environ quatre pour cent de l'acétaminophène métabolisé par le foie est transformé en NAPQI [95].

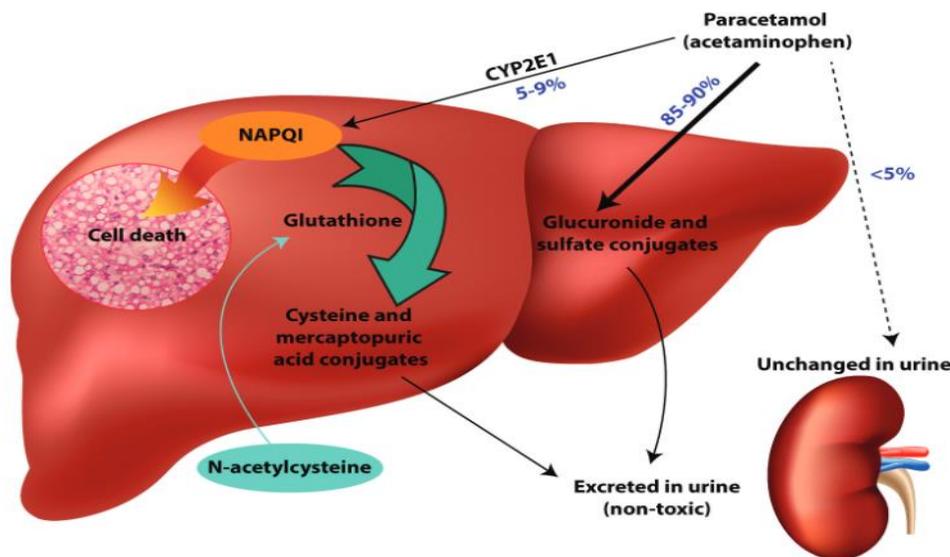


**Figure 14:** Structure du N-acétyl-p-benzoquinone=imine[111].

Le NAPQI non détoxifié se lie alors aux protéines hépatiques, conduisant à une nécrose hépatique (voir Figure 14).

L'hépatotoxicité, risque principal en cas d'intoxication à l'acétaminophène, est généralement faible aux doses thérapeutiques mais augmente en cas de surdosage[95].

Un excès de NAPQI entraîne un stress oxydatif en raison de sa nature électrophile, hautement réactif, possédant des propriétés de radical libre, et capable d'induire la réduction de l'oxygène par les cyt P450, conduisant ainsi à la production d'anion superoxyde et de radicaux hydroxyles très toxiques pour les cellules hépatiques [112].



**Figure 15:** métabolisme du paracétamol[113].

## 8.2. Néphrotoxicité

L'acétaminophène seul n'est pas néphrotoxique aux doses thérapeutiques. En revanche, une insuffisance rénale chronique peut survenir lorsqu'elle est associée à d'autres médicaments analgésiques et antipyrétiques. Les métabolites du paracétamol néphrotoxique peuvent provoquer une nécrose tubulaire [95].

Après une surdose aiguë de paracétamol, la dysfonction rénale est principalement causée par la formation de NAPQI au niveau local, conduisant à une nécrose tubulaire [35], ainsi que le *p*-aminophénol, un autre métabolite dérivé du paracétamol qui est connu pour être un néphrotoxique puissant [116].



**Figure 16:** Structure du *p*-aminophénol[117].

Il a été aussi signalé que des doses élevées de paracétamol pourraient causer des lésions rénales (nécrose) graves chez les humains et les animaux [114].

### **8.3. Pouvoir cancérigène, tératogène et mutagène**

Le paracétamol, malgré sa forte consommation, n'a pas fait l'objet d'observation clinique pouvant le faire suspecter d'un pouvoir cancérigène, tératogène ou mutagène chez l'homme. [95], mais cette étude a démontré que l'administration chronique de paracétamol peut entraîner des dommages graves sur la réparation de l'ADN, ce qui indique un potentiel mutagène. [118]

L'effet inhibiteur du PARA à des concentrations plus élevées sur l'action néfaste des radicaux libres de l'oxygène, en raison de ses propriétés antioxydantes potentielles, s'accompagne probablement de l'effet inhibiteur de sa forme oxydée sur les enzymes impliquées dans la synthèse de réparation de l'ADN, provoquant ainsi une réaction progressive de dommages à l'ADN [119].

### **9. Effets secondaires du paracétamol**

Il existe deux principaux effets secondaires :

Des réactions allergiques légères et peu fréquentes affectant la peau et les muqueuses. Des réactions gastro-intestinales, où le paracétamol s'avère moins nocif pour l'estomac et la muqueuse duodénale que l'aspirine. De plus, le médicament n'a aucun impact sur les facteurs de coagulation ou sur l'agrégation plaquettaire [95].

### **10. Intoxication**

#### **10.1. Intoxication chronique**

La toxicité chronique (> 1 mois) de l'acétaminophène à des niveaux de lésions hépatiques n'a pas été établie lorsqu'il est administré à des doses thérapeutiques (en particulier à des doses totalement supra thérapeutiques) [95].

Une intoxication chronique au paracétamol peut être sans symptômes apparents ou présenter des manifestations similaires à une intoxication aiguë [120].

Une consommation fréquente de paracétamol peut entraîner une diminution progressive mais non symptomatique du niveau de glutathion dans le foie. Lorsque ce niveau tombe en dessous d'un certain seuil critique, cela peut favoriser une toxicité hépatique [121].

#### **10.2. Intoxication aiguë**

**Tableau 6:** Différentes étapes cliniques de l'intoxication aiguë par le paracétamol [17].

Etapes	Temps suivant l'ingestion	Symptômes
1	< 24 heures	Clinique pauvre : nausées, vomissements, malaise, pâleur.
2	24 à 48 heures	Douleurs abdominales, hypertrophie du foie (hépatomégalie), Perte d'appétit(anorexie), Vomissement. Augmentation de la bilirubine, Et des enzymes hépatiques, Carence Urine.
3	2 à 4 jours	Ictère modérée, anomalies hépatiques à leur paroxysme. Diminution des facteurs de coagulation.
4	> 4 jours	Normalisation sans séquelles des paramètres biologiques et les fonctions hépatiques.

## 11. Impacts éco toxicologiques sur l'environnement

### 11.1. Effets du paracétamol sur l'environnement

D'après multiple recherche, le paracétamol pourrait se changer en produit toxique, lorsque les stations d'épuration des eaux usées utilisent le procédé de javellisation (chlore). Ce produit toxique est connu aussi sous le nom 1,4-benzoquinone et N-acétyl-*p*-benzoquinone imine, qui est le résultat de l'action de l'hypochlorite. La première molécule est suspectée d'être génotoxique et mutagène, tandis que la seconde est toxique pour le foie.

Pour cela, il est important de déterminée les concentrations de ces substances dans les eaux usées. L'acétaminophène peut déstabilisés les systèmes vitaux tels que le système endocrinien

(perturbations du métabolisme stéroïdien, augmentation de l'incidence des cas d'hermaphrodisme, réduction/augmentation de la fertilité ) dans les organismes aquatiques [122].

Des tests effectués sur les espèces aquatiques tel que les embryons de poisson, les bactéries luminescentes, les ciliés et les algues ont montré que la crustacée (*Daphnia magna*) est l'espèce la plus sensible pour laquelle les valeurs de la concentration efficace 50% « EC50 » de 30,1 mg/L [123], de 50 mg/L [124] et de 53,87 mg/L [125].

### **11.2. Effets du paracétamol sur les animaux**

Les recherches sur les animaux montrent que les chats sont plus sensibles à cette substance parce qu'ils ne possèdent pas la glucuronyl transférase, cette dernière est responsable de la dégradation de ce composé par « glucurono conjugaison ». La toxicité survient à des doses quotidiennes aussi faibles que 10 mg/kg.

Par contre, on utilise l'acétaminophène pour les chiens, est un antalgique utile avec bon résultat en termes d'efficacité, sur l'avis d'un vétérinaire. En effet, une surdose pourrait être fatale. Elle est rapidement atteinte même à faibles doses. La toxicité hépatique peut survenir à partir de 100 mg/kg et une méthémoglobinémie à partir de 200 mg/kg [122].

# **Partie**

# **expérimentale**

# **Matériel et méthodes**

L'adsorption découle de l'interaction entre des particules d'interface fluides et solides, ce qui en fait un phénomène physico-chimique. Il est utilisé dans de nombreuses méthodes telles que l'extraction, la purification et la décontamination.

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'appareillage et les produits chimiques utilisés. On a examiné l'élimination des déchets pharmaceutiques par les noyaux des dattes dégraissés (NDD) en tant que biosorbant lors de nos expériences. Cela a abouti à :

- Etudier les caractéristiques physico-chimiques de notre biosorbant.
- Démontrer l'efficacité de notre biosorbant pour éliminer le paracétamol (PARA) en examinant quelques paramètres expérimentaux pour l'optimisation de l'adsorption.
- Étudier les paramètres cinétiques et thermodynamiques pour essayer de comprendre comment le processus se déroule.

Les travaux que nous avons menés ont eu lieu au sein du Laboratoire des technologies de séparation et de purification (LTSP) de la Faculté des sciences, de l'université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen.

### **1. Appareils utilisés**

Les appareils que nous avons utilisés dans notre étude sont les suivant :

- Un spectrophotomètre d'absorption atomique UV-Visible (Lange dr5000)
- Un spectromètre infrarouge a transformé de Fourier (Perkin Elmer)
- Un pH-mètre utilisant une électrode combinée (WTW)
- Une balance analytique électronique (Pioneer)
- Une plaque chauffante agitateur (Lab Tech)
- Thermomètre de laboratoire
- Agitateur mécanique (Haier)
- Tamiseuse de laboratoire (ORTO-ALRESA VIBRO)
- Centrifugeuse (Sigma)
- Etuve pour séchage (Mettler).

## 2. Produits utilisés

Les produits chimiques utilisés sont de très haute pureté. On a organisé les produits chimiques utilisés tout au long de notre étude dans le tableau suivant :

**Tableau 7:** Les produits utilisés.

Produits	Formules chimique	Masse molaire (g/mol)
Nitrate de potassium	$\text{KNO}_3$	101,1032
Acide chlorhydrique	$\text{HCl}$	36,461
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	39,997
Chlorure de sodium	$\text{NaCl}$	58,44
Acétate de sodium	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	82,034
Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105,98
n-Hexane	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	86,17

Nous avons également utilisé les gélules de 1 g de Paracétamol.

## 3. Préparation du biosorbant

Le matériel végétal utilisé dans cette étude comme biosorbant est les noyaux de dattes. Il a été préparé en suivant les étapes suivantes :

- 1) Lavage : Les noyaux ont été bien lavés sous l'eau courante puis rincés l'eau distillée.
- 2) Séchage : Les noyaux ont été séchés à l'air libre à l'abri de la lumière.
- 3) Broyage : On utilise un broyeur électrique pour broyer les noyaux.
- 4) Tamisage : Pour obtenir une poudre granulométrie fine, on a tamisé la matière sèche à diamètres de 200  $\mu\text{g}$  à l'aide d'un tamiseur de laboratoire (voir **figure 17**).
- 5) Dégraissage : On a extrait les huiles essentielles de nos biosorbant à l'aide de la technique de soxhlet :

Une quantité de 50 g de poudre de noyaux dattes a été mis dans une cartouche et transférée dans un extracteur Soxhlet équipé d'un ballon à fond rond de 1 L utilisant le n-Hexane comme

solvant d'extraction (**figure 18**). L'extraction d'huile des noyaux dattes a été achevée après plusieurs cycles à environ 3h en utilisant un chauffe-ballon réglé à 50°C.

Ensuite, les résidus de noyaux dégraissés ont été retirés de l'extracteur et séché à l'air libre. Pour éliminer les traces résiduelles de n-Hexane, ces résidus ont été soumis à des lavages successifs à l'éthanol, puis à l'eau distillée. Finalement, le biosorbant a été séché dans une étuve à 40°C pendant une nuit.

On a gardé la poudre obtenue dans des bocaux en verre et on l'a gardée dans un endroit sec.



(a) les noyaux

(b) tamiseur

(c) poudre de ND

**Figure 17:** Etapes de préparation du biosorbant.



**Figure 18:** Dégraissage de biosorbant par la technique de soxhlet.

#### 4. Méthode d'analyse du polluant

L'analyse quantitative effectuée dans ce travail se fait en utilisant la spectrophotométrie UV-visible.

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV – Vis) est une autre technique utilisée pour effectuer à la fois l'analyse qualitative et quantitative d'un échantillon à l'aide d'une source lumineuse à la plage de longueurs d'onde ultraviolettes de 200 – 400 nm à la gamme de longueurs d'onde visibles de 400 – 700 nm.

La concentration ( $c$ , en mol / L) de l'échantillon peut être calculé par la loi Beer-Lambert en mesurant les valeurs d'absorption dans chaque expérience avec un spectrophotomètre UV/visible [126].

L'équation de Beer-Lambert relie la concentration de l'échantillon à l'absorbance ( $A$ ) et le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ , L. mol<sup>-1</sup> . cm<sup>-1</sup>),

$$A = \epsilon C l \dots \dots \dots (\text{eq11})$$

Où :

A : L'absorbance;

$\varepsilon$  : L'absorptivité molaire est une valeur caractéristique d'un échantillon donné ;

C : La concentration de l'échantillon (mol/L);

l : longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution [127].

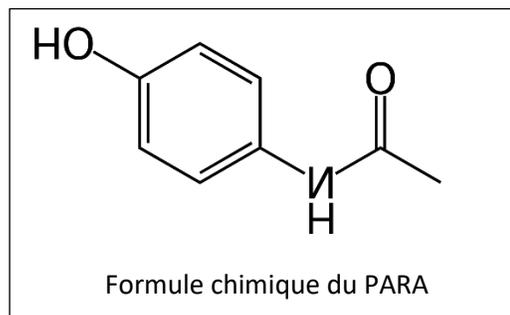
### 5. Préparation des solutions

#### 5.1. Préparation de la solution mère

Le PARA, également connu sous le nom d'acétaminophène, est un composé analgésique/anti-inflammatoire couramment utilisé.

**Tableau 8:** La composition et la structure chimique du PARA.

Formule	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Poids moléculaire	151,17 g/mol,
pKa	9,5



Une solution mère de PARA de 250 ppm a été préparée en solubilisant 0,0625 g de paracétamol dans une fiole de 250 ml.

#### 5.2. Préparation de la solution fille (20 ppm)

Pour la solution fille de concentration de 20 ppm, On a utilisé la loi de dilution  $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ .

Alors on a prélevé 8 ml de solution mère de 250 ppm avec une pipette et la mettre dans une fiole de 100 ml et on a complété avec de l'eau distillé jusqu'au atteindre le trait de jauge.

### 6. La courbe d'étalonnage

En se référant à la solution mère du paracétamol et en appliquant la loi de dilution :  $C_1V_1 = C_2V_2$ . Nous avons préparé des solutions filles de différentes concentrations en respectent la loi de Beer-Lambert (eq 11).

Après leur préparation, elles sont soumises à une analyse par spectrophotométrie UV-VISIBLE à une longueur d'onde de 243 nm.

## 7. Caractérisation physico-chimique du biosorbant

### 7.1. Le point de charge nulle

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

Si :

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

### Protocole expérimentale :

Pour déterminer le pcn de notre biosorbant, on prépare la solution de nitrate de potassium à 0,1 M à différent pH allant de 2 jusqu'à 12.

On a mesuré une masse de 0,1g de  $\text{KNO}_3$  qu'on a mis dans une fiole de 100 ml et on complète avec l'eau distillé.

- Nous prenons 5 ml de chaque solution préparée, puis nous la versons dans des erlenmeyers et on ajuste le pH de 2 à 12 en ajustant le pH avec du HCl (0,1M) ou du NaOH (0,1M).

- Nous ajoutons 0,01 g de notre biosorbant dans chaque un des erlenmeyers puis nous les mettons sur un agitateur magnétique pendant 24H.

- A la fin de la période d'agitation, on centrifuge le mélange. On récupère le surnageant et on mesure directement le pH final.

On calcule le  $\Delta\text{pH}$  (**l'équation 12**) et en trace la courbe  $\Delta\text{pH}$  en fonction  $\text{pH}_i$ .

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f \quad \dots\dots\dots (\text{eq 12})$$



**Figure 19:** Les étapes expérimentales pour préparer le pcn.

### 7.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie par transformée de Fourier (FT-IR) est une technique fondée sur la mesure de spectre d'adsorption, de diffusion, ou d'émission de l'échantillon à analyser, ce dernier peut être à l'état liquide, solide ou gazeux. Elle permet de détecter la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

On utilise principalement la spectroscopie infrarouge (IR) pour analyser de manière qualitative les molécules. Il a la capacité de mettre en évidence la présence d'une fonction spécifique [128].

Le principe de la spectrophotométrie consiste sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. L'adsorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité.

En fait, quand les molécules absorbent de l'énergie par rayonnement infrarouge, elles augmentent l'amplitude de leurs vibrations, ce qui revient à l'état normal et libère de la chaleur [128].

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 FTIR des Noyaux de dattes dégraissés avant et après extraction du PARA ont été réalisés sur un appareil de marque Perkin Elmer.

### 8. Etude paramétrique

#### 8.1. Etude cinétique de l'adsorption

Pour déterminer le temps de contact, on met en place :

- ❖ 5 ml de solution de PARA de 20 ppm avec une masse de 0,01 g de ND.
- ❖ On met ces solutions sous agitation mécanique pendant 10 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.



(a) Agitateur

(b) Centrifugeuse

(c) spectrophotomètre UV-Visible

**Figure 20:** Les étapes expérimentales pour l'effet de temps.

Enfin, nous allons analyser les absorbances de chaque prélèvement du PARA restant par UV-Visible et calculer le rendement en utilisant l'équation suivante :

$$R (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \dots\dots\dots (\text{eq 13})$$

Où :  $C_i$  : est la concentration initiale

$C_f$  : est la concentration finale

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

$$qt = \frac{(C_i - C_e)v}{m} \dots\dots\dots (\text{eq 14})$$

$C_i$  : 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

Puis on trace la courbe R% en fonction du temps (t) et enfin on détermine le temps d'équilibre.

### 8.2. Effet du pH

Après avoir déterminé le temps optimal, nous avons utilisé un pH-mètre pour ajuster le pH de la solution de 20 ppm de 2 jusqu'à 12. Dans des erlenmeyers, on prélève 5 ml de solution de PARA à différents pH (L'ajustement du pH se fait par l'ajout d'HCl ou NaOH), avec une masse de 0,01 g de ND. On place ces erlenmeyers sur un agitateur mécanique (HAIER) pendant 10 minutes (temps d'équilibre). Après avoir séparé les deux phases solide et liquide, on les a analysées comme indiqué précédemment, et enfin on a calculé les rendements selon l'équation (13).



**Figure 21:** Les étapes expérimentales pour l'effet de temps.

### 8.3. Effet de la concentration

Dans cette expérience, nous allons analyser la variation de la concentration initiale de la solution de PARA dans les intervalles de concentrations suivants (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ppm) en fixant tous les paramètres précédents.

### 8.4. Effet de la force ionique

L'effet de la force ionique sera analysé dans cette partie en utilisant quatre sels différents (NaCl, KNO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) à différentes concentrations (0,01 ; 0,02 ; 0,03 M), afin de savoir comment ces derniers affectent l'adsorption du paracétamol pour cela, une masse de chaque

sel était ajoutée à 5 ml des solutions du PARA (20 ppm) sous agitation mécanique d'une vitesse de 250 rpm pendant 10 min.

Après une centrifugation, on sépare le biosorbant et les ions de PARA restant, puis on analyse le surnageant avec UV-VISIBLE en suivant le protocole décrit précédemment.

### 8.5. Effet de température

Pour cette étude, nous introduisons 5 ml de la solution de PARA avec 0,10 g de biosorbant. Pour 10 minutes d'agitation intense, le mélange est placé sur une plaque agitatrice-chauffante équipée d'un régulateur de température (18°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C). Après 10 minutes d'agitation, le mélange est centrifugé et examiné par UV-Visible, comme spécifié plus tôt.



**Figure 22:** Agitation du mélange avec chauffage à différentes températures.

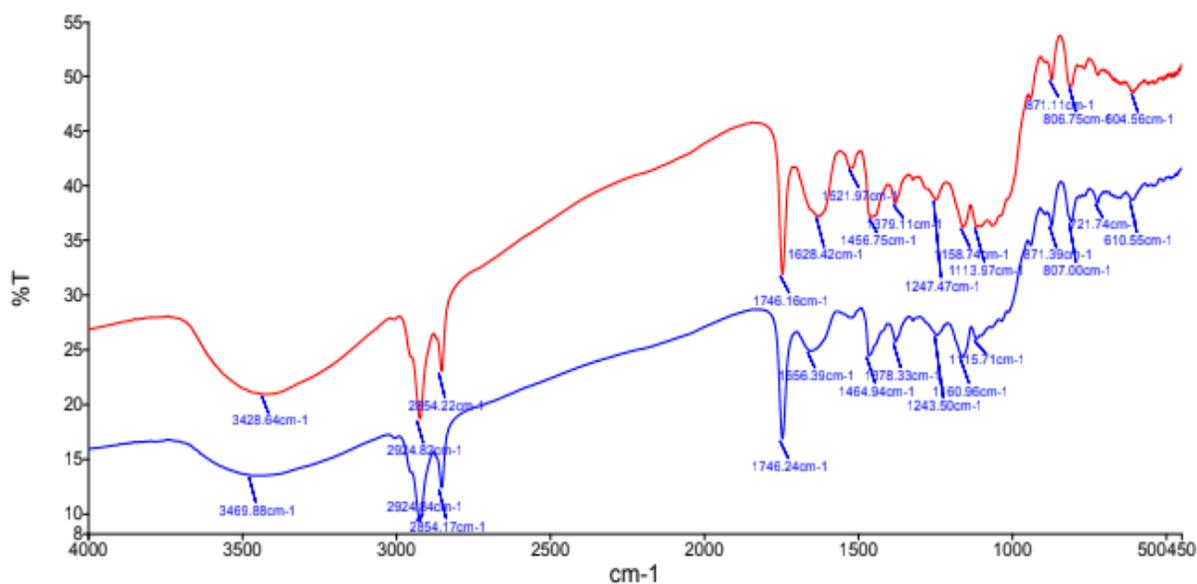
# Résultats et discussions

Dans cette partie qui constitue la partie cruciale de notre mémoire, nous allons présenter les résultats en utilisant différentes représentations graphiques et leurs interprétations concernant l'adsorption de paracétamol en solutions aqueuses par les noyaux dattes modifiés. Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption, tels que le temps, le pH, la concentration, la force ionique et la température. Ainsi que la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption, ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

### 1. Caractérisation physico-chimique du biosorbants

#### 1.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La caractérisation par FTIR contribue à la compréhension du mécanisme d'adsorption en fournissant des informations sur les groupes fonctionnels présents dans la structure de la surface des adsorbants. Puisque la biosorption est le résultat d'une interaction électrostatique et de la formation de complexes entre l'adsorbat et les groupes fonctionnels présents sur l'adsorbant, la caractérisation de ces groupes est d'une grande valeur pour évaluer le comportement et le mécanisme du processus de sorption.



**Figure 23:** Spectre FTIR (en rouge) du biosorbant seule et (en bleu) du complexe biosorbant - PARA.

### ➤ Avant adsorption

D'après le spectre présenté par la **figure 23**, le biosorbant présente beaucoup de pics de biosorption avant la biosorption du PARA, ce qui indique qu'il existe un nombre suffisant de sites d'adsorption à la surface du biosorbant.

Pour les matériaux biosorbants biologiques, le pic d'adsorption était toujours large, de 3 500 à 3 200  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, une bande intense et large en présence de liaison hydrogène à 3428,64  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la liaison N-H de la fonction amine et aussi elle peut être indicatif de la liaison O-H des groupements hydroxyles puisque les bandes les caractérisant sont attribuées entre 3 861,2  $\text{cm}^{-1}$  et 3 317,3  $\text{cm}^{-1}$ , ces groupements sont présent dans les carbohydrates, lignine, acides gras et les protéines [129]

Une petite bande à 2924,82  $\text{cm}^{-1}$  correspond à des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique caractéristiques des vibrations de la liaison  $\nu(\text{C-H})$  pour  $-\text{CH}_3$  des chaînes hydrocarbonées aliphatiques. Les chaînes alkyles et  $(\text{C-H})$  sont attribués à la bande 2854  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1746,24  $\text{cm}^{-1}$  est une indication de la liaison d'élongation  $\text{C=O}$  in aldéhydes, groupements cétones et esters.

Une bande moyenne et un peu large à 1628  $\text{cm}^{-1}$  correspond à des vibrations d'élongation asymétrique de la liaison  $\text{C=O}$  d'un carboxylate  $\nu(-\text{COO}^-)$ .

Les bands à 1442  $\text{cm}^{-1}$  et 1518  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la déformation du méthoxyle et la vibration des groupements  $\text{C=C}$  des cycles aromatiques comme ceux de la lignine. De plus la bande 1379  $\text{cm}^{-1}$  correspond au *gem*-dimethyl [130]. Celles qui sont situées à 1247  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux groupements  $\text{SO}$ .

Les pics de 1250  $\text{cm}^{-1}$  à 750  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'étirement de l'alcool (primaire) et des  $\text{C-O-C}$ . Ceci prouve l'existence d'une abondance des groupements hydroxyles à la surface du biosorbant[131] [132]. La fonction éther ( $\text{C-O-C}$ ) est présente dans la cellulose et l'hémicellulose. Enfin, une faible bande à 871  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de flexion aromatiques  $\text{C-H}$  hors plan.

Le pic vers 1158  $\text{cm}^{-1}$  étant révélateur de vibrations d'étirement  $-\text{P=O}$ . La bande 610  $\text{cm}^{-1}$  pour le biosorbant indique l'existence des liaisons  $\text{C-N-C}$ , qui ne peuvent être trouvés que dans la structure des protéines [133].

Les spectres FTIR du biosorbant ont indiqué que les groupes fonctionnels tels que les groupes carboxyle, hydroxyle, amino et phosphonate sur la surface du biosorbant pourraient être des sites d'adsorption potentiels pour la biosorption du PARA[133].

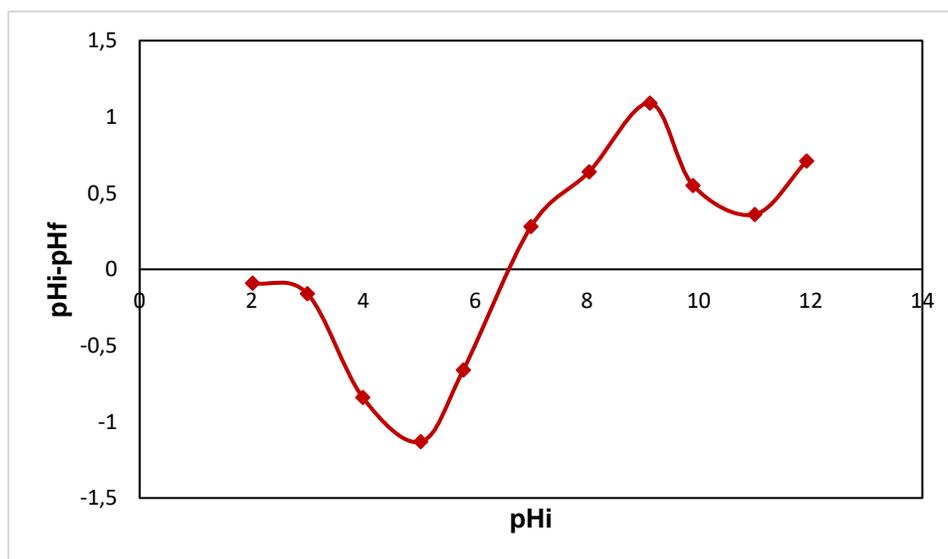
### ➤ Après adsorption :

Le spectre IR obtenu de notre biosorbant après adsorption du PARA est presque similaire à celui observé pour le matériau de départ sauf qu'il y a une augmentation relative de l'intensité des bandes d'absorption citées précédemment. De plus, aucune disparition des bandes ou l'apparition des nouvelles bandes n'a été notée, cela suggère qu'il n'y a pas une réaction chimique entre le PARA et la surface du biosorbant.

On peut conclure que l'interaction entre le PARA et le biosorbant est de nature physique utilisant des liaisons de type Van der Waals. Ce résultat pourra être confirmé plus loin par l'analyse des paramètres thermodynamique [134].

### 1.2. Point de charge nulle

Le pH pour lequel la charge de surface de l'adsorbant est nulle s'appelle le point de charge nulle. Les résultats du pH pour obtenir le pH<sub>pcn</sub> sont représentés par la **figure 24**.



**Figure 24:** Courbe de point de charge nulle des noyaux dattes.

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

Les phénomènes d'adsorption sont influencés par divers facteurs, notamment les forces électrostatiques. La charge électrique de la surface des particules du ND varie en fonction du pH initial de la solution. On calcule le  $\Delta\text{pH}$  (l'équation 15) et en trace la courbe  $\Delta\text{pH}$  en fonction  $\text{pH}_i$ .

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f \dots \dots \dots \text{(eq 15)}$$

A partir l'intersection de la courbe (Figure 24) on peut déterminer le  $\text{pH}_{\text{pcn}}$ .

La valeur du  $\text{pH}_{\text{pcn}}$  obtenu est de 6,6 indiquant une surface des noyaux de datte de caractère neutre. La surface de l'adsorbant est chargée en fonction de ce pH. En effet, si le pH est supérieur au  $\text{pH}_{\text{pcn}}$ , la surface des noyaux est chargée négativement (attraction des cations est favorisée) et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à  $\text{pH}_{\text{pcn}}$ .

Le domaine de pH dans lequel nous devons travailler est délimité par le point de charge nulle. En effet, le processus d'adsorption est fortement influencé par le  $\text{pH}_{\text{pcn}}$  de ND et le  $\text{pKa}$  du PARA.

Il a été cité que la constante de dissociation ( $\text{pKa}$ ) du paracétamol est de 9,38 [135]. Donc, dans l'intervalle de 6,6 à 9,38 (de la solution) le PARA devrait exister sous forme d'une espèce non chargée (ou forme moléculaire). Ce qui suggère que l'attraction électrostatique dans cet intervalle sera probablement exclue et donc l'efficacité de l'adsorption ne sera pas affectée par le changement de pH dans cette zone [136].

## 2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

### 2.1. Balayage spectral

Pour faire l'analyse des solutions du PARA, on a effectué un balayage spectral de 200 à 400 nm de la solution du PARA.

D'après les résultats on a constaté que les longueurs d'onde d'absorption pour PARA est 243 nm.

Nos résultats sont similaires à l'étude de Pedroso et al., [137], l'étude de Beninati et al., et de Aloui et al., [138, 139]

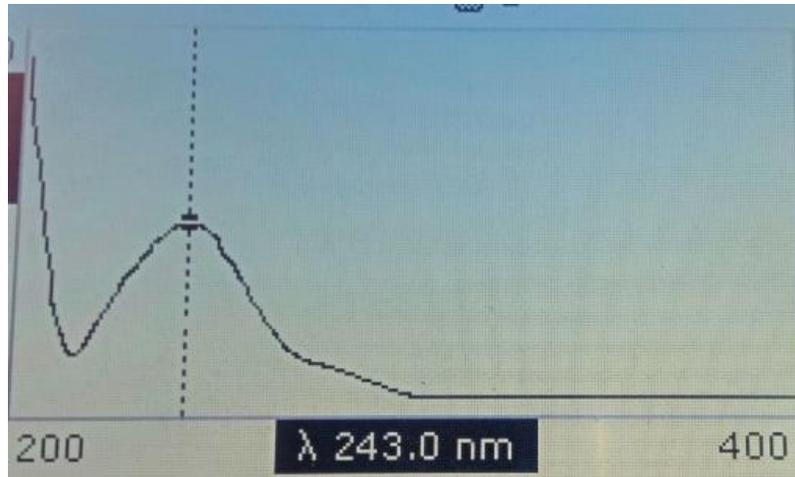


Figure 25: Balayage spectral de PARA.

### 2.1. La courbe d'étalonnage du PARA

La courbe d'étalonnage est déterminée en utilisant les solutions étalons du paracétamol préparé par dilution de la solution mère. Grâce aux résultats obtenus, nous avons pu établir la courbe d'étalonnage indiquée dans la **figure 26**.

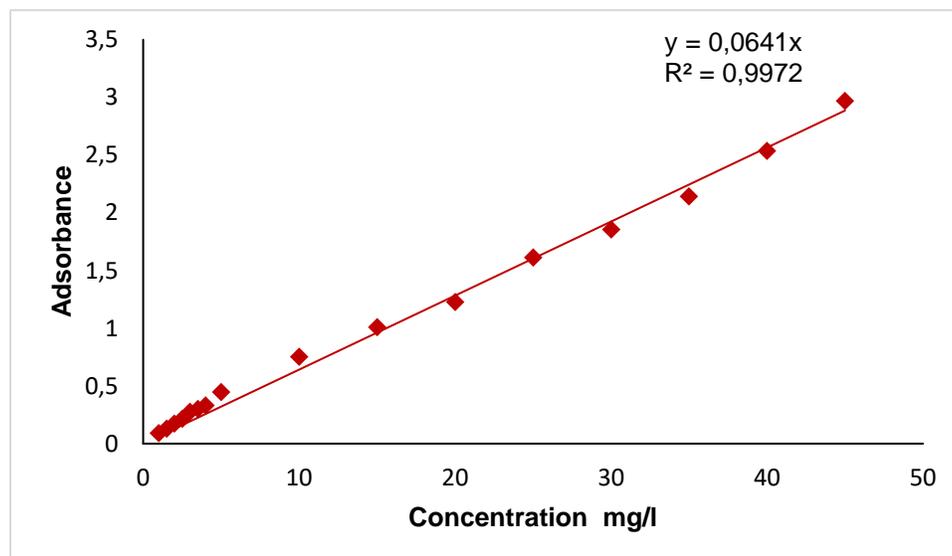


Figure 26: Courbe d'étalonnage du paracétamol.

$$V=5\text{mL}, \lambda=243 \text{ nm}$$

La courbe présentée est une droite qui montre une relation parfaitement linéaire avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9972$  dans l'intervalle de concentration sélectionnée, confirmant ainsi la respectabilité de la loi de Beer-Lambert :

L'équation de la courbe est de la forme :

$$Y = a \times X \dots\dots\dots (eq 16)$$

Avec

y : Absorbance du PARA.

x : concentration du PARA en ppm.

La concentration en PARA dans nos échantillons est déterminée en utilisant une relation qui lie la concentration à l'absorbance est dérivé de l'équation (17).

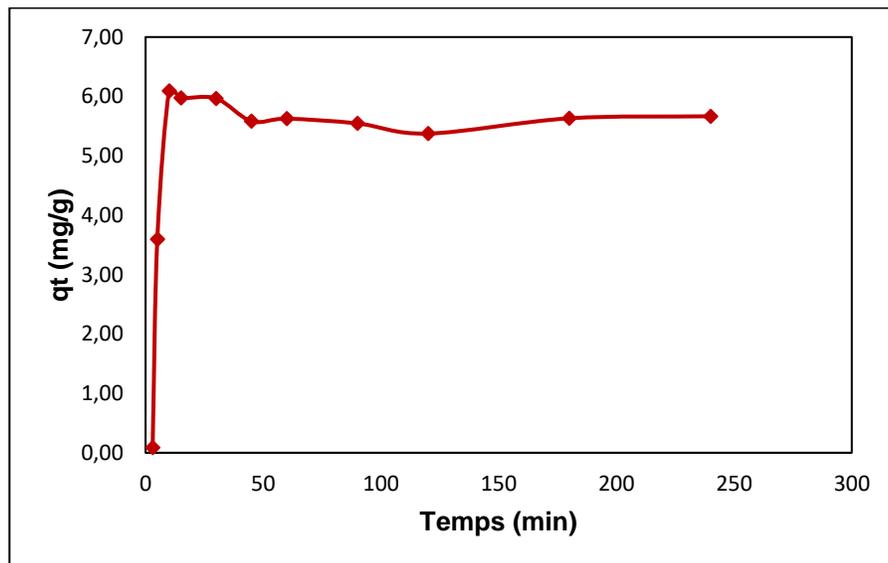
$$\text{Absorbance} = 0,0641 \times [\text{Paracétamol}] \dots\dots\dots (eq 17)$$

$$[\text{Paracetamol}] = \frac{\text{adsorbance}}{0,0641} \dots\dots\dots (eq 18)$$

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

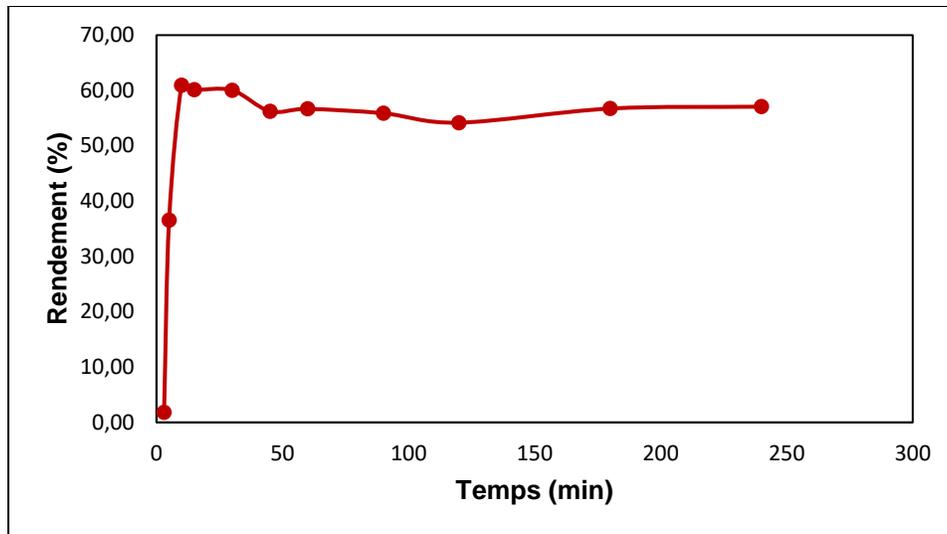
#### 3.1. Effet de temps

Le suivi de la cinétique d'adsorption est essentiel pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'échange du paracétamol entre la phase aqueuse et le biosorbant, ce qui permet d'évaluer les qualités de l'adsorbant.



**Figure 27:** Capacité d'extraction ( $q_t$ ) en fonction du temps.

$[\text{PARA}]_0 = 20\text{ppm}$ ,  $m = 0,01\text{ g}$ ,  $V = 5\text{ ml}$ ,  $\Phi = 250\text{ rpm}$



**Figure 28:** Rendement d'extraction en fonction du temps.

La **figure 28** illustre l'évolution des rendements en fonction du temps. Le rendement d'extraction augmente progressivement pour atteindre un pic de 63% à 10 minutes, puis une légère désorption s'en suit et qui se stabilise par la suite.

Cette désorption pourrait suggérer un mécanisme de physisorption qui sera confirmé par l'étude paramétrique et thermodynamique.[140]

La stabilité observée peut être attribuée à une éventuelle saturation des sites actifs présents à la surface du biosorbant [141].

Le temps d'équilibre retenu est de 10 min ce qui indique que c'est une cinétique rapide de l'extraction suggérant que son application à grande échelle dans l'industrie pourrait être très prometteuse.

À partir de la courbe (27) de la capacité d'extraction ( $Q_t$ ) en fonction du temps, il a été observé que la capacité d'adsorption du PARA au temps d'équilibre 10 minutes, est égale 6,09 mg/g, ce qui peut affirmer que l'adsorption est plutôt satisfaisante. En effet, une étude utilisant la coque d'arachide comme biosorbant pour extraire le PARA a révélé une capacité d'adsorption de 3,02 mg/g, ce qui est considéré comme relativement faible par rapport à nos résultats [142].

D'après une autre étude réalisée par Villaescusa *et al.*, en 2011, sur l'extraction de PARA par les tiges de raisin, les écorces de liège et les écorces de yohimbe, l'équilibre a été atteint dans tous les cas après 2 jours (2880 min), la tige de raisin a présenté une capacité d'extraction plus élevée de l'ordre de 1,74 mg. g<sup>-1</sup> par rapport à l'écorce de liège (0,99 mg. g<sup>-1</sup> et à l'écorce de yohimbe (0,77 mg. g<sup>-1</sup>)

10]. Cependant ces résultats sont plus faibles en les comparants avec celle trouvée avec les noyaux de *C. humilis*.

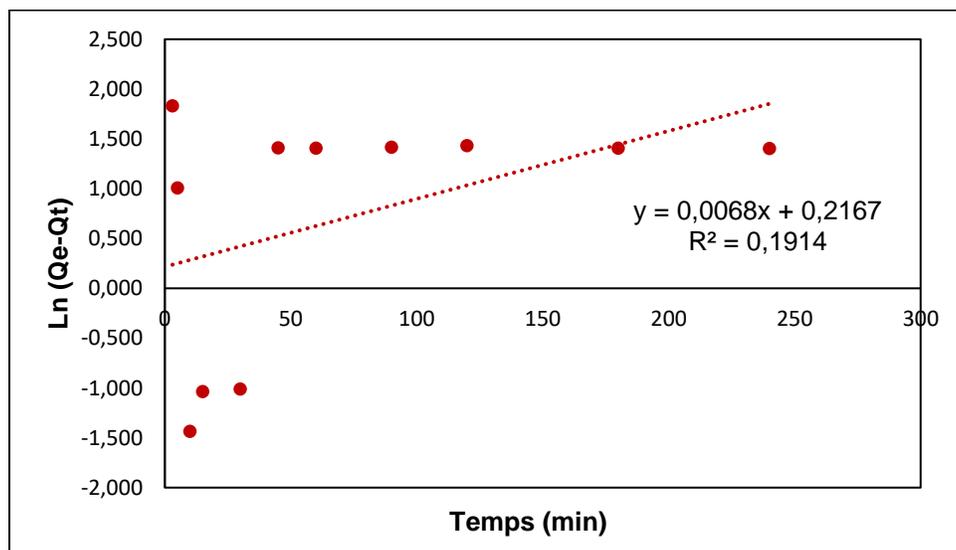
En comparaison, les charbons actifs fabriqués à partir de résidus de taille de l'eucalyptus ont montré une capacité d'adsorption de 98 mg/g, cette capacité élevée est probablement dû à leur nature synthétique, contrairement aux biosorbants naturels qui offrent l'avantage de la facilité de préparation, la simplicité du principe de fonctionnement et de ne pas nécessiter de traitement coûteux [47].

### 3.2. Etude cinétique

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ce biosorbant et pour connaître les phénomènes qui régissent les processus d'adsorption. Nous avons adopté trois modèles cinétiques à savoir : les modèles de pseudo-premier-ordre, de pseudo-second-ordre et la diffusion intra-particulaire.

#### 3.2.1. Modèle de pseudo premier ordre

Les résultats obtenus en utilisant le modèle cinétique du pseudo premier ordre sont illustrés sur la **Figure 29**. Cette représentation est obtenue en traçant  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps ( $t$ ).



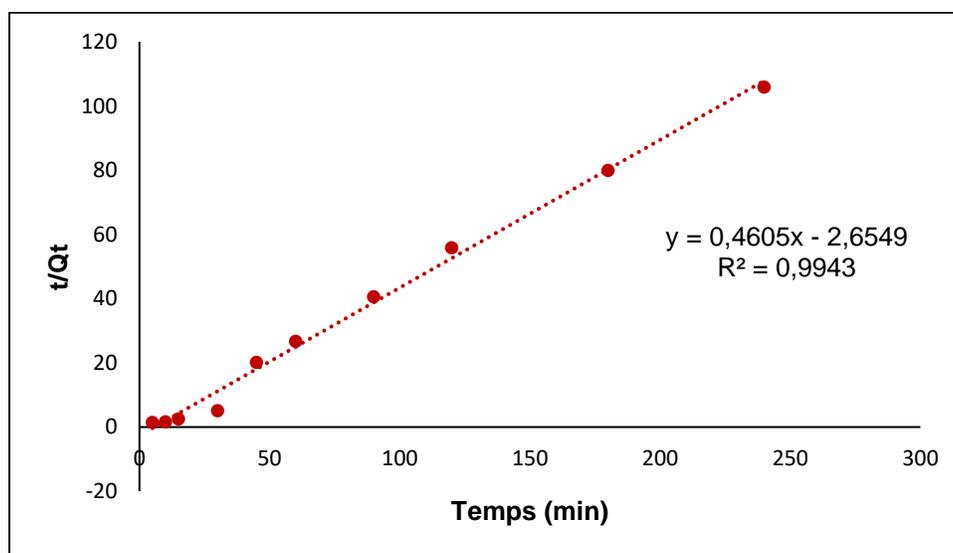
**Figure 29:** modèle de pseudo premier ordre.

$$[\text{PARA}]_0 = 20 \text{ ppm}, m = 0,01 \text{ g}, V = 5 \text{ ml}$$

Étant donné que le coefficient de corrélation est faible (0,149) et la constante de vitesse  $K_1$  qui indique la non-linéarité de l'équation du pseudo-premier ordre, il est clair que ce modèle n'est pas adapté pour la rétention du paracétamol et cela fait appel à l'application du modèle de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre.

### 3.2.2. Modèle de pseudo second ordre : Modèles équilibres d'adsorption

Les résultats obtenus en utilisant le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre sont représentés sur la **Figure 30**. Cette représentation est obtenue en traçant  $t/Q_t$  en fonction du temps (t).



**Figure 30:** Modèle de pseudo 2nd ordre.

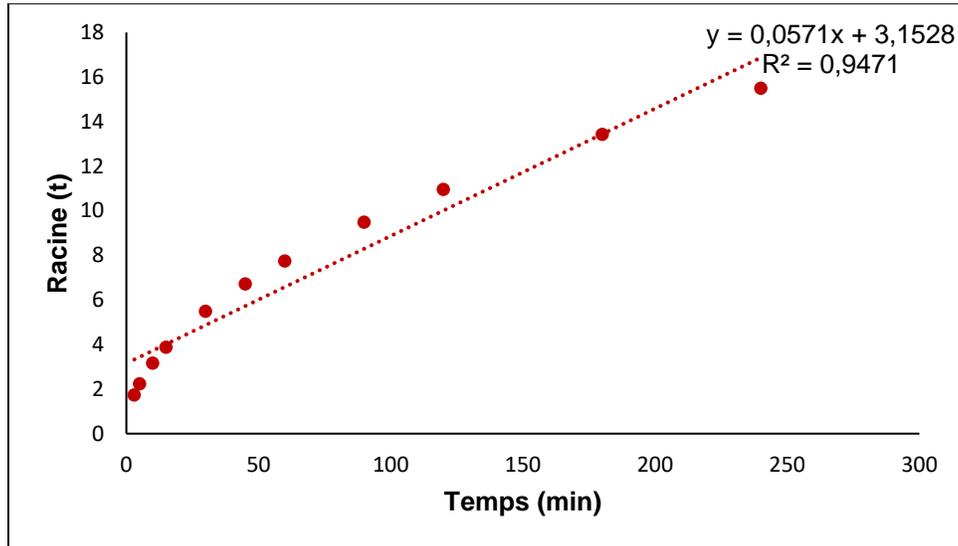
$$[\text{PARA}]_0 = 20\text{ppm}, m = 0,01 \text{ g}, V = 5 \text{ ml}$$

Pour le modèle de pseudo second ordre, les coefficients de corrélation sont élevés ( $R^2 = 0,9703$ ), ce qui suggère une excellente linéarité et une proximité remarquable qui tend vers 1.

On peut constater que l'adsorption de PARA sur les NDD suit le modèle de pseudo second ordre dans une plus large mesure par rapport au modèle de pseudo premier ordre.

### 3.2.3. Diffusion intra-particulaire

Lorsque l'équation du modèle de diffusion intra-particulaire est appliquée aux données expérimentales, elle permet de tracer l'équation  $q(t)$  en fonction de  $\sqrt{t}$ . Les résultats obtenus sont représentés dans la **figure 31**.



**Figure 31:** Modèle cinétique « de diffusion intra particule ».

**Tableau 9:** Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire.

$R^2$	$Q_t$	$C$ (mg. g <sup>-1</sup> )	$K_p$ (mg. g <sup>-1</sup> . min <sup>-1/2</sup> )
0,9471	3,33	3,1528	0,0571

Le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire suppose que le processus d'adsorption se produit quel que soit le nombre de sites actifs ou la taille de la surface de contact. La seule force qui explique le processus est la diffusion intra-particulaire de l'adsorbat, c'est-à-dire la diffusion interne de l'adsorbat dans l'adsorbant [145]. Ce modèle présente une grande précision pour notre biosorbant avec un coefficient de corrélation  $R^2$  est égale à 0,94.

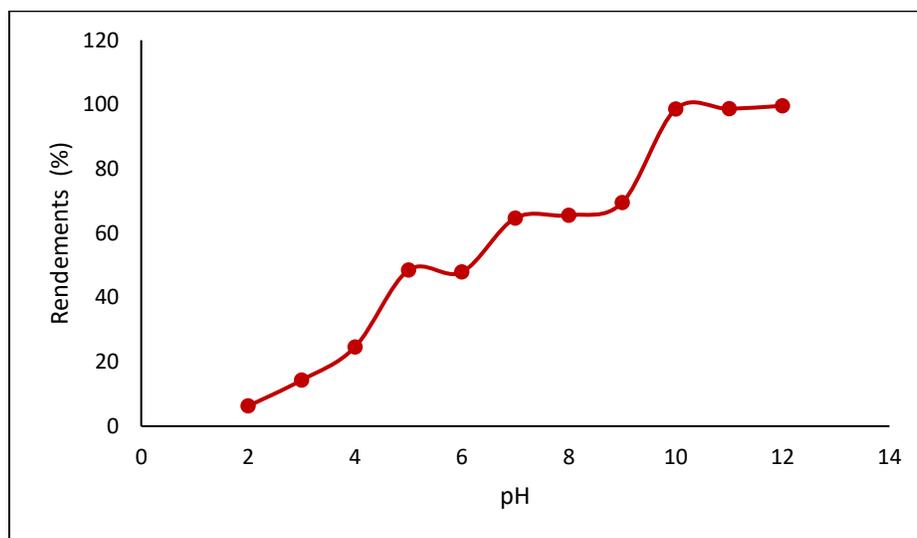
Pour que la diffusion intra-particulaire soit l'étape qui contrôle la vitesse du processus, le graphique du modèle doit être linéaire et passer par l'origine. Comme le montre la figure V.7 et la valeur du paramètre  $C$  (**tableau 9**), la courbe linéaire du polluant ne passe pas par l'origine. Cet écart par rapport à l'origine peut être dû à la différence de taux de transfert de masse dans les phases

initiale et finale de l'adsorption. Ainsi, la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitante de l'adsorption et la vitesse d'adsorption est contrôlée par d'autres mécanismes [146] [147].

Après avoir testé les trois modèles sur nos résultats expérimentaux, il est apparu que le modèle de pseudo second ordre étant le plus favorable pour notre processus.

### 3.3. Effet de pH

Le pH joue un rôle crucial dans les études d'adsorption car il peut affecter la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que le mécanisme d'adsorption. Il influence la charge de surface du matériau et la répartition des ions.



**Figure 32:** Rendement d'extraction du paracétamol en fonction du pH.

$V=5\text{mL}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $C=20\text{ppm}$ ,  $t=10\text{ min}$

Selon le graphique **Figure 32** on observe que le rendement augmente en palier :

Premier palier : du pH2 à 5, le rendement augmente avec le pH jusqu'à atteindre les 50% puis reste stable jusqu'au pH6. Le faible rendement pourra être expliqué par la co-existence de la forme protonée du PARA (en milieu acide) avec le biosorbant chargé positivement (voire point de charge nulle), cela est justifier donc par la présence de forces de répulsions électrostatiques.

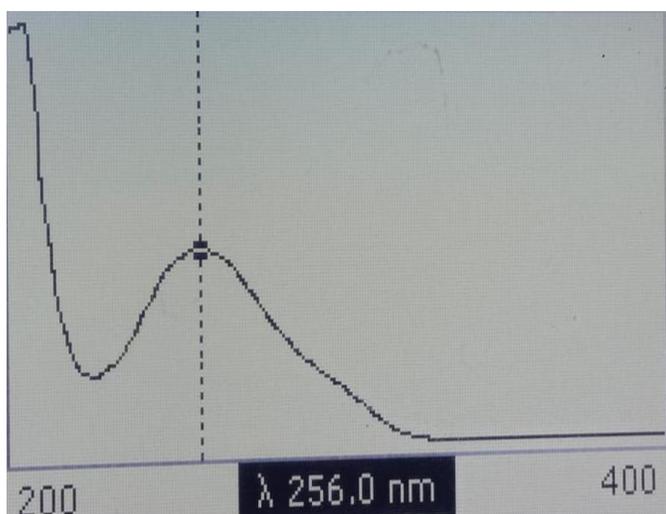
Deuxième palier : on remarque que l'efficacité d'élimination du PARA à augmenter à pH7 jusqu'à presque 65% et reste stable de 7 à 9. Dans cette zone la forme protonée du PARA étant

## Résultats et discussion

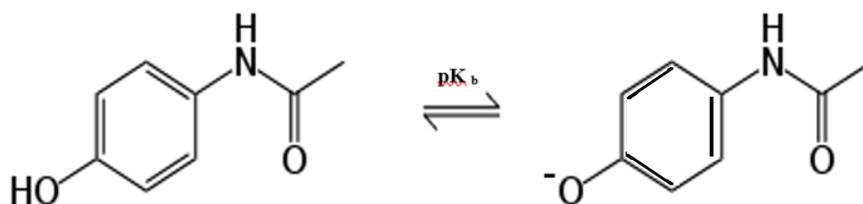
toujours présente puisqu'on se retrouve au-dessous de son pKa (9,38)[135], et que le biosorbant étant chargé négativement pourra facilement retenir le PARA par des forces électrostatiques attractives.

Troisième palier : on note un rendement maximal à presque 100% du pH 10 au pH 12. Cette augmentation brusque nous laisse entrevoir la présence d'un effet mésomère qui a été vérifié par un balayage spectral (**Figure 33**) qui assure que le PARA a subi un changement de propriété optique en passant d'une longueur d'onde maximale de 243 nm à 256 nm.

Ce phénomène est expliqué par la réaction de conjugaison que le PARA subit en milieu fortement basique. De ce fait, notre biosorbant n'a pas pu le retenir vu que dans cette zone de pH, la surface du biosorbant étant négative (voir point de charge nulle), ce qui pourra être expliquer par le faite qu'il y a eu répulsion électrostatique[148] .



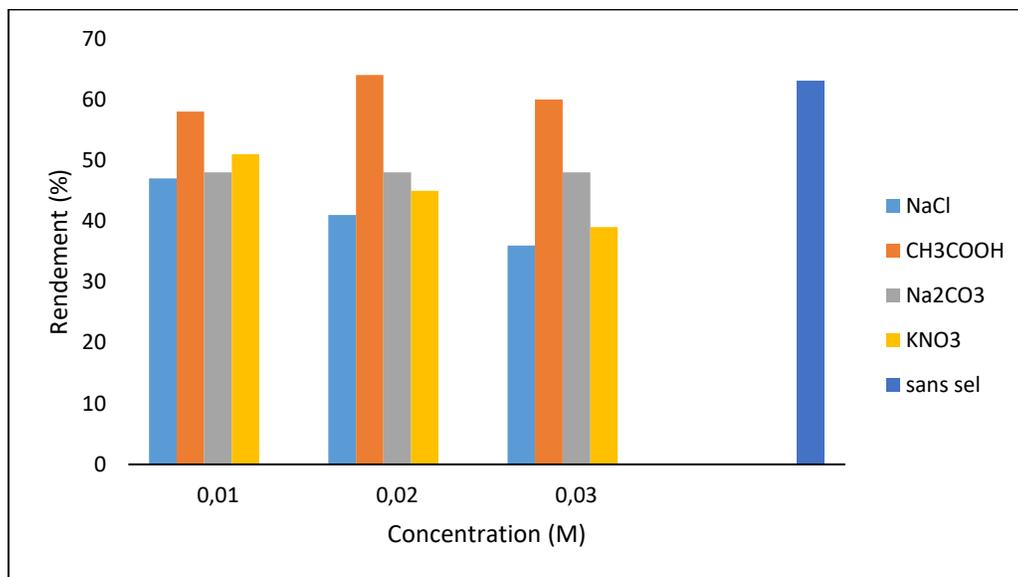
**Figure 33:** Balayage spectral entre 200 et 400nm du PARA à pH 11.



**Figure 34:** Structures du PARA en fonction du pH.

### 3.4. Effet de la force ionique

L'influence de la force ionique sur l'adsorption du PARA sur ND a été examinée dans cette étude. Les divers électrolytes employés étaient le NaCl, le KNO<sub>3</sub>, le NaCO<sub>3</sub> et le CH<sub>3</sub>COONa à des concentrations de 0,01 ; 0,02 et 0,03 M. Les résultats de cette expérience sont présentés dans la **figure 35**.



**Figure 35:** Effet de sel (la force ionique) sur l'adsorption du PARA par ND.

V=5mL, m=0,01g, C=20ppm, t=10min

Pour l'acétate de sodium le rendement d'extraction augmente jusqu'à 64% à 0,02 mg/l, puis on remarque légère descente jusqu'à 60% à 0,03 mg/l. Cela peut être expliqué par le fait que les groupements hydrophobes sont adsorbés à la surface de l'adsorbant, tandis que les groupements ioniques demeurent dans la solution aqueuse et agissent comme un échangeur cationique[149].

De même pour notre étude, le groupement organique acétate a été adsorbé à la surface du noyaux dattes et le sodium a agi comme un échangeur cationique [150].

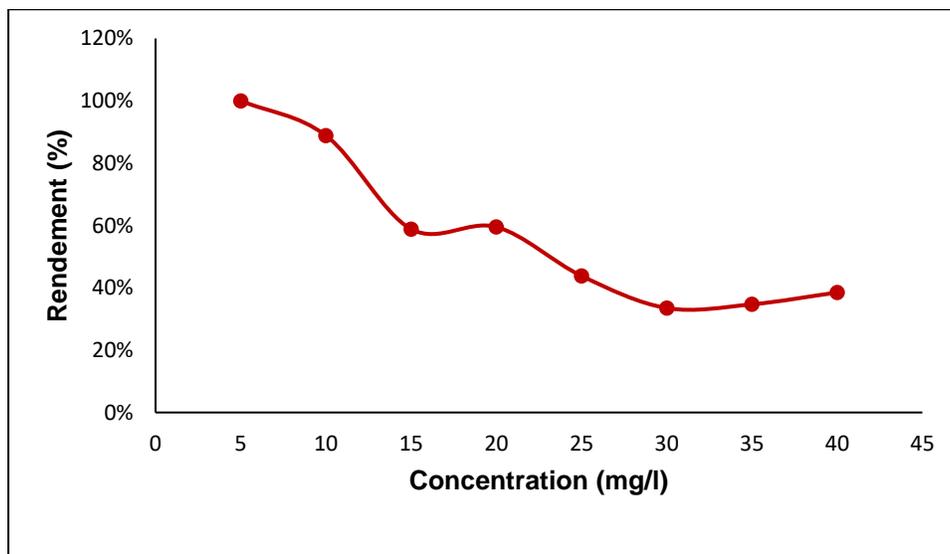
Pour le carbonate de sodium le rendement d'élimination reste stable à 48%. Pour les 3 concentrations, montre que l'influence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est pratiquement insignifiante sur le rendement d'adsorption. On peut donc il y a une absence quasi-totale de compétitivité entre ce sel et PARA pour les sites de l'adsorbant quelle que soient le nombre de charge d'ions et leur concentration[151].

Pour le NaCl et le KNO<sub>3</sub>, plus la concentration est élevée (0,03 M), plus le rendement d'élimination diminue jusqu'à atteindre une valeur de 36 et 39%, respectivement. Cette diminution pourrait être expliquée par le fait que l'ion potassium et chlorure entrent en compétition avec les ions de PARA sur les sites d'adsorption[151].

De plus, l'étude de Bernal *et al.*, a montré que la force ionique augmente le taux d'élimination des déchets pharmaceutiques à de faibles concentrations en favorisant la formation des interactions entre le biosorbant et l'entité adsorbée [152].

### 3.5. Effet de concentration :

L'adsorption peut être influencée par divers facteurs, dont la concentration des solutés dans la solution. Nous avons représenté sur la **figure 36** les rendements en fonction de la concentration du PARA pour notre adsorbant.



**Figure 36:** effet de la concentration sur l'adsorption du PARA par ND.

V=5mL, m=0,01g, t=10 min

D'après la **figure 36**, on peut observer une diminution du rendement d'élimination avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce comportement est expliqué par le fait qu'avec une faible concentration de polluants, il est plus facile d'accéder aux sites actifs vu leurs disponibilités, ce qui favorise le phénomène d'adsorption [45].

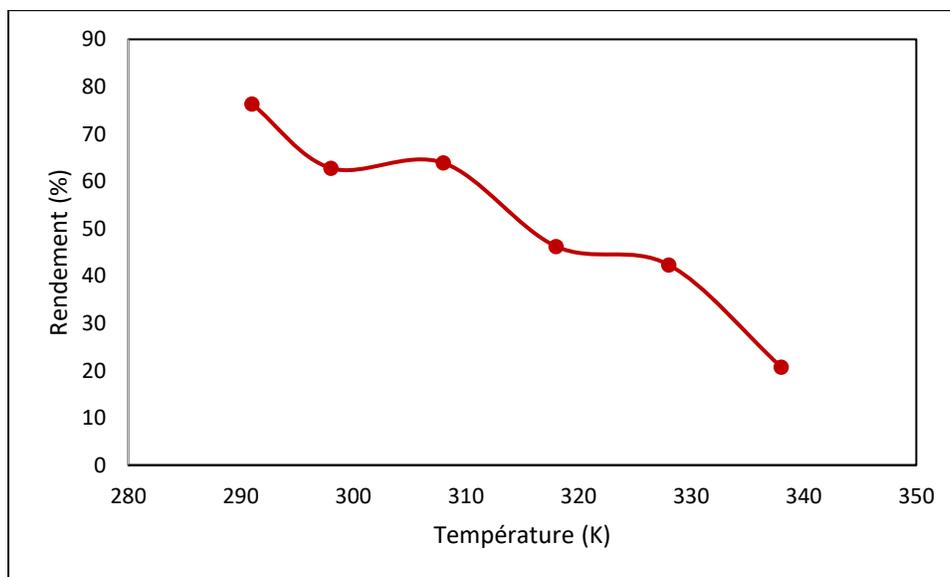
On remarque qu'entre la concentration de 15 et 20 ppm le rendement est stable et il diminue avec l'augmentation de la concentration. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'il y a saturation des sites actifs au-delà de 20 ppm. C'est pourquoi on suggère de choisir comme concentration optimale 20 ppm.

Cependant à des concentrations plus élevées, il y aura une saturation et occupation des sites actifs, ce qui réduit le taux l'adsorption [153].

Thomas THIEBAULT a constaté que la concentration initiale affecte le rendement d'extraction de diclofénac sur l'argile, d'après ses résultats, une concentration faible en diclofénac entraîne un potentiel épuratoire allant de 90 à 100%, cependant les concentrations plus élevées défavorise l'extraction du polluant [154].

### 3.6. Effet de température

La température peut avoir un impact significatif sur le processus d'adsorption. On a étudié l'adsorption du PARA d'une solution aqueuse à différentes températures, allant de 18 à 65 °C, comme il est mentionné dans le graphique.



**Figure 37:** Rendement d'extraction du PARA en fonction de Température.

$$V=5\text{mL}, m=0,01\text{g}, C=20\text{ppm}, t=10\text{min}$$

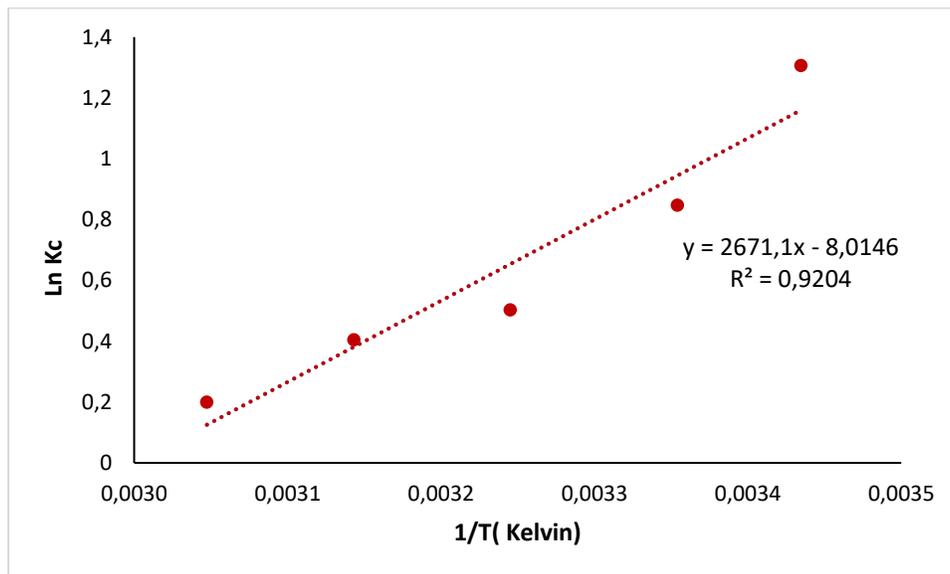
Les résultats obtenus représentés par la **figure 37**, montrent qu'il y a une diminution du taux de rétention en fonction de la température. La valeur maximale détectée est de 74,54 % à  $T=18^{\circ}\text{C}$ .

Cette diminution suggère la nature exothermique du processus d'élimination du PARA par notre biosorbant [155], ce qui va être confirmé par l'étude des paramètres thermodynamiques.

À une température de 25°C, le rendement d'adsorption du PARA diminue légèrement de presque 10% et reste stable jusqu'à 35°C. Au-delà de 35°C, on observe une diminution graduelle de l'efficacité d'élimination du PARA qui est probablement due à l'augmentation de la solubilité de ce médicament. Ainsi, l'augmentation de température a probablement provoqué une augmentation de la solubilité du l'adsorbat (PARA) dans l'eau, ce qui a gêné l'adsorption car le produit pharmaceutique aurait plus d'affinité avec le solvant que de l'adsorbant [80].

Vu qu'il y a qu'une légère diminution du rendement (d'environ 10%) à 35°C, ça nous permet de choisir la température ambiante (25°C) comme température optimale, donc n'utilisant pas d'apport externe d'énergie ce qui ne se traduira pas un rapport coût /efficacité faible et rendra le processus plus rentable s'il est reproduit à l'échelle industrielle.

#### 4. Etude des paramètres thermodynamiques



**Figure 38:** Variation de Ln Kc en fonction de 1/T.

Le tracé de ln (Kc) en fonction de l'inverse de la température (**Figure 38**) nous a permis de calculer aisément les paramètres thermodynamiques :  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$

$$\Delta G^\circ = - RT \cdot \text{Ln} (Kc) \dots \dots \dots \text{(eq 19)}$$

$$\text{Ln} (Kc) = - (\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R) \dots \dots \dots \text{(eq 20)}$$

## Résultats et discussion

$K_c$  : constante d'équilibre

$\Delta G^\circ$  : l'enthalpie libre standard en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ$  : l'enthalpie standard en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta S^\circ$  : l'entropie standard en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

➤ La courbe de PARA de la (**Figure 38**) : est une droite d'équation suivante :

$$\ln K_c = 2671,1/T - 8,014 \dots \dots \dots (\text{eq 21})$$

Avec un coefficient de corrélation  $R^2$  égale à 0,9184.

La comparaison entre les équations (eq 10) et (eq21) nous donne :

$$-\Delta H^\circ / R = 2671,1, \text{ donc } \Delta H^\circ = -22,19 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ / R = -8,014, \text{ donc } \Delta S^\circ = -0,066 \text{ KJ/mol}\cdot\text{K}$$

**Tableau 10:** Récapitulatifs des paramètres thermodynamiques.

T (K)	$\Delta H^\circ$ (KJ /mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	R2
291,15	-22,19	-0,066	-3,16	0,9204
298,15			-2,09	
308,15			-1,28	
318,15			-1,07	
328,15			-0,54	

La valeur de l'enthalpie libre est inférieure à zéro ( $\Delta G^0 < 0$ ) pour les températures de 298,15 à 328,15 K, indiquant que le processus est spontané et possible.

L'enthalpie calculée est négative, ce qui confirme que l'adsorption du PARA est de nature exothermique et que l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température [156]

Les petites valeurs négatives de l'enthalpie suggère que le processus est une physisorption avec des liaisons de types Van der Wals [157], ce qui confirme le résultat de l'analyse infrarouge.

En effet, le changement de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  est entre  $-20$  et  $0$   $\text{kJ/mol}$  pour une physisorption, elle est comprise entre  $-400$  à  $-80$   $\text{kJ/mol}$  mais pour la chimisorption et entre  $-20$  et  $-80$   $\text{kJ/mol}$  elle est dite chimi-physisorption [158].

La petite valeur négative de l'entropie ( $\Delta S$ ) suggère qu'il n'y a pratiquement pas de désordre à l'interface solide/soluté lors de l'adsorption du médicament [156].

### 5. Isothermes d'adsorption

Deux modèles d'adsorption couramment utilisés sont les modèles Freundlich et Langmuir. Pour comprendre le processus d'adsorption sur le biosorbant préparé à partir des ND, une étude des isothermes est réalisée à température ambiante et dans les conditions opératoires spécifiques.

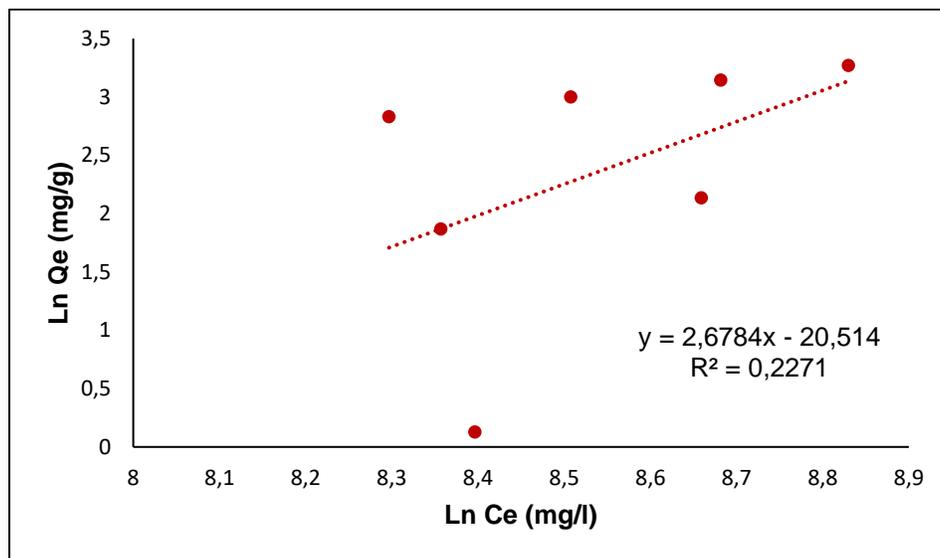
#### 5.1. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich peut être déterminée par l'équation linéaire suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}k_f + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \dots \dots \dots \text{(eq 22)}$$

$K_f$  et  $1/n$  sont les constantes de Freundlich

Les résultats sont illustrés dans la figure( 49) suivante :



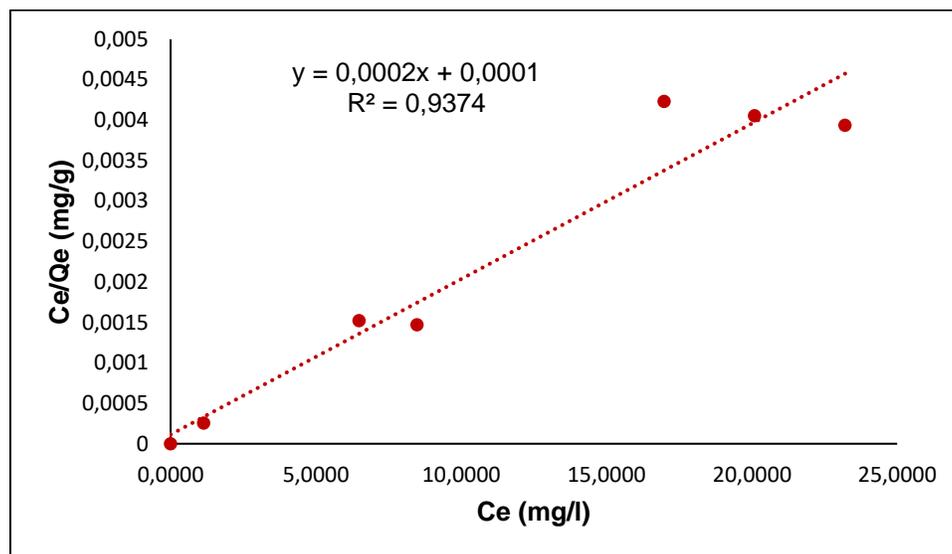
**Figure 39:** Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

#### 5.2. Isotherme de Langmuir

L'équation linéaire de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{k_L q_{max}} \dots \dots \dots \text{(eq 23)}$$

Les constantes  $q_{max}$  et  $k_L$  sont déterminées graphiquement en traçons le rapport  $C_e/q_e$  en fonction  $C_e$ .



**Figure 40:** Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

D'après les graphiques, l'isotherme de Freundlich décrit des résultats expérimentaux médiocres avec un coefficient de corrélation faible de l'ordre de 0,2271, indiquant que l'adsorption de PARA sur notre biosorbant en utilisant le modèle de Freundlich étant défavorable. Par contre Les données expérimentales correspondaient bien au modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,9374$ ). On constate que l'application de ce modèle pour l'adsorption de PARA sur les NDD est favorable. Ainsi, on peut conclure que l'adsorption du PARA sur la surface biosorbant est monocouche. Il convient de noter que les monocouches peuvent avoir des interactions à la fois chimiques et physiques[145].

Romdhani *et al.*, ont trouvé dans leur étude sur l'élimination du PARA par du charbon activé dérivé de la sciure de bois que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire le comportement de l'adsorption [30]. De même pour l'étude de Kerkhoff *et al.*, qui s'est intéressée à l'extraction du PARA par des charbons poreux dérivés de l'endocarpe de *Butia capitata* [161].

# Conclusion

# Conclusion

---

Cette étude a pour l'objectif de valorisée les noyaux de dattes, un biosorbant peu coûteux disponible localement pour la biosorption du paracétamol à partir des eaux usées pharmaceutiques.

Les résultats ont indiqué que l'adsorbant de ND est excellent pour l'élimination du paracétamol ou la capacité d'adsorption égal 6,09mg/g avec un temps d'équilibre de 10 min pour un rendement de 63%. Les données ont montré que l'adsorption maximale se produit à pH = 7, et une température ambiante (25 C°), ce qui nous permet de suggérer que le processus a un rapport coût/efficacité très bénéfique.

On a constaté que le rendement d'extraction est inversement proportionnel avec la concentration. Le taux d'extraction du PARA a augmenté en augmentant la force ionique avec de l'acétate de sodium.

Les paramètres thermodynamiques montrent que, l'enthalpie  $\Delta H < 0$ , ce qui indique que l'adsorption du PARA par les NDD est exothermique et une petite valeur négative de l'entropie ( $\Delta S$ ) suggère qu'il n'y a pratiquement pas de désordre à l'interface solide/soluté lors de l'adsorption du médicament. La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  indique que le processus de biosorption était favorable et spontané et qu'on est en présence d'une physisorption d'où la possibilité de régénérer notre biosorbant pour plusieurs cycles d'adsorption. Cette physisorption a été confirmé par la caractérisation des groupements fonctionnel de la surface du biosorbant par FTIR.

En effet, les interactions entre le paracétamol et les groupements fonctionnels à la surface de la biomasse ont été estimées par FTIR. L'interaction intermoléculaire telle que les liaisons hydrogènes ou les forces de Van der Waals peuvent être les principales interactions entre le paracétamol et la surface du biosorbant.

Les données d'adsorption sont mieux appuyées par le modèle de Langmuir présentant une parfaite linéarité avec un coefficient de corrélation de 0,937. Les cinétiques d'élimination du PARA ont été obtenues et adaptées à différents modèles cinétiques. Les données cinétiques ont été mieux ajustées par le modèle de pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation qui tend vers 1.

Tous les résultats ont montré que les noyaux de dattes dégraissées utilisée comme biosorbant peuvent être une alternative très prometteuse pour l'élimination du PARA.

# Conclusion

---

En gardant à l'esprit que ce biosorbant obtenu à partir des noyaux de dattes est un déchet agricole biodégradable, il peut être considéré comme un biosorbant écologique et économique pour l'élimination des déchets pharmaceutiques. Outre une contribution au traitement des eaux usées, le présent travail peut être considéré comme un effort de valorisation de la biomasse des sous-produits agricoles.

# Bibliographie

1. Meriem B, Nassima M Traitement des eaux usées huileuse de CEVITAL par le kaolin KT3B selon la méthode d'adsorption
2. Zgheib S (2009) Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Phdthesis, Ecole des Ponts ParisTech
3. Aloui A, Zertal A (2016) ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU PARACETAMOL PAR LE CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX
4. Rusu L, Grigoraş C-G, Simion A-I, et al (2022) Investigation into Biosorption of Pharmaceuticals from Aqueous Solutions by Biocomposite Material Based on Microbial Biomass and Natural Polymer: Process Variables Optimization and Kinetic Studies. *Polymers* 14:3388. <https://doi.org/10.3390/polym14163388>
5. Aydın S, Ulvi A, Bedük F, Aydın ME (2023) Efficient Removal of Analgesic and Anti-Inflammatory Drugs from Sewage Treatment Plant Effluents Using Magnetite Nanoparticles Synthesized Red Mud. *Water Air Soil Pollut* 234:384. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06404-7>
6. Matmour D, Memou A, Merad Y, et al (2017) Practices of self medication in the COVID 19 pandemic era in three cities of Western Algeria. *jfmo*. <https://doi.org/10.51782/jfmo.v7i1.189>
7. Afolabi IC, Popoola SI, Bello OS (2020) Modeling pseudo-second-order kinetics of orange peel-paracetamol adsorption process using artificial neural network. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 203:104053. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104053>
8. Allegre C, Maisseu M, Charbit F, Moulin P (2004) Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *Journal of Hazardous Materials* 116:57–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.005>
9. Medjdoub F (2018) Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels. Thesis
10. Benyekkou N, Ghezzar MR, Abdelmalek F, Addou A (2020) Elimination of paracetamol from water by a spent coffee grounds biomaterial. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 14:100396. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100396>
11. Menk JDJ, Do Nascimento AIS, Leite FG, et al (2019) Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste. *Chemosphere* 237:124515. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124515>
12. Sunsandee N, Ramakul P, Phatanasri S, Pancharoen U (2020) Biosorption of dicloxacillin from pharmaceutical waste water using tannin from Indian almond leaf: Kinetic and equilibrium studies. *Biotechnology Reports* 27:e00488. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00488>

13. Akhtar T, Batool F, Ahmad S, et al (2022) Defatted Seed Residue of Cucumis Melo as a Novel, Renewable and Green Biosorbent for Removal of Selected Heavy Metals from Wastewater: Kinetic and Isothermal Study. *Molecules* 27:6671. <https://doi.org/10.3390/molecules27196671>
14. Jemni M, Chniti S, Soliman SS (2019) Date (*Phoenix dactylifera* L.) Seed Oil. In: Ramadan MF (ed) *Fruit Oils: Chemistry and Functionality*. Springer International Publishing, Cham, pp 815–829
15. AgriAlgerie (2023) L'Algérie dans le Top 10 mondial des producteurs de dattes – AgriAlgerie.com. <https://www.agrialgerie.com/top-10-mondial-producteurs-dattes/>. Accessed 14 Apr 2024
16. Aberlenc-Bertossi F (2010) *Biotechnologies du palmier dattier: actes du 3e Séminaire du réseau AUF-BIOVEG, Montpellier, France, 18-20 novembre 2008*. IRD éd., Institut de recherche pour le développement, Paris
17. Michalak I, Chojnacka K, Witek-Krowiak A (2013) State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Appl Biochem Biotechnol* 170:1389–1416. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0269-0>
18. Rusu L, Suceveanu E-M, Blaga A-C, et al (2023) Insights into Recent Advances of Biomaterials Based on Microbial Biomass and Natural Polymers for Sustainable Removal of Pharmaceuticals Residues. *Polymers (Basel)* 15:2923. <https://doi.org/10.3390/polym15132923>
19. Nordine N, Encadreur: BENGHAREZ Z (2018) *Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique*. Thesis
20. Gadd GM (2009) Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J of Chemical Tech & Biotech* 84:13–28. <https://doi.org/10.1002/jctb.1999>
21. BELAID D, KASMI S (2017) *Réparation des matériaux biosorbants, caroube cultivée et sauvage. Application dans le traitement d'une solution aqueuse d'un colorant textile BC*.
22. Cherfaoui H, Bousouar N *Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Amoxicilline) sur charbon actif*
23. Naidja L, Malouki AM (2010) *Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*
24. Pavlović DM, Ćurković L, Mandić V, et al (2021) Removal of Pharmaceuticals from Water by Tomato Waste as Novel Promising Biosorbent: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics
25. TADJINE S (2015) *ADSORPTION SUR DES SUPPORTS BIOLOGIQUES : BIOSORPTION*
26. AZIRI S (2012) *ETUDE DE L'ADSORPTION DU NICKEL PAR DES BIOSORBANTS*
27. Perrin R, Scharff J-P (1997) *Chimie industrielle, [2e édition]*
28. Djilali Y (2019) *Synthèse de Nouveaux Matériaux Cellulosiques - Application au Traitement d'Effluents de l'Industrie Textile*. Thesis, Mr. OUALI Mohand Said

29. Ouazene N, Belhaneche-Bensemra N, Khelifi A, Benbatta A (2022) Medicinal product (Paracetamol) removal by adsorption in aqueous solution; Investigation of kinetic parameters, equilibrium and mass transfer. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* 8:
30. Abbas M (2015) Valorisation du noyau d'abricot dans la depollution des eaux. Thesis
31. Arief VO, Trilestari K, Sunarso J, et al (2008) Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies. *CLEAN Soil Air Water* 36:937–962. <https://doi.org/10.1002/clen.200800167>
32. Akdim A, promoteur, Khelfaoui F, Saaoui Y (2020) Approche théorique sur le phénomène d'adsorption. Thesis, Université Abderahmane MIRA de Bejaia
33. Ali Redha A (2020) Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* 27:183–193. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1756177>
34. Mémoire\_2012.pdf
35. Al-Masri MS, Amin Y, Al-Akel B, Al-Naama T (2010) Biosorption of cadmium, lead, and uranium by powder of poplar leaves and branches. *Appl Biochem Biotechnol* 160:976–987. <https://doi.org/10.1007/s12010-009-8568-1>
36. Nascimento TLS, Oliveira KFS, Junior JOD, et al (2024) Biosorption of nickel and cadmium using *Pachira aquatica* Aubl. peel biochar. *Sci Rep* 14:5086. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-54442-w>
37. Flores Nardy Ribeiro AV, Belisário M, Moretto Galazzi R, et al (2011) Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media. *Electro Journal of Biotech* 14:. <https://doi.org/10.2225/vol14-issue6-fulltext-8>
38. Michael-Igolima U, Abbey SJ, Ifelebuegu AO, Eyo EU (2023) Modified Orange Peel Waste as a Sustainable Material for Adsorption of Contaminants. *Materials (Basel)* 16:1092. <https://doi.org/10.3390/ma16031092>
39. Flores Nardy Ribeiro AV, Belisário M, Moretto Galazzi R, et al (2011) Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media. *Electronic Journal of Biotechnology* 14:7–7
40. N'diaye AD, Bollahi MA, Kankou MS (2019) Sorption of paracetamol from aqueous solution using groundnut shell as a low cost sorbent
41. Escapa C, Coimbra RN, Nuevo C, et al (2017) Valorization of Microalgae Biomass by Its Use for the Removal of Paracetamol from Contaminated Water. *Water* 9:312. <https://doi.org/10.3390/w9050312>
42. 2 benmensour H. et Yahia Mamoune S. PPA, Didi A..pdf
43. These -MEKKIBES 28 7 2021 Final.pdf

44. Bousmaha MM, Abderrhmane MBA Contribution à l'élimination des produits pharmaceutique par utilisation des matériaux locaux
45. Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation Des Différents Types D'adsorbants Naturels.
46. Nche N-A, Bopda A, Donald Raoul T, et al (2017) Removal of paracetamol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from rice husk. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 9:56–68
47. Bursztyn Fuentes AL, Canevesi RLS, Gadonneix P, et al (2020) Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons. *Industrial Crops and Products* 155:112740. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112740>
48. Gharbi H kheira, Guentrah K (2021) ISOTHERMES D'ADSORPTION D'UN POLLUANT DE L'INDUSTRIE TEXTILE
49. Joseph MJA, Xavier N (2012) Equilibrium isotherm studies of methylene blue from aqueous solution unto activated carbon prepared form strychnos potatorum seed.
50. Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review | Caliphate Journal of Science and Technology
51. Kalam S, Abu-Khamsin SA, Kamal MS, Patil S (2021) Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega* 6:32342–32348. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
52. Session IV Challenges to the management of water resources and to countering desertification in the Mediterranean region
53. INVENTAIRE Ey ETIJE DES VARIE?ES iIU I-PL~IE~DAIT I ER DANS LE SL13 EST ALGER1 EN
54. Aboud M, Boumella S, Dib AL, et al (2016) Influence de l'addition des noyaux de dattes sur le gain moyen quotidien des agneaux Ouled Djellal au niveau de la ferme Bouchabaa, Constantine
55. BELAROUSSI-Mohamed-ELHafd.pdf
56. QUÉZEL P. & SANTA S., 1962 - Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales - Tome 1.pdf
57. Guellier N (2019) Dattier (Phoenix dactylifera), le palmier dattier : plantation, culture, entretien. In: Binette & Jardin. <https://jardinage.lemonde.fr/dossier-366-dattier.html>. Accessed 14 Apr 2024
58. Etude de l'extraction et composition chimique d'huile de noyaux de dattes dans la région d'ADRAR01.pdf
59. Zenchi H, Abdoun F (2015) Palmier-dattier : Botanique et écologie. *encyclopedieberbere* 6067–6076. <https://doi.org/10.4000/encyclopedieberbere.3343>
60. Schéma d'une coupe longitudinale de la datte et son noyau - Recherche Google. [https://www.google.com/search?sca\\_esv=8337e99f4c135596&sca\\_upv=1&sxsrf=ACQVn08GX3o5qozBORq4yDfENr9zjqZo8g:1713127353195&q=Sch%C3%A9ma+d%E2%80%99une+coupe+longitu](https://www.google.com/search?sca_esv=8337e99f4c135596&sca_upv=1&sxsrf=ACQVn08GX3o5qozBORq4yDfENr9zjqZo8g:1713127353195&q=Sch%C3%A9ma+d%E2%80%99une+coupe+longitu)

dinale+de+la+datte+et+son+noyau&uds=AMwkrPsJdcRMQG5D3MH3rsvlPBtKSEC2e3rqxto2Rv\_4b  
m5JxT0pAnrbhP7xi2iTnfvb8q-ro3mal6M54851-zVKzrz5PI7Botei-ASVG36GGOPH-  
rO5EGDqOHkHNZbwY7Toqwsj0y1sgKjUmyPYXguqFyrjkhuhQxkgk6ly-gF-  
5boJgUyIl2svCV3bzPydxTGYWHuBusL9P4YIQ-  
2QNSgvKXnwcjkB92e2O\_6\_orJTvCZDUF5C2\_HQJs27ynNecPvVPdOpOUnWCAQ1\_oQUY9urMYL5x  
CX2zCicrGHOMfLxiN\_vMJabcmiRu-  
1zG09LNGyz9yJSB9IMv1oy7QSZLiY84fMyesXiBZXKyoek450a7kBfBDUCPstIyGAODCB4YiKRCXUnuJ6  
v&udm=2&prmd=ivsnbmtz&sa=X&ved=2ahUKEwi-  
ht7ayMKFAxWdUaQEHVimCwMQtKgLegQIDBAB&biw=1280&bih=551&dpr=1.5#vhid=SymVFpTEp  
I7tpM&vssid=mosaic. Accessed 14 Apr 2024

61. Essai d’Incorporation de la Poudre de Datte Obtenue par Séchage dans une Formulation Alimentaire (Madeleine).pdf
62. VALORISATION DE REBUT DE DATTE PAR LA PRODUCTION DES BACTERIES LACTIQUES (Meche-Degla)
63. Mohamed MC, L’Hadi MN, Karima MA, et al Caractérisation physico-chimique comparative des deux principaux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla
64. (2023) Étude ethnobotanique, phytochimique et activité anti bactérienne des noyaux des dattes (*Phoenix dactylifera* L.) variété « Deglet Noir ». In: SlideShare. <https://fr.slideshare.net/slideshow/tude-ethnobotanique-phytochimique-et-activit-anti-bactrienne-des-noyaux-des-dattes-phoenix-dactylifera-l-varit-deglet-noir/255480062>. Accessed 21 Apr 2024
65. Mohamed MC, L’Hadi MN, Karima MA, et al Caractérisation physico-chimique comparative des deux principaux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla
66. Alkhoori MA, Kong AS-Y, Aljaafari MN, et al (2022) Biochemical Composition and Biological Activities of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds: A Review. *Biomolecules* 12:1626. <https://doi.org/10.3390/biom12111626>
67. Study of chemical composition of date stones for use in animal feed. <https://www.lrrd.cipav.org.co/lrrd21/5/boud21069.htm>. Accessed 17 Apr 2024
68. Qualité nutritionnelle de dattes (Variété Hmira)et de jus extraits de leurs noyaux \_\_.pdf
69. Hazourli S, Ziati M, Hazourli A, Mouna C (2007) Valorisation d’un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes. *Rev Ener Renouv, ICRESD 07 Tlemcen* 187–192
70. Al-Farsi MA, Lee CY (2011) Usage of Date (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds in Human Health and Animal Feed. In: *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*. Elsevier, pp 447–452
71. Jassim SAA, Naji MA (2010) *In Vitro* Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Pits on a *Pseudomonas* Phage. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* 7:57–62. <https://doi.org/10.1093/ecam/nem160>

72. Extraction et l'étude des caracteristiques de l'huile de Noyau de datte puis utilisation dans la Fabrication d'un Savon.pdf
73. Al-Tahan NR, Almeselhi S, Badr MA (2017) Study The Therapeutic Effects Of Palm Dates (Phoenix Dactyliferal.) And Palm Seeds Extracts On Cadmium- Induced Toxicity In Rats. Journal of Home Economics 27:
74. palmierdattier.pdf
75. Valeur nutritive de la poudre de noyaux de dattes
76. Einstein A La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information
77. Parthasarathy P, Tahir F, Pradhan S, et al (2024) Life cycle assessment of biofuel production from waste date stones using conventional and microwave pyrolysis. Energy Conversion and Management: X 21:100510. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2023.100510>
78. Azeem MW, Hanif MA, Al-Sabahi JN, et al (2016) Production of biodiesel from low priced, renewable and abundant date seed oil. Renewable Energy 86:124–132. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.08.006>
79. Coulée F (2011) RAPPORT GÉNÉRAL DU DROIT INTERNATIONAL DE L'EAU A LA RECONNAISSANCE INTERNATIONALE D'UN DROIT A L'EAU : LES ENJEUX
80. FATMA MEDJDOUB Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation Des Différents Types D'adsorbants Naturels.
81. Elaboration et caractérisation d'un matériau mésoporeux à base d'argile et de zéolithe locales. Application à l'adsorption de l'IBUPROFENE® et de produits pharmaceutiques des effluents de NEUROVIT® et de DIAPHAG®
82. Echaubard M (1994) Effets des pollutions sur les peuplements entomologiques. bsef 99:19–38. <https://doi.org/10.3406/bsef.1994.17020>
83. Azonnakpo OV, Azonnakpo JP, Aminou T (2020) Inventaire des Activités Menées dans le Delta de l'Oueme et Sources de Pollution de l'Eau. 20:
84. Caractérisation physicochimique et microbiologique des eaux de l'Oued de Seybouse et leur impact sur la qualité biochimique du persil « Pétrosélinum crispum » var néapolitanum.
85. Echaubard M (1994) Effets des pollutions sur les peuplements entomologiques. bsef 99:19–38. <https://doi.org/10.3406/bsef.1994.17020>
86. Chartier MM (1974) Les types de pollutions de l'eau. noroi 82:183–193. <https://doi.org/10.3406/noroi.1974.3367>
87. Houriya A Étude Expérimentale de l'élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels
88. Composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines

89. Guedidi H Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques
90. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D (2008) Removal of Residual Pharmaceuticals From Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes. *Environment international* 35:402–17. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>
91. Soulier C, Gabet V, Lardy S, et al (2011) Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *TSM* 63–77. <https://doi.org/10.1051/tsm/201101063>
92. Paracetamol. <https://pharmacomedicale.org/medicaments/par-specialites/item/paracetamol>. Accessed 19 Mar 2024
93. 368-21 EL OUAFY HAYAT.pdf
94. Ramlawi M, Marti C, Sarasin F (2013) Intoxication aiguë au paracétamol. *Revue Médicale Suisse*
95. ParactamolLyonPharm1994.pdf
96. Fram MS, Belitz K (2011) Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of The Total Environment* 409:3409–3417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.053>
97. Choi K, Kim Y, Park J, et al (2008) Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Science of The Total Environment* 405:120–128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.038>
98. Kim SD, Cho J, Kim IS, et al (2007) Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41:1013–1021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.034>
99. Kleywegt S, Pileggi V, Yang P, et al (2011) Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — Occurrence and treatment efficiency. *Science of The Total Environment* 409:1481–1488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.010>
100. Gómez MJ, Martínez Bueno MJ, Lacorte S, et al (2007) Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66:993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.051>
101. Gómez MJ, Petrović M, Fernández-Alba AR, Barceló D (2006) Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal of Chromatography A* 1114:224–233. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.038>
102. Vazquez-Roig P, Andreu V, Blasco C, Picó Y (2012) Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). *Science of The Total Environment* 440:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.036>

103. Vulliet E, Cren-Olivé C, Grenier-Loustalot M-F (2009) Occurrence of Pharmaceuticals and Hormones in Drinking Water Treated from Surface Waters. *Environ Chem Lett* 9:103–114. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>
104. Rosin C, Py J-S, Rimlinger N, et al (2018) État de la contamination des eaux de consommation humaine : présentation d’une approche globale. *Environnement, Risques & Santé* 17:15–21
105. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R, Guwy A (2008) The Removal of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs During Wastewater Treatment and Its Impact on the Quality of Receiving Waters. *Water research* 43:363–80. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
106. Hilton MJ, Thomas KV (2003) Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1015:129–141. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01213-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01213-5)
107. [Elimination\\_d’un\\_composé\\_pharmaceutique...pdf](#)
108. Notfallnummer 145: Hilfe bei Vergiftungen. Kostenlose Auskunft. [https://www.toxinfo.ch/startseite\\_fr](https://www.toxinfo.ch/startseite_fr). Accessed 22 May 2024
109. Aouacheri O, Saka S, Djafer R, Lefranc G (2009) Protective effect of diclofenac towards the oxidative stress induced by paracetamol toxicity in rats. *Annales de biologie clinique* 67:619–27. <https://doi.org/10.1684/abc.2009.0376>
110. Franco FW (2021) Acetaminophen pharmacokinetic and toxicological aspects: a review. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento* 09:18–27
111. L’INTOXICATION CHRONIQUE À L’ACÉTAMINOPHÈNE INDUIT L’EXPRESSION DES PROTÉINES DE STRESS ET LA RÉORGANISATION DES PROTÉINES DE FILAMENTS INTERMÉDIAIRES DANS LES HÉPATOCYTES CENTROLOBULAIRES DE SOURIS
112. James LP, Mayeux PR, Hinson JA (2003) ACETAMINOPHEN-INDUCED HEPATOTOXICITY. *Drug Metab Dispos* 31:1499–1506. <https://doi.org/10.1124/dmd.31.12.1499>
113. PARACETAMOL CAUSING LIVER DAMAGE: <https://www.linkedin.com/pulse/paracetamol-causing-liver-damage-kavibharathi-k-zfc4c>. Accessed 27 May 2024
114. Aronoff D, Oates J, Boutaud O (2006) New insights into the mechanism of action of acetaminophen: Its clinical pharmacologic characteristics reflect its inhibition of the two prostaglandin H2 synthases. *Clinical Pharmacology & Therapeutics* 79:9–19. <https://doi.org/10.1016/j.clpt.2005.09.009>
115. Graham G, Graham R, Day R (2002) Comparative Analgesia, Cardiovascular and Renal Effects of Celecoxib, Rofecoxib and Acetaminophen (Paracetamol). *CPD* 8:1063–1075. <https://doi.org/10.2174/1381612023394917>

116. Newton JF, Hoefle D, Gemborys MW, et al (1986) Metabolism and excretion of a glutathione conjugate of acetaminophen in the isolated perfused rat kidney. *J Pharmacol Exp Ther* 237:519–524
117. p-Aminophénol | L'indice Merck en ligne. <https://merckindex.rsc.org/monographs/m1728>. Accessed 28 May 2024
118. Topinka J, Šrám RJ, Širinjan G, et al (1989) Mutagenicity studies on paracetamol in human volunteers II. Unscheduled DNA synthesis and micronucleus test. *Mutation Research Letters* 227:147–152. [https://doi.org/10.1016/0165-7992\(89\)90038-9](https://doi.org/10.1016/0165-7992(89)90038-9)
119. Binková B, Topinka J, Šrám RJ (1990) The effect of paracetamol on oxidative damage in human peripheral lymphocytes. *Mutation Research Letters* 244:227–231. [https://doi.org/10.1016/0165-7992\(90\)90133-5](https://doi.org/10.1016/0165-7992(90)90133-5)
120. Orphanet: Intoxication au paracétamol. <https://www.orpha.net/fr/disease/detail/464458>. Accessed 28 May 2024
121. Seirafi M, Iten A, Hadengue A (2007) Paracétamol: toxicité hépatique aux doses thérapeutiques et populations à risque. *Rev Med Suisse* 129:2345–2349
122. Dégradation d'un polluant organique par des procédés d'oxydation avancée .pdf
123. Kim Y, Choi K, Jung J, et al (2007) Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International* 33:370–375. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.017>
124. Henschel K-P, Wenzel A, Diedrich M, Fliedner A (1997) Environmental Hazard Assessment of Pharmaceuticals. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 25:220–225. <https://doi.org/10.1006/rtp.1997.1102>
125. Kim P, Park Y, Ji K, et al (2012) Effect of chronic exposure to acetaminophen and lincomycin on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*, and potential mechanisms of endocrine disruption. *Chemosphere* 89:10–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.006>
126. Thambiratnam K, Reduan SA, Tiu ZC, Ahmad H (2020) Chapter 9 - Application of two-dimensional materials in fiber laser systems. In: Thomas S, Grohens Y, Vignaud G, et al (eds) *Nano-Optics*. Elsevier, pp 227–264
127. CAMUT A (2009) Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz : Aspects analytiques et organisationnels. UNIVERSITE HENRI POINCARÉ - NANCY I
128. Camut A Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz: aspects analytiques et organisationnels

129. Alves TC, Mota JAX, Pinheiro A (2020) Biosorption of organic micropollutants onto lignocellulosic-based material. *Water Sci Technol* 82:427–439. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.333>
130. Danish M, Hashim R, Ibrahim MNM, Sulaiman O (2014) Préparation optimisée pour le charbon actif de grande surface provenant de la biomasse de pierre de datte (*Phoenix dactylifera* L.). *Biomass and Bioenergy* 61:167–178. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.008>
131. Mustapha S, Shuaib DT, Ndamitso MM, et al (2019) Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using Albizia lebeck pods. *Appl Water Sci* 9:142. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1021-x>
132. Préparation et caractérisation de charbon actif à partir de noyaux de dattes par activation physique à la vapeur | Demander un PDF. [https://www.researchgate.net/publication/245059735\\_Preparation\\_and\\_characterization\\_of\\_activated\\_carbon\\_from\\_date\\_stones\\_by\\_physical\\_activation\\_with\\_steam](https://www.researchgate.net/publication/245059735_Preparation_and_characterization_of_activated_carbon_from_date_stones_by_physical_activation_with_steam). Accessed 9 Jun 2024
133. Journal of Environmental Health Science and Engineering. In: SpringerLink. <https://link.springer.com/journal/40201>. Accessed 9 Jun 2024
134. Ru J, Wang X, Wang F, et al (2021) 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* 208:111577. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111577>
135. Igwegbe C, Oba S, Aniagor C, et al (2020) Adsorption of Ciprofloxacin from Water: A Comprehensive Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>
136. JCI - Inhibition of mitophagy drives macrophage activation and antibacterial defense during sepsis. <https://www.jci.org/articles/view/130996?elqTrackId=b26cd38276754c588f19a5b96980c4ca>. Accessed 9 Jun 2024
137. Pedroso TM, Salgado H (2013) Validation of cefazolin sodium by UV-spectrophotometric method. *Physical Chemistry 3*:. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20130301.03>
138. Beninati S, Semeraro D, Mastragostino M (2009) Adsorption of Paracetamol and Acetylsalicylic Acid onto Commercial Activated Carbons
139. ALOUI A, ZERTAL A (2016) ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU PARACETAMOL PAR LE CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX
140. Gourdon R Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques
141. Semião MA, Haminiuk CWI, Maciel GM (2023) Modeling the effect of salts in single and binary biosorption of acid dyes by residual diatomaceous earth for sustainable treatment of textile

- wastewaters. *Chemical Engineering Journal Advances* 14:100469.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100469>
142. N'diaye AD, Bollahi MA, Kankou MS (2019) Sorption of paracetamol from aqueous solution using groundnut shell as a low cost sorbent
  143. Mécanisme d'élimination du paracétamol par les déchets végétaux : contribution des interactions  $\pi$ - $\pi$ , liaison hydrogène et effet hydrophobe | Demander un PDF.  
[https://www.researchgate.net/publication/223504913\\_Mechanism\\_of\\_paracetamol\\_removal\\_by\\_vegetable\\_wastes\\_The\\_contribution\\_of\\_P-P\\_interactions\\_hydrogen\\_bonding\\_and\\_hydrophobic\\_effect](https://www.researchgate.net/publication/223504913_Mechanism_of_paracetamol_removal_by_vegetable_wastes_The_contribution_of_P-P_interactions_hydrogen_bonding_and_hydrophobic_effect). Accessed 9 Jun 2024
  144. Villaescusa I, Fiol N, Poch J, et al (2011) Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination* 270:135–142. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>
  145. Alves TC, Mota JAX, Pinheiro A (2020) Biosorption of organic micropollutants onto lignocellulosic-based material. *Water Sci Technol* 82:427–439. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.333>
  146. Bekhaled F, Mohamed S, Samir K Adsorption du bleu de méthylène sur l'argile
  147. Etude cinétique et thermodynamique de l'élimination d'un composé organique par une bentonite modifiée
  148. Bernal V, Erto A, Giraldo L, Moreno-Piraján JC (2017) Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules* 22:1032.  
<https://doi.org/10.3390/molecules22071032>
  149. Modification of Activated Carbon Using Sodium Acetate and Its Regeneration Using Sodium Hydroxide for the Adsorption of Copper from Aqueous Solution | Request PDF.  
[https://www.researchgate.net/publication/223104472\\_Modification\\_of\\_Activated\\_Carbon\\_Using\\_Sodium\\_Acetate\\_and\\_Its\\_Regeneration\\_Using\\_Sodium\\_Hydroxide\\_for\\_the\\_Adsorption\\_of\\_Copper\\_from\\_Aqueous\\_Solution](https://www.researchgate.net/publication/223104472_Modification_of_Activated_Carbon_Using_Sodium_Acetate_and_Its_Regeneration_Using_Sodium_Hydroxide_for_the_Adsorption_of_Copper_from_Aqueous_Solution). Accessed 9 Jun 2024
  150. Lotfi MONSER | Professeur | PhD, Prof. Chimiste analytique | Université de Carthage, Carthage | UCAR | Institut national des sciences appliquées et technologiques | Profil de recherche.  
<https://www.researchgate.net/profile/Lotfi-Monser>. Accessed 9 Jun 2024
  151. Abdi O, Kazemi M (2015) A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents
  152. Analyse thermodynamique de l'adsorption de l'acétaminophène et de l'acide salicylique sur du charbon actif granulaire : importance de la surface chimique et effet de la force ionique | Demander un PDF.  
[https://www.researchgate.net/publication/337689163\\_Thermodynamic\\_analysis\\_of\\_acetaminophen\\_and\\_salicylic\\_acid\\_adsorption\\_onto\\_granular\\_activated\\_carbon\\_Importance\\_of\\_chemical\\_surface\\_and\\_effect\\_of\\_ionic\\_strength](https://www.researchgate.net/publication/337689163_Thermodynamic_analysis_of_acetaminophen_and_salicylic_acid_adsorption_onto_granular_activated_carbon_Importance_of_chemical_surface_and_effect_of_ionic_strength). Accessed 9 Jun 2024

153. Esfandyari Y, Saeb K, Tavana A, et al (2019) Effective removal of cefazolin from hospital wastewater by the electrocoagulation process. *Water Sci Technol* 80:2422–2429. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.003>
154. THIEBAULT T (2015) L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : Processus et Applications environnementales. UNIVERSITÉ D'ORLÉANS
155. Szewczyk A, Prokopowicz M, Sawicki W, et al (2019) Aminopropyl-functionalized mesoporous silica SBA-15 as drug carrier for cefazolin: adsorption profiles, release studies, and mineralization potential. *Microporous and Mesoporous Materials* 274:113–126. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.046>
156. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents | *Environmental Chemistry Letters*. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-018-00819-z>. Accessed 9 Jun 2024
157. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents | *Environmental Chemistry Letters*. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-018-00819-z>. Accessed 9 Jun 2024
158. Tunali S, Ozcan AS, Ozcan A, Gedikbey T (2006) Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. *J Hazard Mater* 135:141–148. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.033>
159. Sustainability | Free Full-Text | Optimization of Paracetamol and Chloramphenicol Removal by Novel Activated Carbon Derived from Sawdust Using Response Surface Methodology. <https://www.mdpi.com/2071-1050/15/3/2516>. Accessed 9 Jun 2024
160. Romdhani M, Attia A, Charcosset C, et al (2023) Optimization of Paracetamol and Chloramphenicol Removal by Novel Activated Carbon Derived from Sawdust Using Response Surface Methodology. *Sustainability* 15:2516. <https://doi.org/10.3390/su15032516>
161. Adsorption du kétoprofène et du paracétamol et traitement d'un mélange synthétique par un nouveau carbone poreux dérivé de l'endocarpe de *Butia capitata* | Demander un PDF. [https://www.researchgate.net/publication/353721058\\_Adsorption\\_of\\_ketoprofen\\_and\\_paracetamol\\_and\\_treatment\\_of\\_a\\_synthetic\\_mixture\\_by\\_novel\\_porous\\_carbon\\_derived\\_from\\_Butia\\_capitata\\_endocarp](https://www.researchgate.net/publication/353721058_Adsorption_of_ketoprofen_and_paracetamol_and_treatment_of_a_synthetic_mixture_by_novel_porous_carbon_derived_from_Butia_capitata_endocarp). Accessed 9 Jun 2024

يمثل التلوث العضوي الناتج عن صناعة الأدوية تحديًا كبيرًا للبيئة والصحة العامة بسبب تراكم المنتجات غير القابلة للتحلل. لحل هذه المشكلة، يعد الامتزاز تقنية رئيسية تستخدم مواد ماصة. استخدمت هذه الدراسة نوى التمر، وهي بقايا طبيعية شائعة في الجزائر، لتقييم قدرتها على امتصاص الباراسيتامول الموجود في مياه الصرف الصحي لصناعة الأدوية. تم استخدام العوامل الفيزيائية والكيميائية لتوصيف المجموعات الوظيفية على سطح نوى التمر، بما في ذلك التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، نقطة الشحنة الصفرية. تمت دراسة معاملات التشغيل المختلفة في هذا العمل، مثل زمن التلامس، التركيز الأولي، درجة الحرارة، الرقم الهيدروجيني والقوة الأيونية. تتبع حركية الامتزاز بشكل مثالي نموذج الدرجة الثانية الزائفة وأيسوترم لانجميور بسبب معامل الارتباط العالي  $R^2=0.9992$  و  $0.9374$  على التوالي. كانت سعة الامتزاز القصوى  $6.09$  ملجم/جم عند أفضل عائد  $63\%$  في زمن توازن قدره  $10$  دقائق. أظهرت البيانات أن الحد الأقصى للامتصاص يحدث عند درجة الحموضة  $= 7$ ، ودرجة حرارة الغرفة ( $25$  درجة مئوية)، مما يسمح لنا باقتراح أن العملية مفيدة للغاية وفعالة من حيث التكلفة. بعد الدراسة الديناميكية الحرارية، وجد أن العملية كانت مواتية وعفوية ( $\Delta G_0 < 0$ )، طاردة للحرارة ( $\Delta H < 0$ ) و فيزيائية بطبيعته.

La pollution organique provenant de l'industrie pharmaceutique représente un défi majeur pour l'environnement et la santé publique en raison de l'accumulation de produits non biodégradables. Pour résoudre ce problème, l'adsorption est une technologie clé qui utilise des matériaux absorbants. Cette étude a utilisé des noyaux de datte, un résidu naturel commun en Algérie, pour évaluer leur capacité d'adsorption du paracétamol présent dans les eaux usées de l'industrie pharmaceutique. Les paramètres physico-chimiques ont été utilisés pour caractériser les groupements fonctionnels à la surface des noyaux de datte, avec notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), le point de charge nulle. Différents paramètres opératoires ont été étudiés dans ce travail, tels que le temps de contact, la concentration initiale, la température, le pH et la force ionique. La cinétique d'adsorption suit parfaitement le modèle du pseudo second ordre et isotherme de Langmuir à cause de coefficient de corrélation est élevé  $R^2=0.9992$  et  $0.9374$ , respectivement. La capacité d'adsorption maximale était de  $6,09$  mg/g au meilleur rendement de  $63\%$  en un temps d'équilibre de  $10$  minutes. Les données ont montré que l'adsorption maximale se produit à  $pH = 7$ , et une température ambiante ( $25$  C°), ce qui nous permet de suggérer que le processus a un rapport coût/efficacité très bénéfique. Après l'étude thermodynamique, on a constaté que le processus était favorable et spontané ( $\Delta G_0 < 0$ ), exothermique ( $\Delta H < 0$ ) et de nature physique.

Organic pollution from the pharmaceutical industry represents a major challenge for the environment and public health due to the accumulation of non-biodegradable products. To solve this problem, adsorption is a key technology that uses absorbent materials. This study used date kernels, a common natural residue in Algeria, to evaluate their adsorption capacity for paracetamol present in pharmaceutical industry wastewater. Physico-chemical parameters were used to characterize the functional groups on the surface of date stones, including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the point of zero charge. Different operating parameters were studied in this work, such as contact time, initial concentration, temperature, pH and ionic strength. The adsorption kinetics perfectly follows the pseudo-second order model and Langmuir isotherm because of the high correlation coefficient  $R^2=0.9992$  and  $0.9374$ , respectively. The maximum adsorption capacity was  $6.09$  mg/g at the best yield of  $63\%$  in an equilibrium time of  $10$  minutes. The date showed that maximum adsorption occurs at  $pH = 7$ , and room temperature ( $25$  C°), which allows us to suggest that the process is very beneficial cost-effective. After the thermodynamic study, it was found that the process was favorable and spontaneous ( $\Delta G_0 < 0$ ), exothermic ( $\Delta H < 0$ ) and physical in nature.