



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

Faculté des sciences de la nature et de la vie, Des sciences de la terre et de l'univers.

Département de Biologie

Mémoire

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

Spécialité : Biochimie

Présenté par :

Mlle Soumar Yamina

Sur le thème

**Etude cinétique et thermodynamique de la biosorption
du paracétamol par la caséine**

Soutenu publiquement le 24 juin 2026 à Tlemcen devant le jury composé de

Dr Malti Nasssima Amel	MCA	Université de Tlemcen	Présidente
Dr DIDI -BENKALFAT Amel	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Dr Djelti Farah	MCA	Université de Tlemcen	Examinateur

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant, qui par Sa grâce et Sa miséricorde m'a permis d'atteindre cette étape et m'a accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour accomplir ce travail.

Avec tout mon respect et ma profonde reconnaissance, je tiens à adresser mes sincères remerciements à **Madame DIDI Amel**, mon encadrante, qui a été un véritable soutien et un précieux guide tout au long de la réalisation de ce travail. Je la remercie pour sa patience, ses orientations pertinentes et son accompagnement constant, qui m'ont permis de surmonter les difficultés et d'achever ce mémoire dans les meilleures conditions. Grâce à ses conseils, son écoute et la confiance qu'elle m'a accordée, j'ai pu enrichir mes connaissances et développer mon expérience. Son rôle a dépassé le simple cadre académique, car elle a également été une source d'encouragement et de motivation. Je garderai toujours une profonde gratitude pour tout ce qu'elle m'a transmis, aussi bien sur le plan scientifique qu'humain.

Avec toute ma reconnaissance et mon profond respect, je tiens à adresser mes sincères remerciements à **Madame BENAOUA Wafaa**, ingénieure du laboratoire LTSP, dont l'accompagnement et le soutien ont grandement contribué à la réalisation de ce travail. Je lui suis reconnaissante pour sa disponibilité, son aide précieuse et son attention tout au long de ce parcours. Ses conseils, ses encouragements et sa bienveillance ont été une source de motivation dans les différentes étapes de ce travail. Son soutien n'a pas été seulement d'ordre professionnel, mais également humain, laissant une belle empreinte que je garderai avec gratitude et estime.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à **Madame le Docteur MALTI Nassima Amel**, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider ce jury de soutenance. Je lui exprime ma profonde gratitude pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail ainsi que pour l'intérêt qu'elle lui a porté. Veuillez trouver ici l'expression de mon profond respect et de ma haute considération.

Je tiens à remercier chaleureusement **Madame le Docteur DJELTI Farah** d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie du jury. Je lui suis reconnaissante pour l'attention accordée à ce travail, pour le temps consacré à sa lecture et pour les remarques et observations qui contribueront à son enrichissement. Veuillez accepter l'expression de ma sincère gratitude et de mon profond respect.

dédicace

À ma douce mère

À la femme qui adonné un sens à mes jours par son amour, sa patience et ses prières, à ma chère mère, Merci pour chaque prière qui m'a accompagnée, et pour chaque geste d'amour qui m'a donné la force d'avancer. À toi, maman, avec tout mon amour, ma fierté et ma profonde reconnaissance.

À mon cher père

Tu m'as appris la valeur du travail, de la patience et de la persévérance. Ton soutien et ta confiance en moi ont été une source de force qui m'a accompagnée tout au long de mon parcours. Si aujourd'hui j'ai atteint cette étape, c'est grâce à toi, à tes conseils et aux valeurs que tu as semées en moi et qui resteront gravées dans ma vie.

À mon cher frère

. Merci pour ton soutien, tes encouragements et ta présence qui ont rendu mon parcours plus facile. À toi, mon frère, avec tout mon amour et ma reconnaissance.

À mes chères sœurs et à mes petits

À celles qui ont toujours occupé une place spéciale dans mon cœur, et dont la présence a été une source de bonheur, de soutien et de réconfort tout au long de mon parcours. Je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance.

À mes chères amies et collègues

Merci pour votre soutien, vos encouragements sincères et votre collaboration tout au long de cette expérience.

.

À vous, j'adresse mes sincères remerciements et toute ma gratitude, car une partie de cette réussite vous revient.

Abstract :

Pharmaceutical compounds represent a major class of emerging micropollutants frequently detected in aquatic ecosystems, primarily due to their widespread consumption and the limitations of conventional wastewater treatment plants in achieving complete removal. Within this context, developing alternative, eco-friendly, and efficient processes like adsorption has garnered significant attention. This thesis focuses on the removal of paracetamol using alginate beads containing casein as a sustainable adsorbent.

This research primarily aimed to examine the effectiveness of adsorption for removing paracetamol from water and to elucidate the underlying mechanisms of this process. The impact of various operating factors, such as contact time, adsorbent quantity, and pH, was examined to optimize treatment conditions. The data demonstrate that the alginate – casein beads exhibited a high capacity for paracetamol adsorption. Kinetic analysis reveals that the process adheres to a pseudo-second-order model, indicating predominantly chemical adsorption. These findings support the idea that this material can serve as an effective adsorbent in the purification of water contaminated with pharmaceutical compounds.

Keys words : Pharmaceutical compounds , adsorption , paracetamol, casein ,alginate

Résumé

Les composés pharmaceutiques constituent une catégorie importante de micropolluants émergents souvent observés dans les écosystèmes aquatiques, principalement en raison de leur consommation répandue et des contraintes des stations d'épuration traditionnelles à éliminer complètement ces substances. Dans ce contexte, l'élaboration de processus alternatifs, écologiques et performants tels que l'adsorption suscite une attention considérable. Cette étude se concentre sur l'élimination du paracétamol à l'aide de billes d'alginate contenant de la caséine utilisées comme biosorbant durable.

L'objectif principal vise à évaluer l'efficacité de ce système et à clarifier les mécanismes sous-jacents qui régissent le processus d'adsorption. De plus, les effets de différents paramètres opérationnels ont été étudiés afin d'optimiser les conditions de traitement. Cette recherche vise principalement à examiner l'efficacité de l'adsorption pour la suppression du paracétamol dans l'eau, et à élucider les mécanismes sous-jacents à ce processus. On a examiné l'impact de divers facteurs opératoires, tels que la durée de contact, la quantité d'adsorbant et le pH, dans le but de perfectionner les conditions de traitement. Les résultats démontrent que les billes d'alginate contenant de la caséine présentent une excellente capacité d'adsorption du paracétamol. L'analyse cinétique révèle que le processus adhère au modèle du pseudo-second ordre, ce qui indique majoritairement une adsorption de nature chimique. Ces conclusions corroborent l'idée que ce matériau peut servir d'adsorbant performant dans le processus de purification des eaux polluées par des composés médicamenteux.

Mots clés : Composés pharmaceutiques, alginates, caséine ,adsorption, paracétamol.

الملخص

تُشكل المخلفات الدوائية والصيدلانية إحدى أبرز فئات الملوثات الدقيقة الناشئة الأكثر انتشاراً في الأنظمة البيئية المائية، نتيجةً لمعدلات استهلاكها المرتفعة وقصور محطات التصفية الكلاسيكية عن احتجازها وإزالتها كلياً. وفي ضوء هذه الإشكالية البيئية، يحظى تطوير عمليات معالجة بديلة، مستدامة وعالية الكفاءة كتقنية الامتزاز الحيوي) باهتمام بحثي متزايد. وتتركز هذه الدراسة على استكشاف الآليات الحركية والتوازنية لإزالة جزيئات الباراسيتامول من الأوساط المائية باستخدام حبيبات الألجينات المحتوية على الكازيين كمصفوفة بوليمرية طبيعية وكمادة امتزاز حيوية واعدة .

هدف هذا البحث بشكل أساسي إلى دراسة فعالية الامتزاز في إزالة الباراسيتامول من الماء، وتوضيح الآليات الكامنة وراء هذه العملية. دُرست تأثيرات عوامل تشغيلية مختلفة، مثل مدة التلامس، وكمية المادة المازة، ودرجة الحموضة، لتحسين ظروف المعالجة. تُظهر البيانات أن المادة المستخدمة تتمتع بقدرة عالية على امتزاز الباراسيتامول. يكشف التحليل الحركي أن العملية تتبع نموذجاً من الرتبة الثانية الزائفة، مما يشير إلى امتزاز كيميائي في الغالب. تدعم هذه النتائج فكرة أن هذه المادة يمكن أن تكون مادة مازة فعالة في تنقية المياه الملوثة بالمركبات الصيدلانية

الكلمات المفتاحية : المخلفات الدوائية, الامتزاز, الباراسيتامول, الكازيين , الألجينات

Liste des abréviations

A : Absorbance.

C_0 : concentration initiale (mg/L).

C_e : Concentration en état d'équilibre (mg/L).

HCl : Il s'agit de l'acide chlorhydrique.

k_1 : Constante de vitesse pseudo-première ordre.

k_2 : Constante de vitesse du pseudo-second ordre.

Kf : Coefficient de Freundlich.

KL : Coefficient de Langmuir.

KT : La constante de Temkin.

M : Poids de l'adsorbant (g).

NaOH : Hydroxide de sodium.

n : Coefficient d'intensité d'adsorption selon Freundlich.

pH : Potentiel en hydrogène.

pHPCN : pH à un point de charge nul.

PFO : Modèle cinétique de premier ordre pseudo.

PSO : Modèle cinétique du pseudo-second ordre.

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg par gramme).

q_m : Limite d'adsorption à son maximum (mg/g).

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg par gramme).

RL : Coefficient de partage de Langmuir.

R^2 : Coefficient de corrélation .

β : Paramètre associé à la chaleur d'adsorption selon Temkin.

rpm :tours par minute.

T (K) : Temperatur en Kelvin.

UV-Vis : Analytique par spectrophotométrie dans l'ultraviolet-visible.

V : Volume de la solution (en litres).

ΔG : Changement de la fonction de Gibbs.

ΔH : Changement de l'enthalpie.

ΔS : Changement de l'entropie.

R : La constante des gaz idéaux.

ppm : Parties par million (mg/L)

Liste des figures

Figure 1 : Le processus d'adsorption.	4
Figure 2 : La différence entre la physisorption et la chimisorption	6
Figure 3 : Représentation schématique des processus et des techniques d'adsorption	7
Figure 5 : Pollution d'eau.....	21
Figure 6 : Cycle de vie des produits pharmaceutique dans l'eau	25
Figure 7 : Formule chimique du paracétamol.	26
Figure 8 : Hiérarchie de la structure des protéines.....	34
Figure 9: La structure de la micelle de caséine	37
Figure 10 : Elaboration des billes d'alginate à partir du mélange Alginate /caséine	46
Figure 11 : Etape de l'étude l'effet de pH (ajustement et agitation).....	49
Figure 12: Dispositif expérimental pour l'effet de la température.	50
Figure 13: Courbe d'étalonnage du paracétamol à différentes concentrations.....	53
Figure 14 : Détermination du point de charge nulle des billes d'alginates.	54
Figure 15: Rendement d'extraction du PARA en fonction de pH.	55
Figure 16: Balayage spectral entre 200 et 400 nm du paracétamol (A) pH = 7 et (B) pH = 11. 56	
Figure 17 : Effet mésomère dans les cycles aromatiques.....	56
Figure 18 : Changement de la structure du PARA en fonction du pH.....	57
Figure 19: Rendement d'extraction des billes en fonction de la vitesse d'agitation ϕ	58
Figure 20 : Rendement d'extraction de paracétamol en fonction du temps.	59
Figure 21: Modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du paracétamol.	60
Figure 22 : Modèle de pseudo second-ordre pour l'adsorption du PARA.....	61
Figure 23 : Modélisation de la diffusion intra-particulaire du paracétamol.....	62
Figure 24: Modélisation d'Elovich de l'adsorption du paracétamol.....	63
Figure 25 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration.	66
Figure 26 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de paracétamol par le biosorbent	67
Figure 27 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction du paracétamol par le biosorbant.....	69
Figure 28 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du paracétamol par les billes d'alginate-caséine	70
Figure 29: Rendement d'extraction en fonction de la température	72
Figure 30: L'évolution du $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour paracétamol.....	73
Figure 31 : Diagramme 2D du complexe caséine/paracétamol et les résidus d'interactions. ..	75
Figure 32: Diagramme 3D de l'interaction entre le paracétamol et le site actif de la caséine. 76	

Liste des tableaux

Tableau 1: La différence entre l'adsorption physique et chimique	6
Tableaux 2 : Type d'isothermes en fonction du paramètre RL	10
Tableau 3: Type d'adsorption selon les valeurs de n et 1/n	11
Tableau 4: Les propriété de la biosorption	16
Tableau 5: les biosorbant et leurs groupment fonctionelle	18
Tableau 6: Elimination des PCA par certain biosorbants sélectionnés dans la littérature (2020-2025) et leurs capacité d'asorption.....	19
Tableau 7: Les propriétés physico-chimiques du paracétamol	27
Tableau 8: Comparaison des propriétés physicochimiques des caséine $\alpha S1$, $\alpha S2$, β et κ	38
Tableau 9: Propriétés physique et chimiques du paracétamol.	45
Tableau 10 : Liste des réactifs et produits chimique utilisés.....	45
Tableau 11: Les données cinétique de l'adsorption du PARA	65
Tableau 12 : Les paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich.	70
Tableau13 : Les paramètres thermodynamique (ΔH , ΔS et ΔG).....	74

Table des matières

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre 01 : L'adsorption

I. L'adsorption :	4
1. Introduction.....	4
2. Type d'adsorption	5
3. Classification des systèmes d'adsorption	6
4. Modélisation de la Cinétique d'Adsorption.....	7
5. Isothermes d'Adsorption	9
6. Thermodynamique de l'adsorption.....	11
II. De l'adsorption à la biosorption : une alternative écologique	12
1. Aperçu historique sur la biosorption :.....	13
2. Généralités	13
3. Définition	14
4. Facteurs influençant le processus de biosorption.....	14
5. Les Biosorbants.....	16
Les perspectives :	Erreur ! Signet non défini.

Chapitre 02 : La pollution de l'eau par les résidus pharmaceutiques

1. La pollution de l'eau	21
1.1 Définition.....	21
1.2 Les sources de la pollution des eaux	21
2. Les substances pharmaceutiques	22
2.1 Généralités sur les substances pharmaceutiques	22
2.2 Les substances pharmaceutiques comme polluants :.....	23
3. Sources des polluants pharmaceutiques dans l'eau :.....	24
3.1 Phase de production :	24
3.2 Consommation humaine et vétérinaire:	24
3.3 Mauvaise gestion des déchets:	24
4. Le paracétamol	25

4.1 Généralité	25
4.2 Nomenclature et terminologie	25
4.3 Structure chimique et propriétés physico-chimiques.....	26
4.4 Occurrence du paracétamol dans les eaux usées :	27
5. Toxicité du paracétamol :	27
5.1 Contexte et facteurs de toxicité :	27
5.2 Facteurs influençant la toxicité du paracétamol	28
5.3. Hépatotoxicité	29

Chapitre 03 : Les protéines

1. Généralité sur les protéines	32
1.1. Définition.....	32
1.2. les Rôles des protéines	32
2. Structure des protéines :	33
2.1. Structure primaire :	33
2.2 Structure secondaire :	33
2.3. Structure tertiaire :	33
2.4. Structure quaternaire :	33
3. Les sources de protéines :	34
4. Propriétés des protéines :	34
4.1. Qualité nutritionnelle.....	34
4.2 Les propriétés fonctionnelles.....	34
4.3. Les propriétés physico-chimiques:	35
5. Les Protéines comme adsorbants :	35
5.1. Propriétés tensioactives et thermodynamique	35
5.2. Altérations conformationnelles et irréversibilité	35

Partie II : Matériels et méthodes

1. Introduction	Erreur ! Signet non défini.
2. Les appareils utilisés :	44
3. Produits utilisés :	44
4. Élaboration des billes composites Alginate/Caséine :	45
5. Préparation des solutions :	46
5.1 Préparation de la solution stock (100 ppm) :	46

5.2 Préparation de la solution de travail (20 ppm) :	47
5.3 Préparation de la solution de NaOH (1 N) :	47
5.4 Préparation de solution de de HCl(1N) :	47
5.5 Préparation une solution HNO ₃ :	47
6. Analyse spectrophotométrique uv – visible et établissement de la gamme d'étalonnage.	48
7. Dosage de paracétamol par spectrophotométrie ultraviolet-visible :	48
8. Caractérisation du biosorbant par le point charge nulle (pHpzc):	48
9. Etude paramétrique	49
9.1 Effet de pH :	49
9.2 Effet de temps.....	49
9.3 Effet de concentration	50
9.4 Effet d'agitation.....	50
9.5 Effet de température	50
9.5 Effet de la force ionique :	50
10. Docking moléculaire	51

Partie III : Résultat et discussion

1 . Introduction	Erreur ! Signet non défini.
2. Caractérisation de l'adsorbant	53
2.1. La courbe d'étalonnage	53
2. Le point de charge nulle (pHPCN).....	54
3. Etude de l'adsorption du paracétamol	54
3.1 Effet de pH	54
3.2 Effet de la vitesse d'agitation	57
4.3 Effet de temps de contact et étude des modèles cinétiques.....	58
5. Modèles cinétique	60
5.1 Modèle de pseudo premier ordre :	60
5.2 Modèle de pseudo second ordre :	60
5.3 Modèle intra- particulaire :	61
5.4 Modèle d'Elovich	63
6. Effet de la concentration initiale	65
7. Isothermes d'adsorption	67
7.1 Isotherme de Freundlich.....	67
7.2 Isotherme de Langmuir	68

8. Effet de la force ionique	70
9. Effet de la force ionique	70
10. Effet de température et paramètres thermodynamiques	72
11. Étude du Docking Moléculaire : Mécanismes d'interaction Caséine-Paracétamol.....	75
Références	Erreur ! Signet non défini.

Introduction

L'eau représente un pilier fondamental de la biosphère, indispensable tant à la préservation de la vie qu'à la régulation des mécanismes biologiques globaux (**Jagaba et al., 2024**). Pourtant, cette ressource vitale subit aujourd'hui une pression anthropique sans précédent. Le développement intensif des secteurs industriels, agricoles et urbains a engendré une dégradation continue des masses d'eau superficielles et souterraines, compromettant gravement la sécurité sanitaire et l'intégrité des écosystèmes aquatiques (**Kiliç, 2021**). Cette pollution multidimensionnelle provient de sources variées : ruissellements urbains, intrants chimiques agricoles (pesticides, engrais), rejets industriels complexes et retombées atmosphériques de métaux lourds et d'hydrocarbures (**Chaudhry et al., 2017**).

Dans ce paysage de contaminations, les résidus pharmaceutiques s'imposent désormais comme une problématique environnementale majeure. Ces "contaminants émergents" se distinguent par leur persistance, leur faible biodégradabilité et leur capacité à induire des effets délétères sur les organismes vivants, même à de faibles concentrations. Le paracétamol, en raison de sa consommation massive à l'échelle mondiale et de son élimination incomplète par les stations de traitement conventionnelles, constitue un modèle d'étude particulièrement pertinent pour évaluer la dynamique de ces polluants dans les systèmes hydriques (**Yisau et al., 2024 ; Agaral., 2022**).

Face à l'inefficacité des méthodes classiques, l'adsorption s'est imposée comme une alternative technico-économique de premier plan. Ce procédé, reposant sur le transfert de masse d'un soluté vers la surface ou les pores d'un solide, se distingue par sa simplicité de mise en œuvre et sa haute performance pour le retrait de substances organiques et inorganiques (**Serna-Galvis et al., 2024**). L'intérêt croissant pour cette technique réside également dans sa flexibilité, permettant l'usage de biosorbants naturels ou de résidus organiques en substitution aux matériaux de synthèse coûteux. C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail, visant à optimiser l'adsorption du paracétamol par un matériau hybride élaboré à partir de biopolymères.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité d'un biosorbant dans l'élimination du paracétamol présent dans les milieux aquatiques, tout en analysant les paramètres influençant le processus d'adsorption.

La présente étude est articulée autour de trois parties interdépendantes :

La première partie expose les fondements théoriques de l'adsorption. Il détaille les mécanismes de transfert aux interfaces, les modèles cinétiques et les isothermes d'équilibre

indispensables à l'interprétation des interactions adsorbat-adsorbant. Une analyse approfondie des propriétés physico-chimiques du paracétamol et de la caséine y est également présentée.

La deuxième partie décrit le protocole expérimental et les matériaux mis en œuvre. Il précise notamment la méthodologie d'élaboration des billes d'alginate et du composite, ainsi que les techniques analytiques utilisées, telles que la spectrophotométrie UV-Visible, pour assurer la précision et la reproductibilité des mesures de concentration.

La troisième partie est dédiée à l'exposition et à la discussion critique des résultats. Nous y évaluons l'influence de variables clés (temps de contact, pH, concentration initiale, dose d'adsorbant, température, agitation et force ionique) sur l'efficacité du procédé. Enfin, une modélisation mathématique et thermodynamique ainsi qu'un docking moléculaire sont réalisés pour élucider les mécanismes réactionnels et valider les performances du matériau développé.

Chapitre 01

I. L'adsorption :

1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel des forces d'attraction favorisent l'accumulation d'un soluté (l'adsorbé) à la surface d'un solide (l'adsorbant). Ce processus se poursuit jusqu'à ce qu'un équilibre de concentration soit atteint entre les phases, marquant l'arrêt de l'adsorption nette. Plus précisément, l'adsorption se traduit par la formation d'une couche moléculaire à l'interface, résultant souvent de l'action des forces de Van der Waals, entraînant une concentration de l'adsorbé supérieure à celle observée au sein de la solution. **Makulec *et al.*, (2026).**

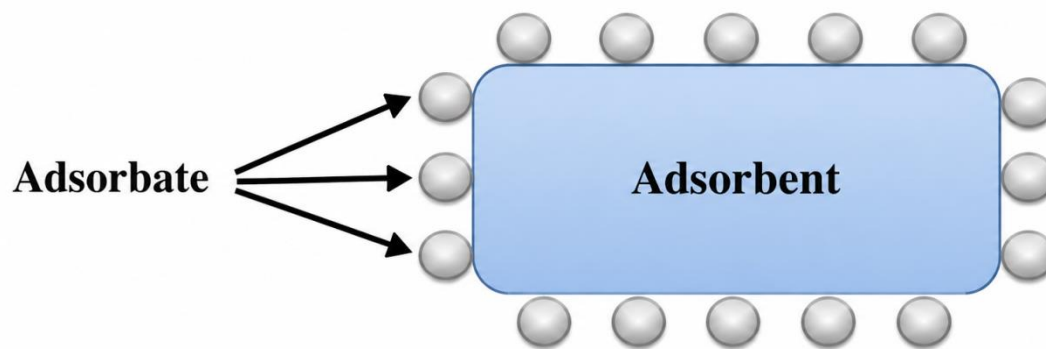


Figure 1 : Le processus d'adsorption. Al-Muttair *et al.* ,(2022)

Les adsorbants sont généralement caractérisés par une structure poreuse offrant une surface spécifique élevée le transfert du soluté vers l'adsorbant s'opère en quatre étapes distinctes :

- La diffusion externe : transport des molécules de la phase liquide vers l'interface
 - La diffusion intra-particulaire
 - La migration des molécules à l'intérieur des pores
 - La diffusion de surface déplacement des molécules le long de la phase superficielle
- (Musah *et al.*, 2021).**

2. Type d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface classé en deux catégories principales selon la nature des interactions mises en jeu : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

2.1. L'Adsorption physique (Physisorption):

La physisorption repose sur des interactions intermoléculaires faibles, telles que les forces de Van der Waals ou les interactions électrostatiques, sans modification chimique des espèces présentes.

- ✓ Énergie : Faible énergie d'adsorption (entre 10 et 40 KJ.mol^{-1}).
- ✓ Réversibilité et structure : Le processus est réversible (favorable à la désorption) et présente une faible spécificité. Il peut conduire à la formation de multicouches.
- ✓ Applications : Utilisée pour le stockage de l'hydrogène, la préparation de catalyseurs et la caractérisation de la surface spécifique des solides.

2.2. L'adsorption chimique (Chimisorption):

La chimisorption implique un transfert ou un partage d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant, conduisant à la formation de liaisons chimiques fortes.

- ✓ Énergie : L'énergie d'adsorption est élevée. On distingue la chimisorption activée (nécessitant une haute température) et non activée (énergie d'activation plus faible).
- ✓ Spécificité et structure : Ce processus est hautement spécifique et strictement limité à une monocouche.
- ✓ Irréversibilité : Le phénomène est irréversible, et les molécules désorbées peuvent subir des modifications chimiques (**Al-Muttair et al., 2022**).

Afin de mieux illustrer les différences entre ces deux mécanismes, le tableau 1 présente une comparaison de leurs principales caractéristiques complétée par la figure 2 qui schématise le principe.

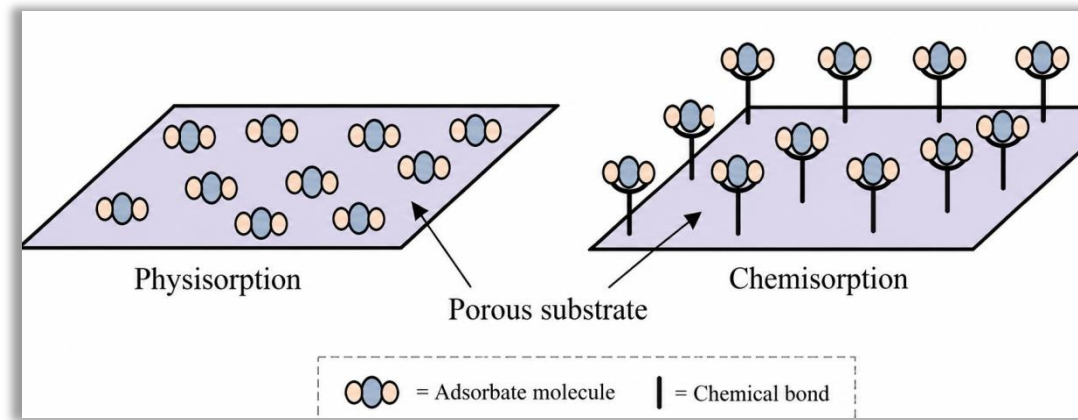


Figure 2 :La différence entre la physisorption et la chimisorption (**Gunawardene et al., 2022**).

Tableau 1: La différence entre l'adsorption physique et chimique (**Alaqarbeh, 2022**).

Critères	Adsorption chimique	Adsorption physique
Spécificité	Très spécifique.	Non spécifique.
Nature d'adsorption	Dépend de la nature de l'adsorbant.	Dépend de la nature de l'adsorbant
Réversibilité	Principalement irréversible.	Processus réversible.
Enthalpie	Nécessite une énergie d'activation élevée.	Ne nécessite pas une énergie d'activation élevée.
Couche d'adsorption de la région inter-faciale(saturation)	Monocouche.	Multicouches.
Liaison	Une liaison ionique forte ou une liaison covalente se forme entre le substrat et l'adsorbant, entraînant un changement de composition chimique. Cette attraction a une portée plus courte que l'attraction physique.	Forces de Van der Waals, forces de London et attraction dipôle-dipôle. Cette attraction a une portée plus longue que l'attraction chimique, et il n'y a pas de changement de composition chimique pour le substrat.

3. Classification des systèmes d'adsorption

La configuration de la couche interfaciale varie selon l'état physique de l'adsorbant :

- Interfaces fluides (Liquide-Gaz / Liquide-Liquide) : Lorsque l'adsorbant est en phase liquide, l'interface se structure sous forme de films, de micelles ou d'émulsions.
- Interfaces solides (Solide-Liquide / Solide-Gaz) : Pour ces systèmes, l'adsorption est décrite par l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre la phase volumique (bulk) et la surface du solide (**Alaqarbeh, 2022**).

Afin de mieux illustrer les processus d'adsorption, la figure 3 présente une Représentation schématique des différentes étapes impliquées.

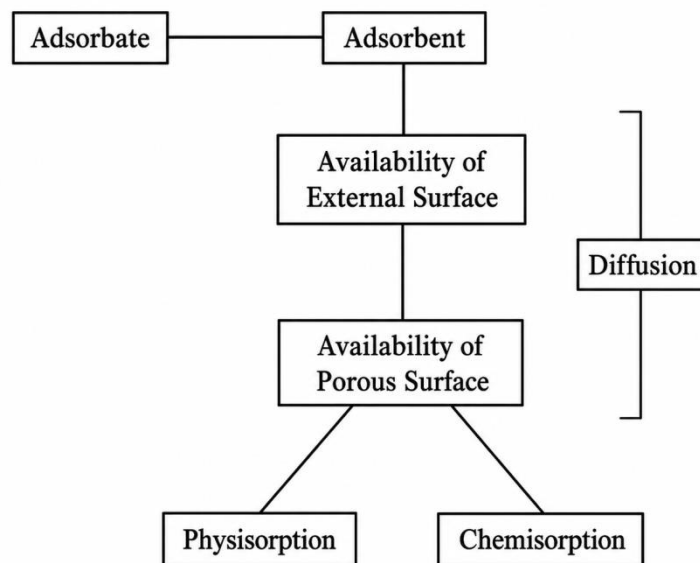


Figure 3 :Représentation schématique des processus et des techniques d'adsorption (**Maftouh et al.,2023**).

4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption constitue une source d'informations essentielle pour la conception et le dimensionnement des systèmes d'adsorption ainsi que pour leur mise à l'échelle industrielle . **Revellame et al .,(2020)**

4.1. Modèle de Pseudo-Premier Ordre

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites vacants. L'équation intégrée sous forme linéaire est la suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t(1)$$

k_1 : la constante de vitesse (**min⁻¹**)

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

4.2. Modèle de Pseudo-Second Ordre :

Le modèle de pseudo-deuxième ordre est souvent employé pour caractériser la cinétique d'adsorption dans les systèmes liquides. Ces modèles indiquent généralement qu'un mécanisme de chimisorption pourrait être impliqué, même si les preuves expérimentales directes demeurent insuffisantes. Cette supposition est principalement étayée par les énergies d'activation assez élevées constatées dans plusieurs systèmes d'adsorption (**Vashishtha, 2026**).

Si le processus est limité par la chimisorption, il suit généralement une cinétique de pseudo-second ordre, dont la forme linéaire est :

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

q_e : représente la capacité maximale de biosorption à l'équilibre (mg/g)

q_t : désigne la quantité de colorant adsorbée à un instant t donné (mg/g).

t : exprime le temps de contact (min).

k₂ : correspond à la constante de vitesse du modèle de pseudo-second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹) (**Ladjal et al., 2024**) .

4.3 Le modèle de diffusion intra-particulaire :

Le modèle de diffusion intra-particulaire repose sur la résolution de la seconde loi de Fick, fréquemment employée dans une version simplifiée adaptée aux temps courts. La revue de Siepman et Siepman . présente en détail les solutions analytiques exactes et approximatives correspondant à diverses conditions géométriques et temporelles. Dans la recherche sur l'adsorption, on considère habituellement les particules adsorbantes comme sphériques, ce qui donne une formule applicable aux temps de départ ($q/q_e < 0,4$). Néanmoins, certaines recherches signalent des ajustements linéaires multiples, interprétés comme une représentation de différentes phases du transfert de masse de l'adsorbat de la solution vers les sites actifs, en plus de la fiabilité des données existantes (**Obradovic' et al ., 2020**).

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \dots \dots (3)$$

k_{id} : constante de diffusion intraparticulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2})

t^{1/2} : racine carrée du temps (min^{1/2})

c : canstante liée à l'effet de la couche limite lors l'adsorption (mg/g)

4.4 Le Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich repose sur une perspective cinétique, présumant que l'accroissement exponentiel des sites d'adsorption tout au long du processus d'adsorption indique une adsorption à plusieurs couches . L'équation suivante représente sous la forme linéaire (Benmansour., 2022).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t) \dots\dots\dots(4)$$

α : vitesse initiale d'adsorption (mg.g⁻¹.min⁻¹)

β : constante liée a l'énergie d'activation de l'adsorption (g/mg)

5. Isothermes d'Adsorption

C'est un outil d'analyse et d'interprétation des mécanismes d'adsorption comme illustré dans la figure 4 .Il est souvent le modèle d'isotherme, qui en est un élément essentiel. Ce dernier sert en particulier à décrire les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat dans des conditions expérimentales réelles. Dans les systèmes solide-liquide, les courbes isothermes de Freundlich et de Langmuir sont parmi les modèles les plus fréquemment employés (Ahmed *et al.* , 2022).

5.1 Modèle de Langmuir :

Ce modèle définit l'adsorption comme un processus de formation une mono couche sur la surface d'un adsorbant uniforme. On suppose une uniformité énergétique des lieux et aucun effet notable entre les espèces adsorbées n'est considéré (Wang *et al.*, 2023).

Elle est exprimée par l'équation suivant :

$$Q_e = Q_{max} \cdot \frac{K_L C}{1 + K_L C} \dots\dots\dots(5)$$

Q_m ; capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹)

K_L : canstante de langmuir (L.mg⁻¹)

q_e : quantttité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹)

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg.L⁻¹)

Le tableau 2 présente les différents types d'isothermes en fonction duparamètre RL.

Tableau 2 : Type d'isothermes en fonction du paramètre RL

RL	Type d'adsorption
RL =1	adsorption linéaire
RL > 1	adsorption défavorable
0 < RL < 1	adsorption favorable
RL = 0	adsorption irréversible

5.2 Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich, représenté sous forme d'isotherme d'adsorption, ne se limite à la description d'une adsorption en monocouche, mais est également apte à dépeindre des mécanismes d'adsorption en multicouches. Ce modèle démontre la variabilité de la surface et la distribution exponentielle des sites actifs ainsi que de leurs énergies d'adsorption (**Danat *et al.*, 2026**).

Elle est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C^{1/n} \dots\dots\dots(6)$$

K_f: canstante de freundlich

1/n : intensité d'adsorption

La représentation sous la forme linéaire est la suivante :

$$\text{Log } q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots(7)$$

L'exposant sert à mesurer la capacité d'adsorption et à déterminer la préférence du système adsorbat/adsorbant.

L'interprétation des paramètres n et 1/n est présentée dans le tableau 3.

Tableau 3: type d’adsorption selon les valeurs de n et 1/n (Mabuza *et al* ., 2022).

N	type d’adsorption
$1 < n < 10$	Adsorption favorable
$0 < \frac{1}{n} < 1$	Adsorption favorable
$\frac{1}{n} < 1$	Chimisorption
$\frac{1}{n} > 1$	Adsorption cooperative

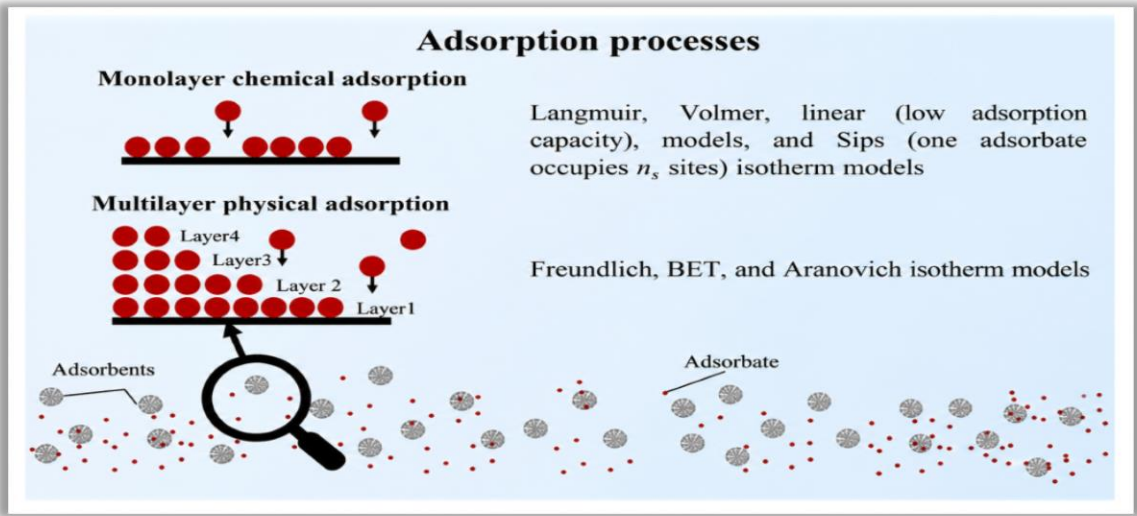


Figure 4: le processus d’adsorption selon par les model isothermes d’adsorption (Wang & Guo., 2023).

6. Thermodynamique de l'adsorption

La thermodynamiques est étude essentiels pour l'analyse des équilibres chimiques est la thermodynamique, elle permettant de déterminer les conditions optimales de pression et de température qui favorisent l'avancement d'une réaction chimique spécifique et la création de ses produits (A dewumi *et al* ., 2025).

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

K_d : représente la constante d'équilibre thermodynamique (sans unité).

ΔH°: désigne la variation d'enthalpie standard (kJ.mol⁻¹).

ΔS°: correspond à la variation d'entropie standard (J.mol⁻¹ K⁻¹).

R : est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

T : exprime la température absolue (K) (**Ladjal et al 2024**).

L'évaluation du comportement thermodynamique du processus d'adsorption est effectuée en se servant de paramètres tels que l'énergie libre de Gibbs d'adsorption, le changement standard d'enthalpie, le changement d'entropie et la constante d'équilibre d'adsorption.

De plus, le caractère spontané du phénomène et le type d'adsorption (physisorption ou chimisorption) sont établis à partir du paramètre. Une valeur négative de ΔG, surtout à haute température, suggère que le processus d'adsorption est spontané et thermodynamiquement favorable, alors qu'une valeur positive indique une adsorption non spontanée et défavorable (**Baari ., 2025**).

II. De l'adsorption à la biosorption : une alternative écologique

Le phénomène d'adsorption se définit par l'accumulation et la rétention d'un soluté (l'adsorbat, tel que les ions métalliques) à la surface d'un matériau solide (l'adsorbant). Selon les conditions opératoires et la nature des interactions mises en jeu, ce processus peut être réversible. Cette réversibilité permet la régénération du support via la technique de désorption (un mécanisme inverse au cours duquel les entités séquestrées sont libérées de la surface) offrant ainsi la possibilité de réutiliser l'adsorbant sur plusieurs cycles.

Lorsque ce principe de transfert aux interfaces est appliqué à des systèmes d'origine biologique, on emploie le terme de biosorption. Cette variante technologique répond à un double impératif : l'élimination efficace des polluants et la récupération potentielle des métaux précieux ou toxiques. La biosorption se distingue par sa viabilité technico-économique, favorisée par le faible coût des précurseurs biologiques et leur biodégradabilité. À cet égard, diverses biomasses telles que les bactéries, les champignons et les algues ont fait l'objet de nombreuses études pour l'épuration des effluents industriels contaminés.

Dans le cas spécifique de la biosorption sur biomasse morte (ou inactive), le mécanisme repose sur un processus physico-chimique purement passif, totalement indépendant du métabolisme cellulaire. Contrairement à la bioaccumulation (propre aux organismes vivants), la séquestration des polluants s'opère exclusivement par des interactions de surface. Ces dernières incluent principalement l'échange ionique, la complexation chimique avec les groupements fonctionnels de la paroi, ou encore les interactions physiques de type forces de Van der Waals (**Raji et al., 2023**).

Bien que les modèles mathématiques précédemment décrits s'appliquent à tout système d'adsorption solide-liquide, leur mise en œuvre sur des substrats d'origine naturelle définit un domaine spécifique qui est la biosorption. Ce processus, qui exploite les propriétés intrinsèques de la biomasse, offre des mécanismes de rétention plus complexes que ceux des adsorbants synthétiques classiques.

1. Aperçu historique sur la biosorption :

L'étude des processus de biosorption a véritablement émergé au milieu du XXe siècle. Depuis ces travaux pionniers, la recherche s'est intensifiée pour concevoir des biomatériaux à la fois efficaces et économiquement viables, principalement destinés au traitement des effluents industriels. L'utilisation de diverses biomasses comme agents de sorption a démontré une capacité remarquable à éliminer sélectivement des contaminants toxiques en milieu aqueux, même à des concentrations traces et sous des conditions opératoires variées. Cette polyvalence a suscité un intérêt croissant dans de multiples disciplines scientifiques. Des progrès majeurs ont été accomplis dans la compréhension des mécanismes d'interaction, notamment grâce au développement de méthodes de quantification rigoureuses basées sur les équilibres thermodynamiques et les modèles cinétiques, permettant d'identifier les facteurs clés régissant la performance du procédé (**Ordóñez et al., 2023**).

2. Généralités

Le constituant fondamental de tout procédé de biosorption est la biomasse. Ce terme générique englobe aussi bien des cellules vivantes intactes que des substrats d'origine biologique ayant subi divers degrés de transformation (résidus agro-industriels, charbons actifs biologiques, etc (**Torres, 2020**)).

La biosorption se définit comme un processus physico-chimique d'origine biologique, au cours duquel une matrice d'origine naturelle, qu'il s'agisse de biomasse végétale ou de

microorganismes, est employée pour fixer ou séquestrer une espèce chimique cible, telle que des ions métalliques ou des colorant (**Redha, 2020**). Ce phénomène repose sur l'interaction entre deux phases distinctes : La phase solide (le biosorbant) : constituée de structures biologiques (plantes, bactéries, champignons, etc.). La phase liquide (le sorbat) : généralement une solution aqueuse contenant les solutés ou les polluants métalliques à éliminer (**Torres, 2020**).

3. Définition

La biosorption, définie comme l'élimination de solutés via des matrices biologiques, s'impose comme une alternative écologique, économique et performante pour l'épuration des eaux usées. Ce procédé physico-chimique exploite une grande diversité de biosorbants, tels que les bactéries, les champignons, les algues ou les résidus agro-industriels, pour capturer des sorbats variés incluant les ions métalliques, les colorants et les résidus pharmaceutiques. On distingue classiquement la biosorption active (bioaccumulation), impliquant des cellules vivantes et des processus métaboliques, et la biosorption passive, qui repose sur l'utilisation de biomasse morte. Cette dernière configuration est particulièrement privilégiée dans le cadre industriel en raison de ses nombreux atouts : un coût opérationnel réduit par l'absence de besoins nutritionnels, une cinétique de sorption-désorption rapide, une stabilité accrue face aux variations de pH, et l'absence d'augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO), facilitant ainsi une régénération efficace et une mise en œuvre simplifiée des équipements (**Velkova et al , 2025**).

4. Facteurs influençant le processus de biosorption

L'efficacité de la biosorption dépend d'une interaction complexe entre les propriétés physico-chimiques de la solution, la nature du biosorbant et les caractéristiques de l'adsorbat.

4.1. Le pH de la solution :

Le pH de la solution constitue un paramètre critique qui régit simultanément la spéciation chimique du contaminant et la charge de surface du matériau. En milieu alcalin, la formation d'hydroxydes métalliques insolubles modifie la spéciation des ions et restreint leur biosorption. L'optimisation de ce paramètre repose sur la connaissance de la constante de dissociation (pKa) des groupements fonctionnels et du point de charge nulle (pHPZC) du biosorbant.

4.2 Influence de la dose du biosorbant et de la surface active :

La disponibilité et la morphologie de la surface spécifique du biosorbant jouent un rôle déterminant dans l'efficacité globale du processus de décontamination. Bien que les matrices biologiques naturelles présentent souvent l'inconvénient d'une faible surface spécifique, l'application de modifications chimiques, telles que des traitements par des acides forts, permet d'optimiser leurs propriétés structurales en générant de la porosité additionnelle capable d'accueillir une plus grande quantité de solutés (**Georgin, J et al., 2024**).

4.3. Concentration initiale du polluant (Biosorbate) :

La concentration initiale constitue une force motrice thermodynamique majeure. Tant que les sites de liaison ne sont pas saturés, une concentration plus élevée peut augmenter la quantité adsorbée par unité de poids, bien que le pourcentage d'élimination global puisse diminuer. Les isothermes de biosorption sont utilisées pour modéliser cette relation à température constante.

4.4. Temps de Contact :

La cinétique de biosorption est généralement caractérisée par deux phases :

Phase rapide : Une adsorption superficielle immédiate grâce à la grande disponibilité des sites externes.

Phase lente : Une diffusion progressive vers l'intérieur des pores du biosorbant. La majeure partie de l'élimination se produit souvent en moins d'une heure.

4.5. La température

La plupart des processus de biosorption sont endothermiques (l'efficacité augmente avec la température). Toutefois, entre 20°C et 35°C, l'effet reste souvent mineur, faisant de la température ambiante une condition optimale.

4.6. L'agitation

Une vitesse d'agitation adéquate réduit la résistance au transfert de masse en surface. Cependant, une agitation excessive peut altérer la structure physique du biosorbant (**Luka Y et al., 2024**).

Les principales propriétés de la biosorption sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4: Les propriétés de la biosorption (Ordóñez et al., 2023).

Propriétés	Spécification
Coût	Faible. La plupart des sorbants sont fabriqués à partir de déchets ou de matériaux renouvelables.
Stockage	Facile. Les matériaux séchés peuvent être stabilisés pendant des années.
Sélectivité	Moyenne. La sélectivité peut être améliorée chimiquement en modifiant la surface du biosorbant.
Récupération et réutilisation du sorbant	Élevée. Les biosorbants sont fréquemment réutilisés pendant de nombreux cycles.

5. Les Biosorbants

5.1 Caractéristiques et origines

Les biosorbants sont des matrices biologiques capables de séquestrer passivement les polluants en solution. Ils se distinguent par leur caractère renouvelable, biodégradable et leur faible coût économique. Ces matériaux proviennent de diverses sources :

Déchets agricoles et industriels, biomasse microbienne algues, bactéries, micro-organismes vivants ou inactivés (Adewuyi, 2020).

5.2 Propriétés chimiques

La performance de ces biomatériaux réside dans leur richesse en groupements fonctionnels. Ces derniers favorisent des interactions hydrophobes et électrostatiques essentielles à la capture des polluants. Il est à noter que la réactivité de ces groupements est

fortement influencée par le pH de la solution, qui module la charge de surface du biosorbant (Adewuyi, 2020).

5.3 Les type de biosorbant :

Selon leur provenance, leur composition et les altérations effectuées sur leur structure pour améliorer leurs capacités d'adsorption, les biosorbants peuvent être classés en deux grandes catégories : les biosorbants naturels et les biosorbants modifiés ou synthétiques .

5.3.1 Les biosorbants naturels

Ils sont issus de ressources biologiques renouvelables et nécessitent peu ou pas de traitement chimique avant leur utilisation. Leur capacité d'adsorption est principalement liée à la présence de groupes fonctionnels actifs tels que hydroxyle (OH), amine (NH₂), carboxyle (COOH) et phénoliques, capables de fixer différents polluants présents dans l'eau . Cette catégorie comprend plusieurs types de biomasses, notamment les plantes, les algues, les bactéries, les champignons et les levures. Les biopolymères naturels comme, la chitine , et le chitosane présentent également un intérêt important dans l'élimination des contaminants . Les résidus agricoles constituent aussi une source abondante et peu coûteuse de biosorbants. Parmi eux figurent les graines, les pelures, les racines et la bagasse, largement étudiés pour le traitement des eaux contaminées.

5.3.2 Les biosorbants modifiés ou synthétiques

Ils sont obtenus après des traitements chimiques ou physiques appliqués aux matériaux naturels afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes. Ces modifications permettent d'augmenter la surface active, le nombre de sites de fixation et la sélectivité du matériau envers certains contaminants. Parmi les exemples les plus courants figurent la sciure de bois traitée à l'acide ainsi que les coques d'arachide modifiées chimiquement. Ces matériaux améliorés présentent généralement une meilleure efficacité d'adsorption que les biosorbants naturels non traités (Molbatsi et al 2025).

Les principaux biosorbants et leurs groupements fonctionnels sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5: les biosorbant et leurs groupment fonctionelle

Biosorbant	Les groupment fonctionelle	Référence
Cellulose	Hydroxyle (OH)	Ali redha(2020)
L'hémicellulose	Groupement phénolique Hydroxyl(OH)	
Liginine	Hydroxyl(OH), carboxyle (COOH)	
Biochar	Groupement carbonyle (coo-), Noyaux aromatique	Li et (2019)
Copeaux de bois	Surface charger négativement	

Le tableau 6 résume les principaux biosorbants étudiés dans la littérature (2020-2025) , les contaminants pharmaceutiques ciblés ainsi que leurs capacités d'adsorption .

Tableau 6: Elimination des PCA par certain biosorbants sélectionnés dans la littérature (2020-2025) et leurs capacité d'asorption

Biosorbant	Déchetspharmaceutiques	Capacité d'adsorption (mg .g ⁻¹)	Références
Caroube modifiée chimiquement	Paracétamol	1,65	Chemingui et al (2025)
coques de noyaux de mangue(modifier)	Paracétamol	9,82	OURO-AGORO et al (2025)
Biochar (TBC)	Paracétamol	16,93	Amaku et al .,(2025)
Champignon shiitake	Acétominophène	34,20	Menk et al .,(2019)
Fibre de palmier à huile	Acétoménophène	–	Grisales cifuentes et al .,(2021)
Astragueba monghelia	Diclofénac sodique	46,83	Mirzaee et al (2021)
Rouses de voiture husko	Ibuprofène	39,68	Bello et al .,(2021)
Morceaux de noix de kola	Itaprolène	39,68	Bello et al .,(2021)
Ruban orange	Huprophène	49,3	Bello et al., (2021)
Reste bagasse	Diclofénac	5,40	Correa-Navarro et al., (2020)

Chapitre 02

1. La pollution de l'eau

1.1 Définition

La pollution de l'eau par des micropolluants organiques, notamment les résidus pharmaceutiques et les produits phytosanitaires, représente une problématique environnementale majeure comme illustré dans la figure 5 . Cette dégradation est exacerbée par l'expansion démographique et l'intensification des activités économiques, qui accentuent la pression sur les ressources hydriques (*Aziz et al.,2025*).



Figure 5 : Pollution d'eau (Alaqarbeh et al., 2022)

1.2 Les sources de la pollution des eaux

La contamination des ressources en eau provient de différentes voies de pollution. Parmi ces sources majeures, on distingue :

1.2.1 Les résidus industrielles :

L'implantation de nombreuses unités industrielles, à l'instar des complexes sidérurgiques et des usines papetières, le long des cours d'eau est dictée par leurs besoins massifs en eau de processus. Par conséquent, les effluents générés par ces activités, hautement chargés en agents chimiques anthropiques tels que les acides, les bases, les colorants et divers autres composés toxiques, sont directement rejetés dans les milieux récepteurs aquatiques, altérant ainsi gravement leur qualité physico-chimique (*Singh et Gupta, 2016*).

1.2.2 Les résidus agrochimiques

Dans les régions rurales, les polluants des milieux aquatiques proviennent principalement des engrais, des pesticides et des particules de sol érodées. Ces polluants, véhiculés par l'écoulement, favorisent l'enrichissement en nutriments des eaux, favorisant la multiplication des algues et des cyanobactéries, diminuant l'oxygène dissous et déstabilisant les écosystèmes aquatiques.

En raison de leur grande solubilité, les composés azotés ont la capacité de polluer les nappes phréatiques par le lessivage. De même, les pesticides et certains oligo-éléments, comme le sélénium (Se), ont la capacité de s'accumuler dans le sol et les bassins d'eau, où ils deviennent nocifs pour les êtres vivants (**Chaudhry et al ., 2017**).

Au-delà des contaminations industrielles et agrochimiques, l'industrie pharmaceutique s'impose désormais comme un vecteur majeur de la pollution des eaux.

1.2.3 Secteur Pharmaceutique :

Les unités de fabrication de médicaments représentent une source critique de contamination des masses d'eau par les résidus thérapeutiques. De plus, les étapes de transport et de stockage de ces produits génèrent une pollution indirecte et localisée, souvent causée par des déversements accidentels ou des pratiques de gestion inadéquates. Ce problème est accentué par l'inefficacité des procédés de traitement des effluents au niveau des sites de production. Par conséquent, des substances actives pharmaceutiques (généralement désignées par *API Active Pharmaceutical Ingredients*) sont rejetées à l'état brut ou partiellement dégradées dans le milieu récepteur. La persistance de ces molécules pose un risque écologique majeur pour les écosystèmes aquatiques et menace directement la sécurité des ressources en eau situées en aval (**Arumugam et al., 2026**).

2. Les substances pharmaceutiques

2.1 Généralités sur les substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques, ou principes actifs, se définissent comme des entités moléculaires d'origine naturelle, biosynthétique ou de synthèse, dotées de propriétés bioactives intrinsèques. Ces xénobiotiques sont structurellement modélisés pour interagir de manière sélective avec des cibles macromoléculaires spécifiques (récepteurs cellulaires, enzymes, canaux ioniques), modulant ainsi les processus biochimiques ou physiologiques au sein des organismes vivants. En raison de leur spécificité thérapeutique, ces molécules s'avèrent incontournables en médecine humaine et vétérinaire, intervenant de façon prophylactique, diagnostique ou curative face à un large spectre de pathologies.

D'un point de vue de la technologie galénique, une spécialité médicamenteuse est un système complexe qui associe rigoureusement deux entités fonctionnelles distinctes :

- Le Principe Actif (PA) : Il représente la fraction chimique et pharmacologiquement active de la formulation, responsable de l'effet thérapeutique ou de la réponse biologique recherchée.
- L'Excipient : Il regroupe une matrice de substances auxiliaires chimiquement et cliniquement inertes. Leur intégration est essentielle pour assurer la vectorisation, garantir la stabilité physico-chimique et microbiologique de la molécule active, et optimiser ses paramètres pharmacocinétiques, notamment sa biodisponibilité dans l'organisme récepteur (**Estrada-Almeida et al., 2024**).

2.2 Les substances pharmaceutiques comme polluants :

L'émergence des résidus pharmaceutiques au sein des écosystèmes constitue désormais une préoccupation écotoxicologique majeure à l'échelle globale. Cette catégorie de contaminants anthropiques, souvent qualifiée de « polluants émergents », se caractérise par une grande hétérogénéité de familles chimiques. Elle englobe non seulement des substances d'usage courant comme les composés perfluorés, les hormones de synthèse, les substances illicites et les produits de soin personnel, mais également une large gamme d'agents thérapeutiques. Parmi ces derniers, les antibiotiques, les désinfectants, les antiviraux, les agents antinéoplasiques (anticancéreux) et les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) sont particulièrement indexés. En raison de leur utilisation intensive en médecines humaine et vétérinaire, ces molécules anthropiques et leurs métabolites sont détectés à des fréquences croissantes dans les eaux de surface ainsi que dans les aquifères souterrains (**Estrada-Almeida et al., 2024**).

Les données de la littérature scientifique font état de l'identification de plus de quatre-vingts molécules pharmaceutiques distinctes au sein de divers compartiments hydrosphériques, incluant les effluents d'eaux usées municipales, les réseaux hydrographiques superficiels, les milieux marins et les eaux souterraines. Les principales voies d'introduction de ces xénobiotiques dans l'environnement aquatique résident dans les rejets anthropiques diffus et ponctuels, à savoir les effluents domestiques, les eaux usées hospitalières et les rejets issus des sites industriels de production pharmaceutique. Conséquence directe de leur consommation de masse et de leur forte prévalence sur le marché thérapeutique, les analgésiques et antipyrétiques représentent la classe pharmacologique la plus récurrente et la plus concentrée dans les matrices aquatiques, avec une occurrence marquée pour des molécules cibles telles que le paracétamol, l'acide acétylsalicylique (aspirine), l'ibuprofène et le diclofénac (**Tosin et Sarafadeen, 2026**).

3. Sources des polluants pharmaceutiques dans l'eau :

Les principales sources des polluants pharmaceutiques dans l'eau s'inscrivent dans le cycle de vie de ces composés, comme illustré dans la figure 6.

3.1 Phase de production :

Au-delà des contaminations industrielles et agrochimiques, l'industrie pharmaceutique s'impose désormais comme un vecteur majeur de la pollution des eaux. L'introduction de ces micropolluants commence dès leur fabrication. Les usines rejettent des effluents riches en principes actifs (API), en solvants et en intermédiaires chimiques. Ce phénomène est accentué par l'inefficacité des traitements industriels et le manque de réglementations strictes, entraînant la contamination directe des cours d'eau. De plus, les accidents lors du transport ou du stockage génèrent une pollution locale et menacent la sécurité des ressources en eau.

3.2 Consommation humaine et vétérinaire:

La phase d'utilisation demeure la voie d'entrée principale de ces polluants dans l'eau. Après administration, 50 à 90 % des principes actifs ne sont pas métabolisés et sont excrétés par les humains et les animaux. Ces résidus rejoignent les stations d'épuration (STEP), qui ne possèdent pas de technologies avancées pour éliminer ces molécules bioactives. En parallèle, l'élevage intensif contribue à cette pollution par le biais du ruissellement agricole des antibiotiques et des hormones.

3.3 Mauvaise gestion des déchets:

L'élimination inadéquate des médicaments périmés ou non utilisés (jetés dans les canalisations ou les poubelles) aggrave la situation. En l'absence de programmes de récupération, ces molécules se retrouvent dans les décharges publiques. Les lixiviats (eaux de percolation) transportent alors ces substances actives vers les nappes phréatiques. Conservant leur activité biologique, ces polluants induisent des effets écotoxiques graves sur les organismes aquatiques (**Arumugam et al., 2026**).

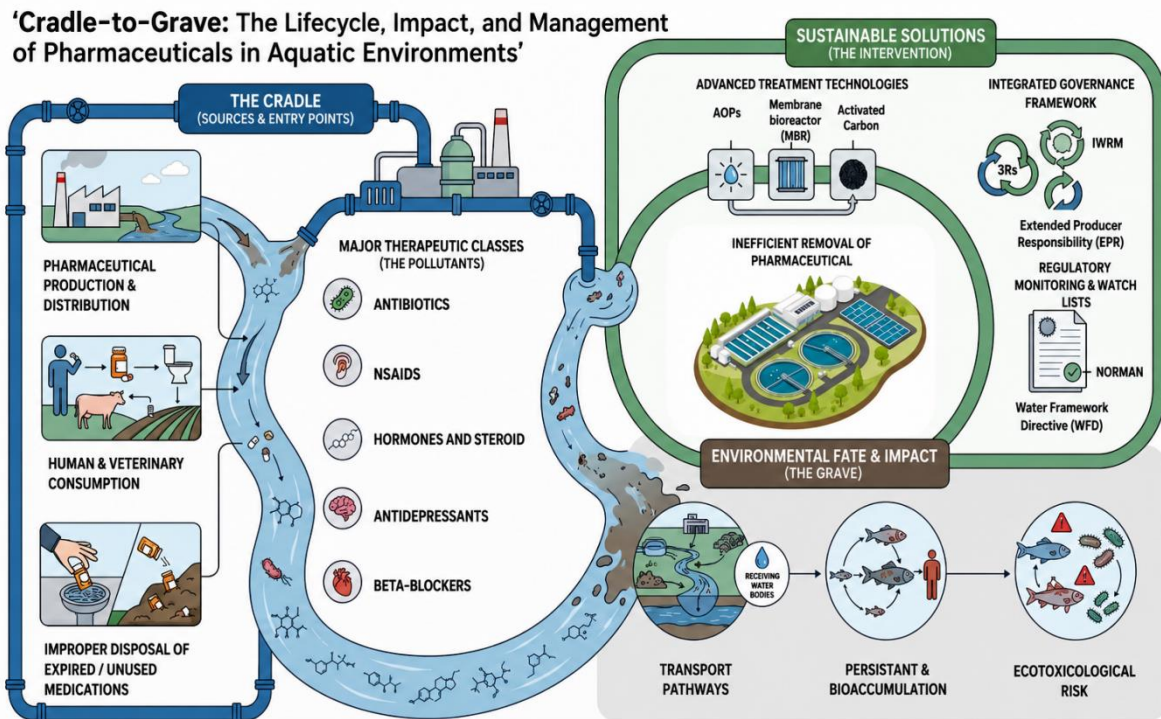


Figure 6 : Cycle de vie des produits pharmaceutique dans l'eau (Arumugam et al., 2026)

4. Le paracétamol

4.1 Généralité

Sur le plan historique, la première synthèse chimique du paracétamol a été réalisée par Morse en 1878. Bien que sa découverte soit ancienne, cette molécule s'est progressivement imposée à l'échelle mondiale comme le principe actif de référence pour ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. Bénéficiant d'un double statut réglementaire qui permet son accessibilité avec ou sans prescription médicale, il constitue aujourd'hui la base de nombreuses spécialités pharmaceutiques à travers le globe. En pratique clinique, son utilisation est particulièrement répandue en première intention pour la régulation des états fébriles, la prise en charge des céphalées, ainsi que le soulagement des douleurs d'intensité légère à modérée (Medjdoub et al., 2020). Il figure parmi les principes actifs les plus prescrits et consommés à l'échelle internationale.

4.2 Nomenclature et terminologie

Bien que la Dénomination Commune Internationale (DCI) recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) soit « Paracétamol », la désignation de cette molécule varie selon les instances réglementaires et les contextes géographiques :

Acétaminophène :Nomenclature officielle adoptée par l'USP (**United States Pharmacopeia*).

Synonymeschimiques (IUPAC) :

- N-(4-hydroxyphényl)éthanamide .
- N-acétyl-paraminophénol (abrégié en APAP)
- Acétamidophénolouacétyl-aminophénol
- Parahydroxy-acétanilide

4.3Structure chimique et propriétés physico-chimiques

Sur le plan structurel, la molécule de paracétamol repose sur un cycle aromatique. À ce noyau sont liés différents groupements fonctionnels, notamment des groupes azotés, phénoliques et acides, qui définissent ses propriétés physicochimiques (**Medjdoub et al., 2020**).la structure chimique du paracétamol , illustrée dans la figure 7, met en évidence la présence de groupements fonctionnels responsables de ses propriétés physicochimiques (tableau 7).

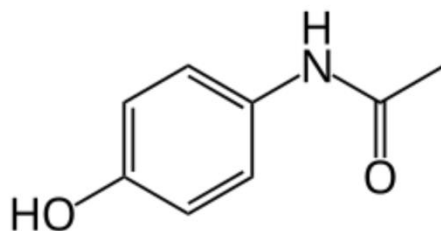


Figure 7 : Formule chimique du paracétamol.

Tableau 7: Les propriétés physico-chimiques du paracétamol (**Medjdoub et al., 2020**).

Formel brut	C 8H ₉ NO ₂
Masse molaire	151.2 g/mol
Point de maltage	168-172°C
Solubilité	Eau : assez soluble . alcool : facilement soluble.éther et chloroforme : très solubles
Masse volumique	1.293g/ml à 21°C
Constante de dissociation	pKa = 9.5
Hydrophobicité	Faible
Analyse élémentaire	C: 63,56%, H: 6%, N: 9,27%. O: 21,17%
Caractéristiques organoleptiques	Se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

4.4 Occurrence du paracétamol dans les eaux usées :

Le paracétamol est l'un des micropolluants pharmaceutiques les plus récurrents dans les réseaux d'assainissement mondiaux. En raison de sa consommation thérapeutique massive, sa distribution dans les écosystèmes aquatiques affiche une grande variabilité selon les régions et les sources de rejet.

Les études environnementales rapportent des niveaux de concentration hétérogènes à travers différentes zones géographiques :

Stations d'épuration (Données globales) : Les teneurs oscillent entre 1,75 et 43,22 µg/L dans les eaux brutes (influent), tandis qu'elles se situent entre 0,025 et 4,319 µg/L dans les effluents traités(**Yisau et al., 2024**).

5. Toxicité du paracétamol :

5.1 Contexte et facteurs de toxicité :

Le paracétamol est un médicament largement prescrit pour ses capacités à soulager la douleur et à abaisser la fièvre. On le considère sans danger aux doses prescrites et il est largement utilisé dans la pratique clinique et l'automédication.

Les cas de surdosage au paracétamol se produisent essentiellement dans deux situations. Le premier concerne les prises volontaires dans un contexte d'autolyse. Le deuxième concerne les surdoses involontaires, fréquemment encouragées par la prise conjointe de plusieurs médicaments contenant du paracétamol, ce qui accroît le danger de dépasser les doses conseillées.

L'épidémiologie indique que ces cas impliquent souvent des combinaisons de médicaments, notamment ceux qui contiennent des opioïdes, ainsi que des erreurs dues à une prise inappropriée des doses ou à une ignorance de la composition des médicaments. (Jaeschke et Ramachandran, 2024).

5.2 Facteurs influençant la toxicité du paracétamol

L'augmentation du risque d'hépatotoxicité dépend étroitement de variables capables d'altérer les voies métaboliques du paracétamol, soit en augmentant la production de métabolites réactifs, soit en diminuant les capacités de détoxification de l'organisme.

5.2.1. Surdosages massifs et saturation métabolique

L'ingestion de doses dites « massives » (supérieures à 30 g) sature les voies de métabolisation physiologiques. La voie de la sulfatation atteint son seuil de saturation à des concentrations relativement basses, suivie par celle de la glucuronidation lors d'ingestions massives. Ce basculement métabolique redirige une fraction critique du paracétamol vers la voie du cytochrome P450, entraînant une production massive de NAPQI. Dans ces contextes, le risque d'hépatotoxicité s'élève à 13-24 %, et des lésions peuvent survenir même si un traitement par N-acétylcystéine est instauré précocement (moins de 8 h après l'ingestion).

5.2.2. Prise en charge tardive :

Le délai entre l'ingestion et l'initiation du traitement est un facteur pronostique déterminant. Les symptômes initiaux (nausées, vomissements, douleurs abdominales) étant souvent retardés (jusqu'à 48 h), de nombreux patients consultent tardivement. L'efficacité de la N-acétylcystéine est maximale lorsqu'elle est administrée dans les 8 premières heures ; au-delà, le risque de développer une hépatotoxicité sévère augmente considérablement.

5.2.3. Induction enzymatique

L'activité accrue du cytochrome CYP2E1, induite par certaines substances ou médicaments (tels que la carbamazépine ou l'isoniazide), accélère la conversion du paracétamol en NAPQI. Cette induction enzymatique abaisse le seuil de tolérance à la molécule et aggrave le potentiel toxique des doses ingérées.

5.2.4. État des réserves en glutathion

La neutralisation du NAPQI étant strictement dépendante de la disponibilité du glutathion, tout état de carence constitue un risque majeur. Les individus souffrant de malnutrition, d'anorexie ou pratiquant un jeûne prolongé présentent des stocks de glutathion limités. Chez ces patients, une hépatotoxicité sévère peut se manifester même pour des doses d'ingestion inférieures aux seuils de toxicité conventionnels (Chidiac *et al.*, 2024)

L'hépatotoxicité représente le principal mécanisme impliqué dans la toxicité du paracétamol.

5.3. Hépatotoxicité

Le paracétamol fonctionne comme un « pro-toxique », sa toxicité intrinsèque étant étroitement liée à la production de son métabolite réactif, le N-acétyl-p-benzoquinone imine (NAPQI). Ce composé est produit dans le foie par les enzymes du cytochrome P450, principalement grâce aux isoformes CYP2E1 et CYP3A4.

À des doses thérapeutiques, le NAPQI est généré en petites quantités et est rapidement neutralisé grâce à la conjugaison avec le glutathion, assurant ainsi une detoxication efficace. Cependant, lors d'une surdose, l'épuisement des stocks de glutathion conduit à une accumulation de NAPQI. Il se lie alors de manière covalente aux protéines des cellules, conduisant à la création de composés toxiques.

Ces interactions concernent principalement les résidus de cystéine, mais peuvent aussi avoir une incidence sur d'autres acides aminés comme la méthionine, le tryptophane et la tyrosine. Ces lésions visent principalement les mitochondries. L'induction d'espèces réactives de l'oxygène provoque un stress oxydatif intense qui stimule l'activation de la kinase JNK (kinase à terminale N-c-JUN).

L'activation de la JNK qui se déplace vers les mitochondries compromet leur intégrité fonctionnelle, freine la synthèse d'ATP et entraîne la défaillance de la membrane mitochondriale. Ces mécanismes nuisibles aboutissent finalement à la nécrose des hépatocytes.

Fonctionnellement, une atteinte hépatique grave se manifeste par une réduction des capacités de synthèse hépatiques (provoquant des coagulopathies et hypoglycémies) ainsi que par une dégradation des fonctions métaboliques, entraînant l'encéphalopathie hépatique et l'acidose lactique.

Sur le plan clinique, l'apparition de l'hépatotoxicité est différée, un pic des transaminases sériques étant généralement noté entre 48 et 72 heures suite à l'ingestion. En dépit d'un traitement, environ 12 à 13 % des patients développent une hépatotoxicité marquée, 2 à 5 % souffrent d'insuffisance hépatique aiguë, et 0,2 à 0,5 % des cas finissent fatalement. **(Chidiac *et al.*, 2024).**

Chapitre 03

Les Protéines

1. Généralité sur les protéines

1.1. Définition

Les protéines sont des macromolécules biologiques (biopolymères) de haute masse moléculaire, constituées de chaînes linéaires d'acides aminés liés par des liaisons peptidiques. La flexibilité de ces liaisons permet à la chaîne polypeptidique de se replier en structures tridimensionnelles complexes. Bien que seuls 20 acides aminés standards entrent dans leur composition, leur agencement séquentiel spécifique permet la synthèse d'une diversité quasi infinie de protéines fonctionnelles (**Akram et Soonmin, 2024**).

1.2. les Rôles des protéines

Les protéines jouent un rôle central dans le maintien de l'intégrité biologique à travers plusieurs fonctions clés :

1.2.1 Rôle structurant : De plus, les protéines sont les composants principaux du cytosquelette, une structure dynamique faite de filaments protéiques indispensables à la préservation de la forme des cellules, à leur agencement interne, ainsi qu'aux mécanismes de division et de déplacement cellulaire.

1.2.2 Fonction immunitaire : Les protéines jouent aussi un rôle dans les processus de défense de l'immunité. Plus précisément, les anticorps, qui sont des protéines très spécialisées, jouent un rôle essentiel dans l'identification et l'élimination des agents infectieux, participant ainsi à défendre l'organisme contre les maladies (**Fares, 2026**).

1.2.3 Fonction dans les interactions spécifiques (transport et signalisation) : Les protéines participent à des interactions spécifiques avec d'autres biomolécules, assurant ainsi des rôles dans le transport et la signalisation cellulaire. Par exemple, les anticorps identifient les antigènes et initient une réaction immunitaire appropriée.

1.2.4 Fonction hormonale : également, certaines protéines jouent le rôle d'hormones comme l'insuline qui, en se fixant à des récepteurs sur la membrane cellulaire, favorise la prise de glucose, l'ajustement du taux de sucre sanguin et la régulation des voies du métabolisme.

1.2.5 Fonction de transport : les protéines peuvent aussi jouer un rôle dans le transport de molécules. Par exemple, l'hémoglobine, grâce à ses groupements hémoglobiques riches en fer, assure le transport de l'oxygène dans le système sanguin (**Stollar et Smith, 2020**).

2. Structure des protéines :

Le repliement des protéines est un processus thermodynamique complexe par lequel une chaîne polypeptidique acquiert sa conformation tridimensionnelle fonctionnelle (état natif). Ce mécanisme s'articule autour de quatre niveaux hiérarchiques :

2.1. Structure primaire : constitue la base fondamentale de la protéine. Elle correspond à la séquence linéaire des acides aminés reliés par des liaisons peptidiques covalentes. L'ordre spécifique de ces résidus est déterminé par l'information génétique et dicte l'ensemble des repliements ultérieurs.

2.2 Structure secondaire :

Ce niveau décrit l'organisation spatiale structurale de segments de la chaîne polypeptidique. Elle est stabilisée par des liaisons hydrogène entre les groupements NH et CO du squelette peptidique. Les deux motifs prédominants sont :

- L'hélice α : une structure en spirale étroite.
- Le feuillet β : des segments de chaîne disposés parallèlement ou antiparallèlement.

2.3. Structure tertiaire :

La structure tertiaire représente la forme globale d'une seule chaîne polypeptidique. Elle résulte de l'interaction entre les chaînes latérales (groupements R) des acides aminés. Ce repliement est stabilisé par :

- L'hydrophobicité : regroupement des résidus non polaires vers le cœur de la protéine afin de limiter le contact avec l'eau.
- Interactions non covalentes : liaisons hydrogène, interactions ioniques (ponts salins) et forces de Van der Waals.
- Liaisons covalentes : ponts disulfures entre les résidus de cystéine.

2.4. Structure quaternaire :

Certaines protéines fonctionnelles sont composées de plusieurs chaînes polypeptidiques (appelées sous-unités). La structure quaternaire définit l'arrangement spatial et les interactions (généralement non covalentes) entre ces sous-unités repliées pour former un complexe protéique biologiquement actif, comme l'hémoglobine. **Akram & Soonmin (2024)**.

L'ensemble de ces niveaux structuraux est illustré dans la figure 8.

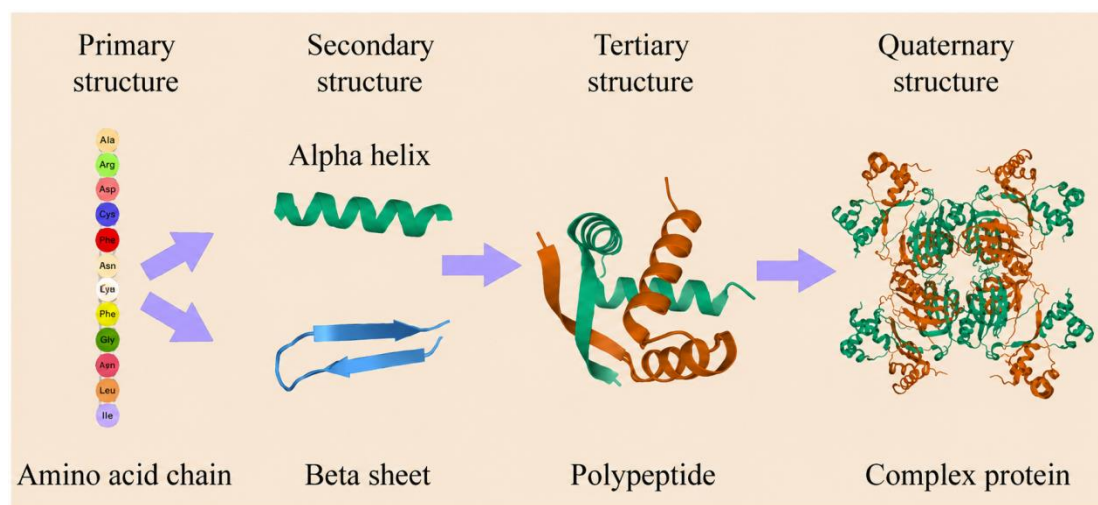


Figure 8 : Hiérarchie de la structure des protéines *Azulay et al.,(2020)*.

3. Les sources de protéines :

Le secteur alimentaire repose principalement sur les protéines animales et végétales (soja, blé, arachide). Par ailleurs, les protéines microbiennes, issues notamment de levures du genre *Candida*, émergent comme une alternative durable et innovante, avec des applications croissantes dans les industries alimentaires et animales. (**Lan et al., 2024**).

4. Propriétés des protéines :

4.1. Qualité nutritionnelle

Les protéines animales présentent une meilleure qualité nutritionnelle, notamment en termes de biodisponibilité, de digestibilité et de teneur en acides aminés essentiels. Toutefois, leur coût élevé et certains risques métaboliques associés limitent leur utilisation. À l'inverse, les protéines végétales constituent une source économique et fonctionnelle, possédant des propriétés telles que l'émulsification et la modification structurale, malgré la présence de facteurs antinutritionnels pouvant réduire la biodisponibilité.

4.2 Les propriétés fonctionnelles

Les propriétés fonctionnelles des protéines (gélification, moussage, émulsification) évoluent sous l'effet de traitements physiques, chimiques ou enzymatiques. Ces modifications sont directement liées à des changements de conformation des protéines. Il est bien établi que

de faibles altérations de leur structure moléculaire peuvent influencer de manière significative la texture, le goût et l'apparence des produits alimentaires. **Floret et al.(2021)**

4.3. Les propriétés physico-chimiques:

En particulier la présence de groupements fonctionnels réactifs et leur capacité à adopter différentes conformations, leur confèrent une aptitude à interagir avec des surfaces solides et des espèces ioniques. Ces caractéristiques expliquent leur implication en tant que matériaux biologiques dans les phénomènes de biosorption (**Lan et al., 2024**).

5. Les Protéines comme adsorbants :

Grâce à leur structure moléculaire complexe et à leur richesse en groupes fonctionnels réactifs, les protéines peuvent être identifiées comme des biosorbants d'origine biologique.

Les groupes fonctionnels présents dans les chaînes latérales des acides aminés, comme le carboxyle ($-\text{COOH}$), l'amine ($-\text{NH}_2$), l'hydroxyle ($-\text{OH}$) et le sulfhydryle ($-\text{SH}$), créent des points d'interaction susceptibles de réagir avec diverses espèces polluantes.

Ces échanges conduisent à la fixation de divers contaminants comme les ions métalliques, les métalloïdes, les teintures et les substances organiques grâce à divers processus, y compris la complexation, l'attraction électrostatique, les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes. La capacité des protéines à adsorber dépend de leur structure, de leur charge de surface, du pH de l'environnement et de la qualité du contaminant (**Khosa et al., 2018**).

5.1. Propriétés tensioactives et thermodynamique

Les protéines sont des macromolécules amphiphiles (possédant des domaines hydrophobes et hydrophiles), ce qui leur confère une activité de surface intrinsèque. En solution, elles migrent spontanément vers les interfaces. Selon Haynes et Norde, cette adsorption est régie par un bilan complexe de forces : Interactions intermoléculaires : Forces électrostatiques (coulombiennes), forces de van der Waals, interactions acide-base de Lewis, et effets entropiques (effet hydrophobe). Interactions intramoléculaires : Forces internes qui stabilisent la structure native de la protéine et qui subissent des contraintes face à l'interface.

5.2. Altérations conformationnelles et irréversibilité

Lors de l'adsorption, la perturbation des forces internes de la protéine provoque son dépliement conformationnel (dénaturation interfaciale). La macromolécule s'étale pour maximiser ses points de contact avec la surface, rendant le processus irréversible. Ce phénomène est illustré par l'effet Vroman (ou effet Mockingbird) : une protéine adsorbée

change de structure et de propriétés physico-chimiques par rapport à son état natif en solution. En raison de cette complexité, les chercheurs privilégient l'étude des cinétiques d'adsorption plutôt que les modèles thermodynamiques à l'équilibre (**Hlady et Buijs., 1996**).

6. La caséine :

6.1 Introduction

Le lait constitue un fluide biologique complexe universellement reconnu comme une matrice nutritionnelle de référence pour la croissance et le développement humain à tous les stades de la vie. En raison de ses profils uniques en acides gras et en acides aminés essentiels, il représente une source majeure de lipides et de protéines à haute valeur biologique. Au-delà de cet apport macro-nutritionnel, ce fluide joue un rôle crucial dans le soutien immunitaire et le développement physiologique global, particulièrement durant le premier âge (**Islam et al., 2024**).

La fraction protéique totale du lait est subdivisée en deux catégories distinctes : les caséines, qui représentent la classe majeure avec environ 82 %, et les protéines du lactosérum (*wheyprotein*), qui en complètent les 18 % restants. Contrairement aux caséines qui s'organisent sous forme micellaire et précipitent en milieu acide, les protéines du lactosérum adoptent une conformation globulaire hautement soluble, caractérisée par une valeur biologique supérieure et une cinétique de digestion plus rapide (**Patel et al., 2020**).

6.2 Définition :

La caséine constitue la principale fraction protéique présente dans le lait, en particulier au niveau du lait de vache. Sur le plan physico-chimique, cette macromolécule est directement responsable de l'apparence blanche et opaque de la matrice laitière. Dans son état natif, elle se trouve intimement associée au calcium et au phosphore, s'organisant sous la forme d'agrégats de molécules complexes appelés micelles ou phosphocaséinate de calcium figure 9 .(**Patel et al., 2020**).

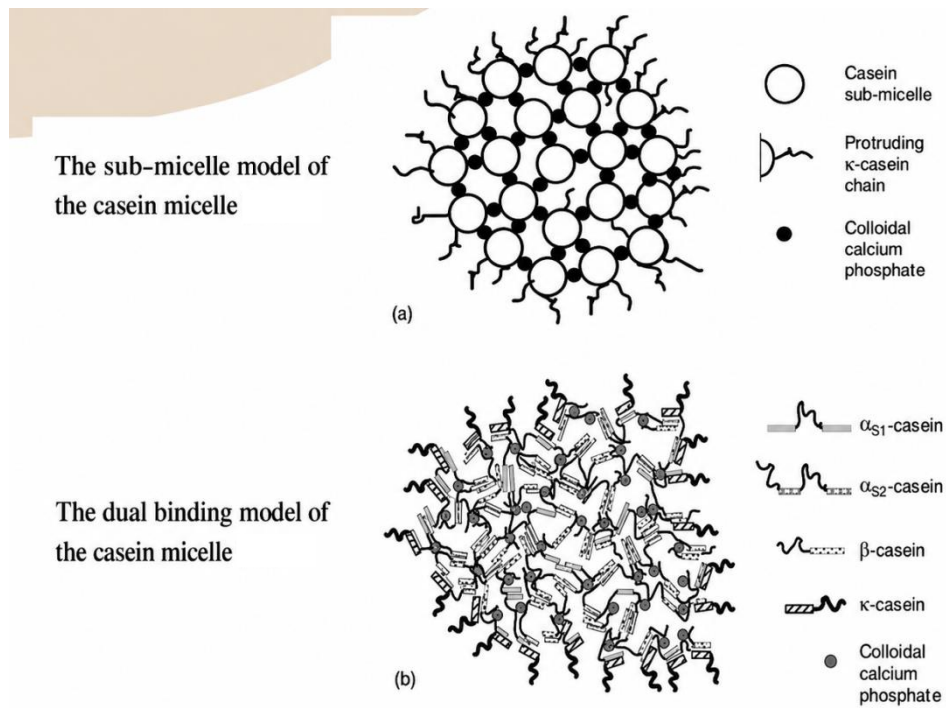


Figure 9: La structure de la micelle de caséine (Patel *et al.*, 2020).

6.3. Structure macromoléculaire des caséines

Les caséines constituent la fraction protéique majeure du lait, regroupant quatre principales sous-fractions distinctes : les caséines α_{S1} , α_{S2} , β et κ . Sur le plan structural, ces phosphoprotéines se caractérisent par l'absence d'une structure tertiaire rigide et compacte, adoptant une conformation hautement flexible et dynamique qualifiée de type pelote statistique ou de protéine intrinsèquement désordonnée (Moita *et al.*, 2025).

Le tableau 8 représente une comparaison des propriétés physicochimiques des caséine α_{S1} , α_{S2} , β et κ

Tableau 8: comparaison des propriétés physicochimiques des caséine α S1, α S2, β et κ (Sadiq *et al.* , 2021).

Caractéristique	Type de caséine			
	α s1	α s2	B	K
Conformation naturelle	Structure dépliée	Structure dépliée	Structure dépliée	Structure dépliée
Pourcentage dans le lait	1,2-1,5	0,3-0,4	0,9-1,1	0,3-0,4
Résidus d'acides aminés=peptide Hydrophiles+régions hydrophobes	199=63+136	207=118+89	209=42+167	169=64+105
Masse moléculaire (Da)	23,000	25,000	24,000	19,000
Prise dans le lait à température ambiante	À l'intérieur de la micelle	À l'intérieur de la micelle	À l'intérieur de la micelle	Surface de la micelle
Nombre de résidus de proline/nombre de résidus cystéine	17/0	10/2	34-3 α 5/0	20/2
Nombre de groupement phosphate	8	10-13	5	1
Nombre de groupement S-S/ nombre de groupes SH	0/0	1/0	0/0	1/0
Analysée à pH 6,6(mv)	(-21)-(-23,5)	(-12,2)-(17,1)	(-11,8)-(-13,8)	(-2,0)-(-3,0)

6.4 Caractéristiques de la caséine

6.4.1 Amphiphilie et asymétrie structurale : Les caséines possèdent une distribution asymétrique marquée entre leurs domaines hydrophobes et hydrophiles. Cette nature amphotère favorise les interactions hydrophobes intermoléculaires et l'auto-assemblage en structures colloïdales (micelles).

6.4.2 Densité des groupements fonctionnels : L'accessibilité de leur chaîne peptidique expose un grand nombre de sites actifs et de groupements ionisables, notamment des groupements phosphates (liés aux résidus sérine), des fonctions carboxyliques (COOH) et des fonctions amines (NH₂).

6.4.3 Caractère polyélectrolyte : Selon le pH du milieu, la protonation ou la déprotonation de ces groupements fonctionnels module la charge nette de la protéine. Autour de leur point isoélectrique (pHi= 4,6), les caséines présentent une charge globale nulle, tandis qu'à pH supérieur, elles acquièrent une charge négative nette.

Cette configuration structurale ouverte, combinée à une densité élevée de sites de coordination et à une forte stabilité thermique, confère aux caséines une excellente réactivité chimique. Ces propriétés sont particulièrement avantageuses pour la rétention, la chélation ou la complexation d'espèces ioniques et de polluants au sein de matrices macromoléculaires (Moita *et al.*, 2025).

6.4.4 Capacité de séquestration et liaison du calcium : En raison de leur haut degré de phosphorylation (notamment sur les résidus sérine), les caséines possèdent une affinité remarquable pour les ions calcium divalents (Ca²⁺). Cette propriété de chélation influence positivement la biodisponibilité du minéral, soutient la santé osseuse et module directement la résistance de la matrice protéique face à la dégradation enzymatique (Rushesari *et al.*, 2026).

Plusieurs recherches ont démontré l'impact significatif du citrate sur le gonflement des CMP (particules micellaires de caséine). L'accroissement du taux de citrate stimule la croissance des micelles de caséine dû à la décomposition du phosphate de calcium colloïdal contenu dans leur structure. Cependant, cette hausse du gonflement est associée à une baisse de la stabilité des particules, due à la réduction des interactions hydrophobes et à l'amplification des forces de répulsion électrostatique entre les caséines. Par ailleurs, les CMPs concoctées en présence

de citrate montrent un gonflement plus rapide en milieu alcalin que en milieu acide, traduisant une forte dépendance au pH (**Asaduzzaman *et al.* , 2022**).

7. Mécanismes d'adsorption spécifique

La caséine renferme plusieurs groupes fonctionnels qui favorisent diverses interactions avec des polluants : le groupe carboxyle (-COOH), le groupe amino (-NH₂), le groupe hydroxyle (-OH) et le groupe phosphate (-PO₄³⁻). Ces groupes confèrent une sélectivité d'attachement forte pour les ions métalliques et les impuretés cationiques tout en proposant de nombreux points de modification chimique.

7.1 Élimination des métaux lourds

Chélation: les résidus de sérine phosphorylée offrent plusieurs sites de liaison pour les ions métalliques divalents et trivalents (Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺), ce qui permet les mécanismes de chélation et d'échange ionique.

Attraction Électrostatique :les zones phosphosérines anioniques et les régions associées au phosphate de calcium favorisent la liaison des espèces cationiques.

7.2 Élimination des colorants organiques

Interactions Électrostatiques : Les nombreuses fonctions hydrophiles de la caséine favorisent des interactions intenses avec les molécules de colorant via des attractions électrostatiques.

Liaison Hydrogène : Les groupes hydroxyle et carboxyle contribuent à la liaison hydrogène avec les molécules de colorant.

Interactions Hydrophobes :Les cavités intérieures hydrophobes et les patches stimulent une liaison forte avec les contaminants organiques hydrophobes grâce à la physique hydrophobe et l'empilement π - π .

7.3 Sélectivité dépendante du pH :

La caséine montre une double sélectivité :elle fixe les cations métalliques à un pH supérieur à 4,6 et les anions à un pH inférieur à 4,6 grâce à ses groupes fonctionnels amphotères. Cela permet d'éliminer sélectivement différents types de polluants en ajustant le pH de la solution.

7.4 Valorisation sous – produit laitiers

La caséine représente la fraction protéinique dominante du lait (environ 80 % des protéines laitières). Durant le processus de production fromagère, le lait subit une coagulation, entraînant la séparation de la caséine (constituant le caillé) du lactosérum (lait liquide résiduel).

Le lactosérum, qui est le fluide restant après le processus de coagulation, comporte encore des traces de caséine présentée sous forme de micelles et de peptides. On considère souvent ce lactosérum comme un résidu ou un déchet dans le domaine de la fabrication du fromage.

Les résidus de production et les produits laitiers dérivés (tels que le lactosérum, les eaux de nettoyage, les laits périmés ou non conformes) renferment de la caséine qui n'est pas utilisée dans l'alimentation humaine directe.

L'extraction de la caséine de ces flux résiduels (via des méthodes telles que la précipitation acide, l'ultrafiltration, le fractionnement enzymatique, etc.) permet de transformer ce qui était auparavant considéré comme un déchet en une ressource potentiellement exploitée pour d'autres usages, y compris la purification de l'eau (**El Messaoudi et al ., 2026**).

8. Domaines d'application de la caséine

8.1. Domaine médicales

Les composés dérivés de la caséine sont largement utilisés dans les formulations destinées à la reminéralisation dentaire. Leur rôle principal consiste à stabiliser le phosphate de calcium amorphe (ACP) et à favoriser sa libération au niveau de la surface de l'émail dentaire. Cette interaction contribue au processus de reminéralisation, permettant ainsi de renforcer l'émail et d'améliorer la santé bucco-dentaire (**Vardhan et al ., 2024**).

8.2. Domaine industrielles et environnementales :

La polyvalence de la caséine s'étend au-delà du domaine biomédical pour toucher l'industrie et la protection de l'environnement :

Application Antifouling (Industrie Laitière) : Appliquée sous forme de revêtement de surface, la caséine permet de prévenir l'encrassement minéral et la formation de dépôts de calcium (tartre de lait) sur les équipements industriels.

Biorémediation (Traitement des eaux) : Sur le plan environnemental, la caséine peut être exploitée comme biosorbant hautement efficace pour la rétention et l'élimination des ions métalliques lourds et polyvalents (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) présents dans les effluents contaminés (**Szyk-Warszyńska et al., 2014**).

Exemple d'application : Un aérogel composé de caséine et de graphène a démontré une capacité d'adsorption de 437 mg/g pour le bleu de méthylène, qui peut être réutilisé efficacement sur plusieurs cycles, ce qui souligne l'efficacité de ces matériaux pour le traitement des eaux polluées dans l'industrie (**El Massaoudi *et al.* , 2025**).

Matériels et

Méthodes

1. Introduction

Le présent travail expose, dans cette partie méthodologique, l'ensemble des matériels, des équipements de laboratoire ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés au sein du Laboratoire de Technologie de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université de Tlemcen. D'abord, les méthodes de synthèse et de formulation de notre biosorbant sous forme de billes d'alginate sont présentées, puis associées aux techniques de caractérisation de ses propriétés de surface. Ensuite, le suivi analytique de la phase liquide est exposé, basé sur le dosage du paracétamol par spectrophotométrie UV-Visible. Enfin, l'influence de paramètres opératoires clés (temps de contact, pH, vitesse d'agitation, force ionique et température) a été examinée pour définir les conditions optimales d'adsorption. Cette étude a permis d'analyser les aspects cinétiques, les isothermes ainsi que les grandeurs thermodynamiques afin d'élucider le mécanisme d'adsorption mis en jeu.

2. Les appareils utilisés :

Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible.

Un pH-mètre.

Une balance analytique (Pioneer).

Une plaque chauffante agitatrice.

Thermomètre de laboratoire.

Agitateur mécanique (Haier).

Centrifugeuse (Sigma).

Etuve pour séchage (Mettler).

Bain ultrasons.

3. Produits utilisés :

Le paracétamol ($C_8H_9NO_2$) ou N-(4-hydroxyphenyl)acétamide, a été sélectionné dans le cadre de ce travail comme un adsorbat modèle afin de représenter la classe des polluants pharmaceutiques. Les caractéristiques physico-chimiques de cette molécule sont rassemblées dans le tableau 9. De plus, l'ensemble des réactifs et produits chimiques employés lors des différentes étapes expérimentales sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau 9: Propriétés physique et chimiques du paracétamol.

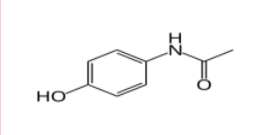
Propriétés	Paracétamol
Formule brute	$C_8H_9NO_2$
Masse molaire	151,2 g/mol
Formule développée	
Dénomination	-Acétaminophène - Para-acétaminophénol
La classe chimique	N-acétyl-para-aminophénol
Absorption dans l'UV	245nm

Tableau 10 : Liste des réactifs et produits chimique utilisés.

Réactif /produit	Formule brute	
Alginate de sodium	$C_6H_7NaO_6$	SigmaAldrich
Caséine	Macromolécule (protéine)	SigmaAldrich
Chlorure de calcium	$CaCl_2$	SigmaAldrich
Chlorure de sodium	$NaCl$	PROLABO
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Sigma-Aldrich
Acide nitrique	HNO_3	Sigma-Aldrich

4 . Élaboration des billes composites Alginate/Caséine :

La synthèse du composite billes d'alginate-caséine a été réalisé selon le protocole décrit par **Kuang et al., (2015)** avec quelques modifications suivant les étapes suivantes :

Étape 1 : Le procédé d'élaboration des billes composites a été réalisé par la méthode de gélification ionotrope. Initialement, une masse de 2g d'alginate de sodium a été dissoute dans 100 mL d'eau distillée sous agitation mécanique pendant 30 min afin d'obtenir un gel matriciel homogène. Simultanément, une suspension de caséine a été préparée au même rapport pondéral (2 %).

Étape 2 : Les deux milieux ont ensuite été combinés selon un rapport volumétrique de 1:1, puis maintenus sous agitation pendant 2 heures avant de subir un dégazage final par passage dans un bain à ultrasons pour éliminer les bulles d'air.

Étape 3 : Le mélange composite résultant a été introduit dans une seringue, puis additionné goutte à goutte dans un bain de réticulation de chlorure de calcium (CaCl_2 à 2%). Après une période de maturation de 24 heures, les billes d'hydrogel formées ont été récupérées et lavées abondamment à l'eau distillée pour éliminer les ions calcium en excès. Enfin, les billes ont été séchées à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

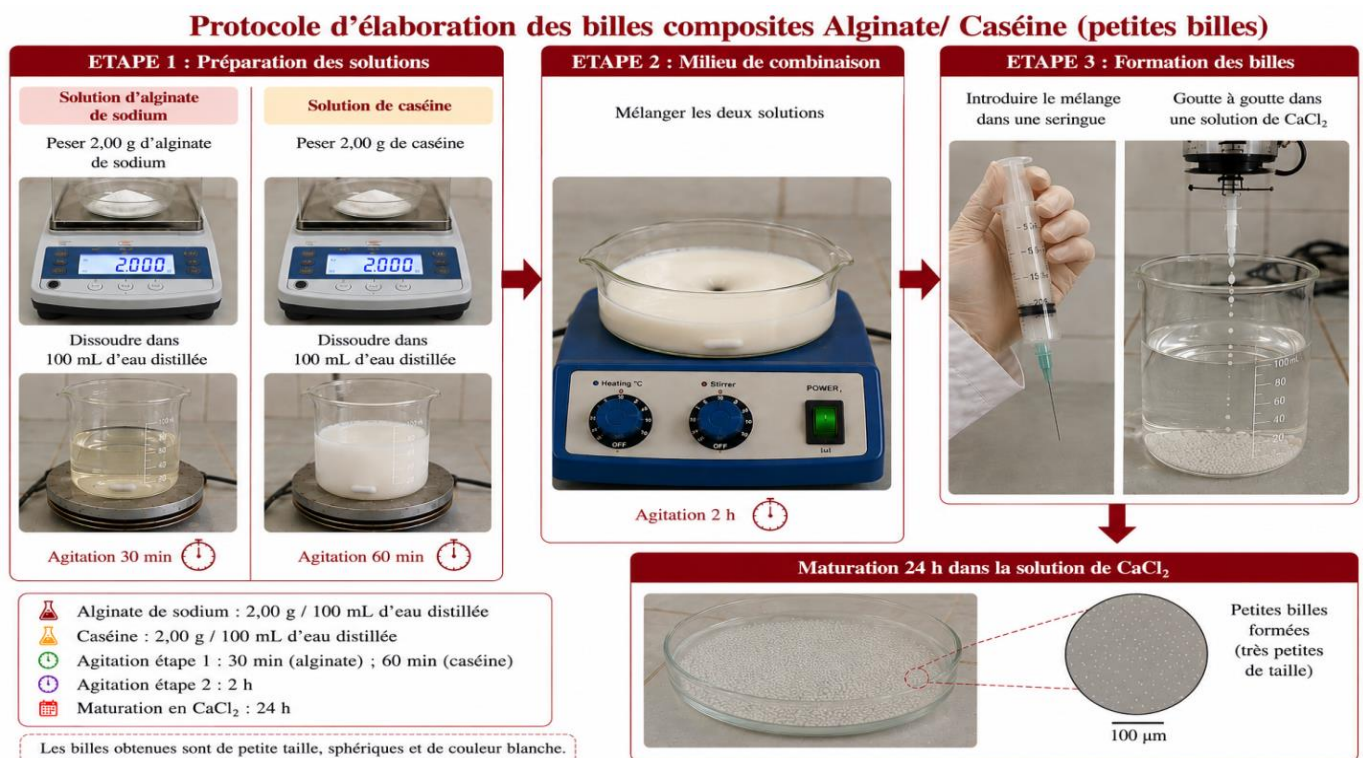


Figure 10 : élaboration des billes d'alginate à partir du mélange Alginate /caséine

5. Préparation des solutions :

5.1 Préparation de la solution stock (100 ppm) :

À partir d'une solution commerciale à 10000 mg/L, un volume de 2,5 mL est prélevé

rigoureusement à l'aide d'une pipette jaugée, selon la loi de dilution($C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$)

Introduire ensuite le volume prélevé dans une fiole jaugée de 250 mL.

Compléter enfin avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, tout en agitant pour obtenir une solution mère homogène à 100 ppm.

5.2 Préparation de la solution de travail (20 ppm) :

À partir de la solution stock à 100 ppm, prélever un volume de 20 mL à l'aide d'une pipette jaugée.

Transférer directement ce volume dans une fiole jaugée de 100 mL.

Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, tout en mélangeant au fur et à mesure pour obtenir une solution homogène.

5.3 Préparation de la solution de NaOH (1 N) :

Peser avec précision une masse de 4 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) en pastilles à l'aide d'une balance analytique.

Transférer quantitativement la masse pesée dans une fiole jaugée de 100 mL.

Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, après dissolution complète, pour obtenir une solution à 1N.

5.4 Préparation de solution de de HCl(1N) :

Pour obtenir la solution d'acide chlorhydrique (1N), un volume exact de 8,33 ml d'acide commercial est introduit rigoureusement dans une fiole jaugée de 100ml contenant préalablement un fond d'eau distillée. après homogénéisation délicate du mélange , le volume final est ajusté avec précision jusqu'au trait de jauge par apport d'eau distillée.

5.5 Préparation une solution HNO₃ :

Afin de disposer d'une solution titrée d'acide nitrique (HNO₃) 1N, un volume de 6,25ml d'acide commercial est prélevé avec précision, puis transféré quantitativement dans une fiole jaugée de 100ml contenant initialement un peu d'eau distillée. Le tout est agité puis le volume est complété jusqu'au trait de jauge.

6. Analyse spectrophotométrique UV-visible et établissement de la gamme d'étalonnage

On a préparé une solution mère de paracétamol d'une concentration de 100 ppm. En se basant sur cette méthode, une série de dilutions a été mise en place pour obtenir un éventail de concentrations, allant de 5 à 50 ppm. L'absorbance des diverses solutions a été mesurée à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible. L'enregistrement du spectre d'absorption a permis de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), fixée à 245 nm. Cette valeur a ensuite été employée pour toutes les mesures analytiques. Nous avons ensuite établi une courbe d'étalonnage (Absorbance = f(Concentration)) dans le but d'obtenir l'équation de régression, qu'on utilise pour déterminer les concentrations au cours des essais d'adsorption

7. Dosage de paracétamol par spectrophotométrie ultraviolet-visible :

La spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique analytique qui exploite les rayonnements du domaine de l'ultraviolet et du visible. Elle permet de mesurer l'absorbance d'un échantillon à des longueurs d'onde spécifiques afin d'en déterminer les caractéristiques quantitatives ou qualitatives (**Nandiyanto et al., 2023.**)

Cette technique polyvalente permet d'analyser et de quantifier les composés absorbant dans l'ultraviolet (200–400 nm) et le visible (400–800 nm) (**Ghosh & Nandi, 2024**).

Sur le plan théorique, cette méthode repose sur la loi de Beer-Lambert, qui permet de déterminer la concentration d'un composé en liant directement cette dernière à l'absorbance de la solution limpide (**Alreda, 2025**).

$$A = \epsilon C l \dots\dots\dots(9)$$

Où :

A : l'absorbance :

ϵ : le coefficient d'extinction molaire de la substance à une longueur d'onde donnée ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) :

C : la concentration molaire de l'échantillon (mol/L^{-1})

l : représente la longueur du trajet optique de la lumière à travers la solution (cm) (**Li, 2025**).

8. Caractérisation du biosorbant par le point charge nulle (pH_{pzc}):

Pour déterminer ce point appelé aussi point de zéro charge (pH_{pzc}) de notre biosorbant (billes d'alginate), on prépare des solutions de chlorure de sodium NaCl à 0,1 M à différents pH allant de 2 jusqu'à 12.

On prend 10 mL de la solution préparée dans un erlenmeyer après l'avoir ajustée au pH correspondant en ajoutant de l'acide nitrique (HNO_3) ou de la soude (NaOH).

On ajoute 0,02 g de biosorbant à chaque erlenmeyer puis nous mettons ces derniers sur un agitateur HAIER à 250 rpm pendant 24h.

À la fin de la période d'agitation, les suspensions obtenues sont soumises à la mesure du pH final comme pH_f et les ΔpH ont été calculés comme suit : $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$

9. Etude paramétrique

9.1 Effet de pH :

L'effet du pH initial, allant de 2 à 12, a été étudié en mélangeant 10ml de solution de paracétamol (20ppm), ajustée par HCl ou NaOH , avec 0,02g de billes composites.

L'ensemble a été agité à 250 tr/min pendant 30 min. après centrifugation le pH final du surnageant a été immédiatement mesuré.



Figure 11 : Etape de l'étude l'effet de pH (ajustement et agitation)

9.2 Effet de temps

L'effet du temps de contact a été évalué en ajoutant 0,02 g de biosorbant dans 10 mL de solution aqueuse de paracétamol (20 ppm, pH 3). Les prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps allant de 1 à 120 min (1, 3, 7, 10, 13, 15... 120 min). Après chaque intervalle, le mélange a été centrifugé à 4000 tr/min pendant 10 min. Le surnageant a ensuite été analysé à 245 nm.

9.3 Effet de concentration

L'effet de la concentration initiale en paracétamol a été étudié en ajoutant 0,02 g de biosorbant dans 10 mL de solution aqueuse à pH 3, avec des concentrations variant de 5 à 50 ppm (5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 ppm). Les mélanges ont été agités à 250 tr/min pendant 30 min. Après centrifugation à 4000 tr/min pendant 10 min, le surnageant a été analysé à 245 nm

9.4 Effet d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation a été évalué en ajoutant 0,02 g de biosorbant dans 10 mL de solution aqueuse de paracétamol (20 ppm, pH = 3) à différentes vitesses (50 à 350 tr/min). Après 30 min de contact, le mélange a été centrifugé à 4000 tr/min pendant 10 min. Le surnageant a été ensuite analysé par spectrophotométrie UV-Visible à 245 nm .

9.5 Effet de température

L'effet de la température a été étudié en introduisant 0,02 g de billes dans 10 mL de solution de paracétamol (20 ppm , pH = 3) à différentes températures (18, 25, 35, 45, 55 et 65 °C). Après 30 minutes d'agitation à 250 tr/min, le mélange a été centrifugé à 4000 tr/min pendant 10 minutes. Le surnageant a ensuite été analysé à 245 nm .

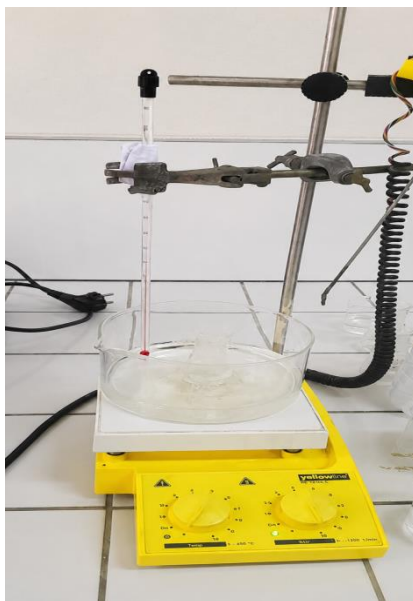


Figure 12: dispositif expérimental pour l'effet de la température.

9.5 Effet de la force ionique :

L'effet de la force ionique a été étudié en introduisant 0,02 g de billes dans 10 mL de solution de paracétamol (20 ppm, pH = 3), en présence de différents sels (NaCl, KCl, acétate de sodium) à 0,01 ; 0,02 et 0,03 M. Après 30 min d'agitation à 250 tr/min, le mélange a été centrifugé à 4000 tr/min pendant 10 min. Le surnageant a ensuite été analysé à 245 nm .

10. Docking moléculaire

Le concept d'amarrage moléculaire est un principe clé en chimie computationnelle. Ce processus consiste à prévoir la force de liaison et l'alignement d'un composé de petite taille, appelé ligand, à une macromolécule plus importante, telle qu'une protéine ou l'ADN. Cette technique est essentielle dans le processus de découverte et de conception de médicaments. L'évaluation des différents sites de liaison a été réalisée à l'aide de la β -caséine (PDB: 7ttr), la protéine la plus abondante du lait de vache. La protéine choisie a été rectifiée à l'aide du programme Swiss-Pdb viewer après préparation, qui a consisté à éliminer toutes les molécules de solvant et les ligands co-cristallisés. La molécule choisie dans la bibliothèque de données PubChem est le bleu de méthylène (CID 6099). L'objectif de l'étude d'amarrage moléculaire est de prévoir les interactions de liaison du composé chimique principal étudié. La structure du composé publiée a fait l'objet d'une pré-optimisation utilisant le champ de force MMFF94. Le conformère le plus optimal a ensuite été sélectionné par recherche conformationnelle. Ce conformère a ensuite subi une optimisation finale au même niveau de théorie, celui fourni par le logiciel AVOGADRO. Les structures finales ont été utilisées comme ligands dans les simulations d'amarrage moléculaire. L'algorithme AutoDock Vina est suffisamment performant pour reproduire et prédire les observations expérimentales.

Résultat et

Discussions

Dans ce chapitre, nous examinons l'adsorption du paracétamol en solution aqueuse à l'aide de billes d'alginate. On étudie l'effet des paramètres de procédé (pH, masse, temps de contact, température, concentration initiale et force ionique) pour identifier les conditions idéales. L'analyse quantitative est effectuée par spectrophotométrie UV-Visible, alors que les processus d'adsorption sont étudiés à travers des modèles cinétiques et des isothermes. Enfin, on procède à des essais de régénération pour déterminer du potentiel de réutilisation de l'adsorbant.

2. Caractérisation de l'adsorbant

2.1.La courbe d'étalonnage

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

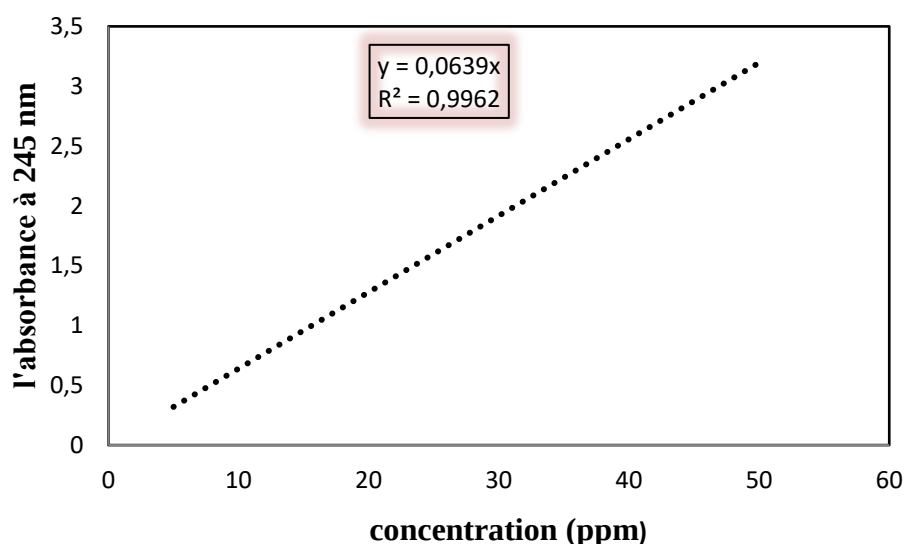


Figure 13: Courbe d'étalonnage du paracétamol à différentes concentration

La courbe d'étalonnage est une droite de coefficient de corrélation $R^2 = 0,996$ dans l'intervalle de concentration choisis, où la loi de Beer –Lambert est respectée. La courbe a une équation de la forme :

$$\text{Absorbance} = 0,0639 \times [\text{PARA}] \dots\dots\dots (10)$$

Pour déterminer la concentration en PARA dans les solutions analysées, la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance est tirée l'équation suivante :

$$[\text{PARA}] = \frac{\text{Absorbance}}{0,0639} \dots\dots\dots (11)$$

2.2 Le point de charge nulle (pH_{PCN})

Le pH à point de charge nulle (pH_{PZC} , *point of zero charge*) correspond au point où la charge nette à la surface de l'adsorbant est de zéro.

La variation du pH ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) a été exprimée en fonction du pH initial (pH_i). Le pH_{PCN} est défini comme le point à lequel ΔpH signifie zéro .

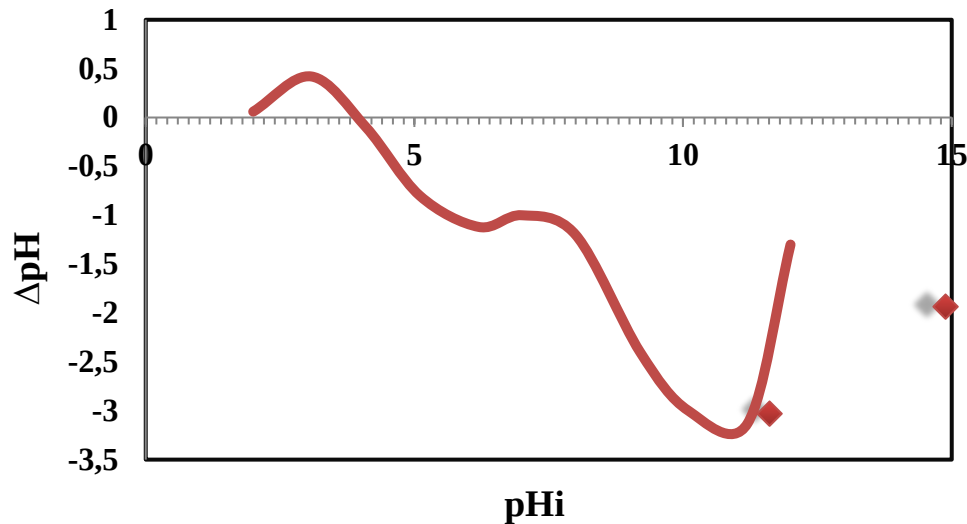


Figure 14: détermination du point de charge nulle des billes d'alginate.

Cette courbe permet de déterminer le pH pour lequel la charge nette de surface des billes d'alginate prend la valeur nulle, correspondant ainsi au point de charge nulle (pH_{PCN}), estimé à environ 4,1. Elle permet aussi de mettre en évidence la nature de la charge de surface du matériau. Ainsi, à pH inférieur au pH_{PCN} , la surface est chargée positivement, tandis qu'à pH supérieur au pH_{PCN} , elle devient négativement chargée.

Ainsi, pour des valeurs de pH inférieures au $pH_{pzc} < 4,1$, la surface des particules est chargée positivement. Inversement, lorsque le pH de la solution est supérieur au ($pH_{PCN} > 4,773$), le réseau polymérique de l'adsorbant acquiert une charge nette négative (Nurmala, 2023).

3. Etude de l'adsorption du paracétamol

3.1 Effet de pH

Le pH de la solution est un facteur essentiel influençant le phénomène d'adsorption, puisqu'il modifie la caractéristique de la surface de l'adsorbant et la composition spécifique de l'adsorbat. La figure 4 démontre l'impact de la modification du pH de la solution sur une intervalle 2 à 12.

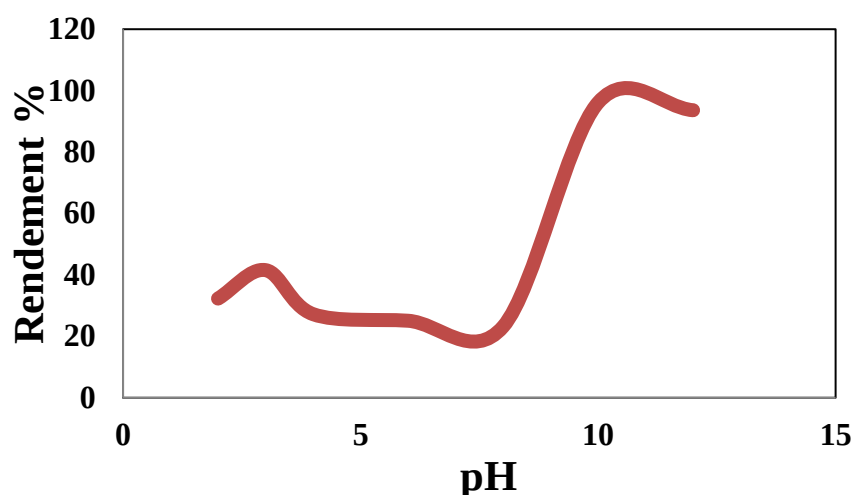


Figure 15: Rendement d'extraction du PARA en fonction de pH.

[PARA] = 20 ppm , V = 10 ml , m = 0,02g , pH = 3 , ϕ = 250t/min

L'analyse de l'influence du pH démontre que le taux d'extraction du paracétamol est fortement conditionné par le niveau d'acidité du milieu. Entre un pH de 2 et 8, le rendement reste plutôt modeste (20-40 %), ce qui peut être dû à la dominance de la forme neutre du paracétamol ($pK_a = 9,4$) et aux interactions limitées avec les sites actifs du biosorbant. On note une amélioration notable de l'efficacité dès un pH de 8, majeur autour de 95 % à un pH de 10.

L'étude des spectres UV-visible du paracétamol en fonction du pH, révèle un changement significatif de son pic d'absorption. En conditions acides et neutres (pH 2,0 à 6,5), la molécule présente une bande d'absorption maximale (λ_{max}) centrée autour de 245 nm. Toutefois, le passage à un environnement alcalin (pH 8,5 à 11,0) provoque un glissement de ce pic vers 257 nm (**Asif et al., 2014**). Ce phénomène, qualifié de déplacement bathochrome (ou *redshift*), témoigne de modifications électroniques au sein du noyau aromatique.

D'un point de vue structural, le paracétamol possède deux groupements fonctionnels fixés sur son cycle benzénique : un groupe hydroxyle (-OH) et un groupe acétamide (-NHCOCH₃). Ces deux entités agissent comme des donneurs par **effet mésomère (+M)**. En cédant leurs doublets libres, elles enrichissent la densité électronique du système π conjugué du cycle aromatique. Cette délocalisation accrue réduit l'écart énergétique nécessaire à

l'excitation des électrons, ce qui se traduit mathématiquement par une augmentation de la longueur d'onde d'absorption.

L'impact du pH devient critique lors de la transition vers des milieux basiques. À un pH élevé, la fonction phénolique (-OH) subit une déprotonation pour se transformer en ion phénolate (-O⁻) (Figure 18). Cette forme ionisée, portant une charge négative et des doublets non liants supplémentaires, renforce considérablement l'effet mésomère donneur. La résonance est alors intensifiée le long du système conjugué, stabilisant davantage l'état excité et confirmant le passage de la λ_{max} à 257 nm (figure 16).

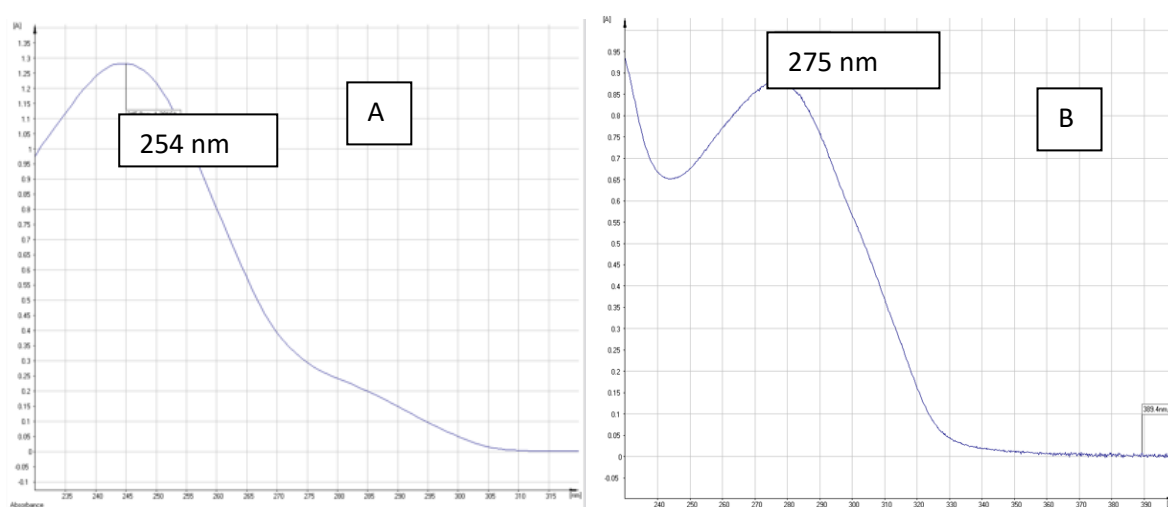


Figure 16: Balayage spectral entre 200 et 400 nm du paracétamol (A) pH = 7 et (B) pH = 11.

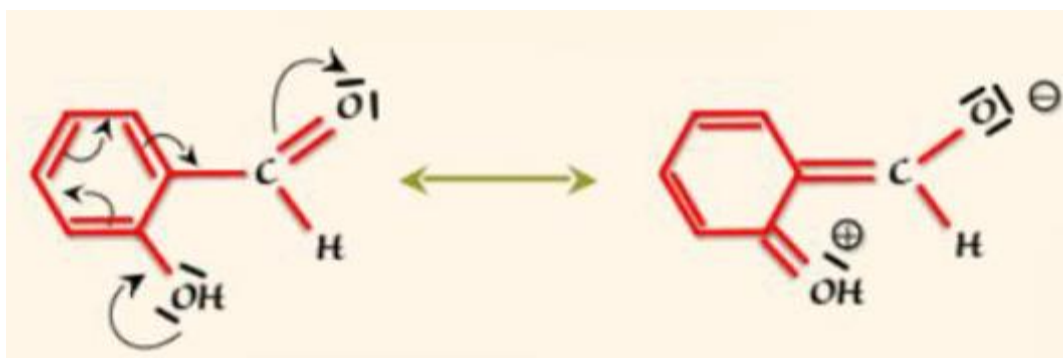


Figure 17 : Effet mésomère dans les cycles aromatiques.

Sur le plan analytique, cette variation spectrale est un paramètre crucial pour l'évaluation des performances du biosorbant. Il est impératif de souligner que si la quantification du polluant en milieu basique restait fixée sur la longueur d'onde initiale de 245 nm, la diminution de l'absorbance pourrait être interprétée à tort comme une disparition totale de la molécule, surestimant ainsi artificiellement le rendement d'adsorption (R%), ici

atteignant les 100%. La prise en compte de ce changement d'optique permet donc de garantir que l'amélioration des capacités d'élimination observée aux pH élevés résulte d'une réelle interaction chimique entre le paracétamol et les sites actifs de la caséine, et non d'un artefact de mesure.

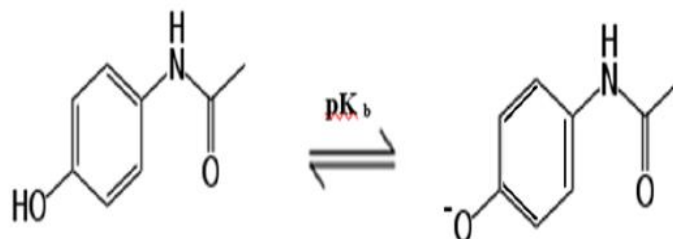


Figure 18 : Changement de la structure du PARA en fonction du pH

Les résultats ont mis en évidence un pH optimal de 3, permettant d'atteindre le rendement d'élimination le plus élevé (**42 %**) ainsi qu'une capacité d'adsorption de **16,31 mg/g**. L'influence du pH sur l'extraction du paracétamol est intimement liée à l'état de surface du biosorbant. Pour le composite étudié, le point de charge nulle (pH_{PCN}) a été identifié à **4,1**. En deçà de cette valeur, la surface porte une charge nette positive, induisant une compétition avec les protons H^+ et limitant l'accès au réseau protéique. À l'inverse, l'augmentation du pH au-delà de 4,1 entraîne la déprotonation des sites actifs, rendant la surface électronégative.

Cette transition favorise l'affinité pour le paracétamol qui, bien qu'il reste sous forme moléculaire non ionisée (neutre) jusqu'à son pK_a de 9,4, interagit fortement via des liaisons hydrogène et des forces de dispersion avec la matrice de caséine. Une étude similaire a été rapportée par **Sajid et al. (2022)**, soulignant que la performance du procédé est dictée par la synchronisation entre le pH de la solution et la charge superficielle de l'adsorbant. Contrairement aux milieux fortement acides où l'encombrement protonique est prédominant, le passage vers des pH proches de la neutralité optimise l'accessibilité des groupements fonctionnels, renforçant ainsi la capacité d'adsorption (q_e) et le rendement global du système.

3.2 Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation constitue un paramètre clé qui influence considérablement la cinétique d'adsorption dans tout procédé. La corrélation entre le régime d'agitation et l'efficacité d'élimination a été examinée en faisant varier la vitesse de rotation de 100 à 400 tr/min.

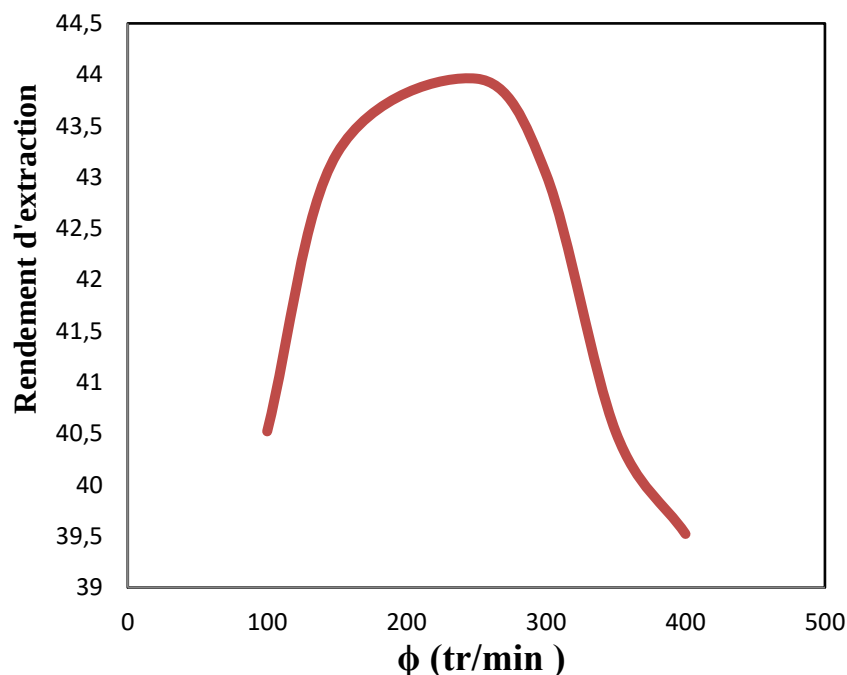


Figure 19: Rendement d'extraction des billes en fonction de la vitesse d'agitation ϕ

[PARA] =20ppm , V= 10 ml , m = 0 ,02g , pH = 3 , t = 30 min ,

L'analyse du graphique démontre une variance significative du rendement d'adsorption selon la vitesse d'agitation. Effectivement, lorsqu'on augmente la vitesse de 100 à 250 rpm, on constate une amélioration graduelle du taux d'élimination, correspondant à environ 40,5 % pour atteindre 44 % à la vitesse idéale de 250 rpm. Au-delà de cette limite, on observe une baisse de l'efficacité entre 250 et 400 tours par minute, qui finit par atteindre un niveau bas de 39 % à 400 tours par minute.

De manière analogue, **Villaescusa et ses collaborateurs (2011)** ont mentionné que la capacité d'adsorption maximale (q_e) a été atteinte à un régime de 200 tr/min, seuil au-delà duquel aucune amélioration de la rétention des molécules médicamenteuses n'a été observée. L'élévation de la vitesse d'agitation favorise initialement le transfert de masse en optimisant le contact entre l'adsorbat et la surface du matériau, ce qui se traduit par un pic d'efficacité. Cependant, une agitation excessive intensifie la turbulence et génère des courants de remous qui perturbent le processus. En raison de la réversibilité du phénomène d'adsorption, ces forces de cisaillement peuvent entraver la stabilité de la fixation sur les sites actifs.

4.3 Effet du temps de contact

Le temps du contact établit la durée nécessaire pour parvenir à l'équilibre d'adsorption, ainsi que le temps optimal associé au rendement maximale du processus. La majorité des études indiquent que l'adsorption s'effectue rapidement durant les premières minutes de contact, puis se ralentit progressivement à atteindre un état d'équilibre (**Ladjal et al., 2024**).

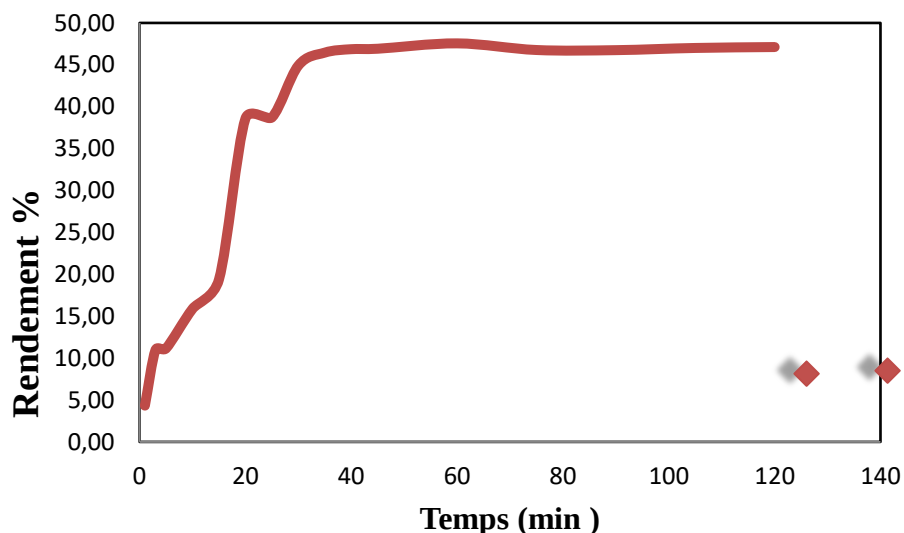


Figure 20 : Rendement d'extraction de paracétamol en fonction du temps.

[PARA] =20 ppm , V= 10 ml , m = 0 ,02g , pH = 3 , ϕ = 250t/min

L'analyse de l'impact de le temps de contact sur l'efficacité de l'adsorption révèle une amélioration graduelle de cette dernière en fonction du temps. Au cours des vingt premières minutes, l'efficacité augmente de 4 % à 38 %, reflétant une adsorption rapide attribuée à la présence d'un nombre important de sites actifs sur la surface du biosorbant. Par la suite, le rendement poursuit sa croissance, bien qu'à une vitesse plus lente, pour atteindre 45 % à 30 minutes, correspondant à une capacité d'adsorption q_e de 18,3 mg/g. Après cette période, l'amélioration du rendement devient marginale et ne dépasse pas 47 % ($q_e = 18,75$ mg/g) ce qui indique une saturation graduelle des sites d'adsorption. Comme le résultat après 30 minutes reste modeste, ce délai a été choisi comme temps de contact optimal, offrant un rendement important tout en diminuant la durée du traitement.

Les travaux de **Rad et al. (2015)** sur l'adsorption du paracétamol indiquent une cinétique initialement rapide au cours des 60 premières minutes, suivie d'un état d'équilibre atteint au-delà de 120 min. Contrairement à ces résultats, notre système se distingue par une cinétique nettement plus rapide, où l'équilibre stationnaire de cet adsorbat est atteint après seulement 30 à 35 min de contact. Cette différence de temps de stabilisation peut s'expliquer par une plus

grande accessibilité ou une réactivité supérieure des sites actifs présents à la surface de notre adsorbant vis-à-vis du paracétamol.

L'analyse des processus d'adsorption nécessite des études cinétique, car elles présentent des informations sur la vitesse et le processus d'adsorption. Les modèles du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre se classent parmi les approches cinétiques les plus courantes (Romdhani et al., 2023).

5. Modèles cinétique

Dans le but de cerner les processus qui gouvernent l'adsorption du paracétamol sur les billes d'alginate et de déterminer la phase limitante de cette opération, nous avons mis en application divers modèles cinétique aux données obtenues expérimentalement :

5.1 Modèle de pseudo premier ordre :

Pour étudier la vitesse d'adsorption, le modèle cinétique de pseudo – premier ordre est exprimé par l'équation suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots(10)$$

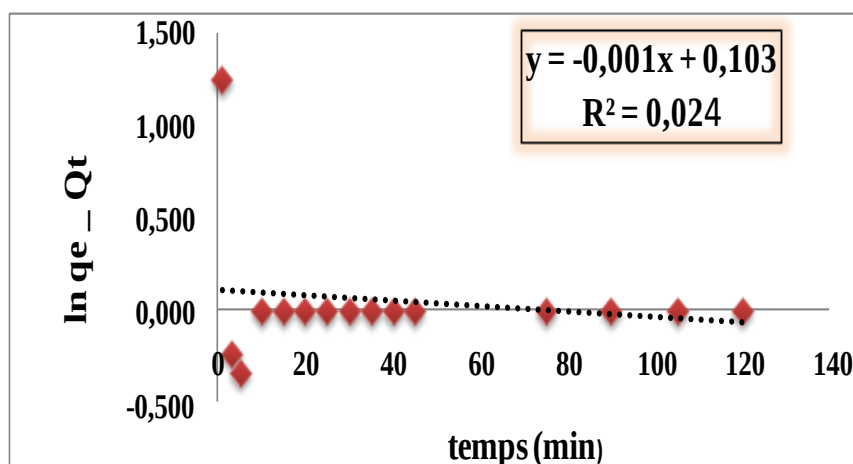


Figure 21: Modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du paracétamol.

Le modèle de pseudo-premier ordre ($\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$) indique une stabilisation rapide après 40 minutes, bien qu'il présente une corrélation statistique faible ($R^2=0,024$).

5.2 Modèle de 2ème pseudo ordre :

Pour modéliser le comportement cinétique global, nous appliquons le modèle de pseudo – second ordre selon l'équation suivante ;

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(11)$$

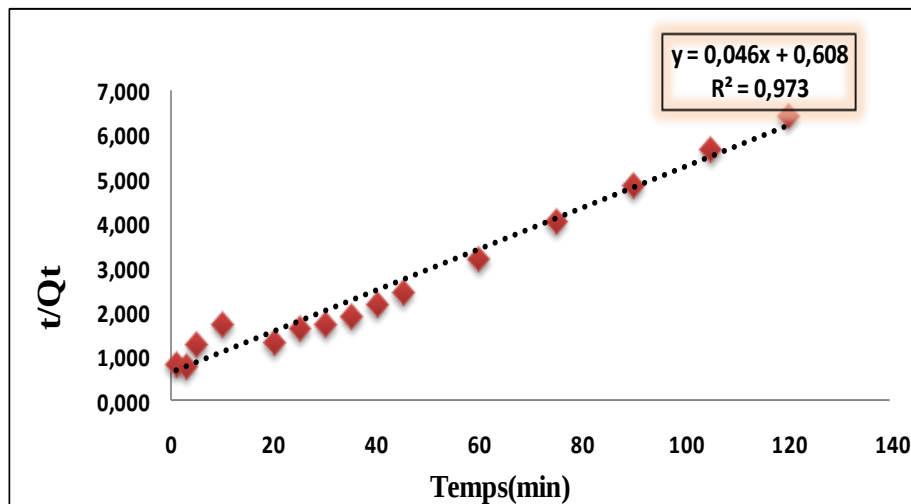


Figure 22 : Modèle de pseudo second-ordre pour l'adsorption du PARA.

L'application du modèle pseudo-second ordre révèle une corrélation linéaire avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,973$. La droite résultante de l'équation est $y = 0,046x + 0,608$. La corrélation Des données expérimentales au modèle cinétique du pseudo-second ordre suggère que le phénomène d'adsorption est surtout contrôlé par les liens chimiques entre les sites réactifs de l'adsorbant et les molécules adsorbées, ce qui indique un processus de chimisorption. **Kang et al. (2019)**

De même que notre étude, l'adsorption du paracétamol par les nanoparticules d'alginate-chitosane réticulées au glutaraldéhyde s'effectue via un mécanisme d'adsorption chimique **Nurmala et al.(2023)**.

5.3 Modèle intra- particulaire

Pour étudier le processus de diffusion intra-particulaire lors de l'adsorption du paracétamol sur les billes d'alginate, nous avons appliqué le modèle de Weber-Morris, défini par l'équation ci-dessous:

$$q_t = K_3\sqrt{t} + C \dots\dots\dots(12)$$

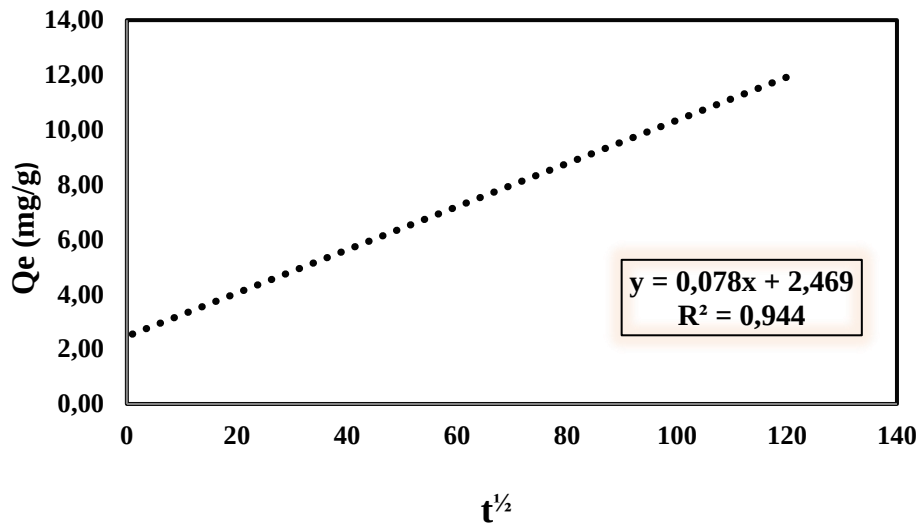


Figure 23: Modélisation de la diffusion intra-particulaire du paracétamol.

La représentation graphique de la capacité d'adsorption en fonction de la racine carrée du temps (q_t vs. $t^{1/2}$) présente un profil multi-linéaire, suggérant que la séquestration du paracétamol par les billes d'alginate s'opère selon plusieurs étapes cinétiques distinctes. La droite de régression, caractérisée par un coefficient de corrélation $R^2=0,944$, ne passe pas par l'origine et affiche une ordonnée à l'origine (C) de 2,469. Ce décalage significatif prouve que la diffusion intra-particulaire, bien qu'impliquée, ne constitue pas l'unique étape limitante du processus. La valeur élevée de la constante C témoigne de l'existence d'une résistance au transfert de masse au sein de la couche limite, indiquant que la vitesse globale d'adsorption est initialement régie par la diffusion externe du paracétamol à travers le film liquide entourant les billes d'alginate.

Conformément à l'équation de Weber et Morris (Eq.13), cette modélisation (Figure 24) permet de distinguer la contribution de la diffusion interne par rapport aux autres mécanismes de transport. Théoriquement, un processus d'adsorption peut être décomposé en quatre phases : le transfert de masse externe, suivi de la diffusion intra-particulaire à travers les macropores, les mésopores, et enfin les micropores (**Kumar et al., 2005**). Cependant, l'analyse de nos résultats (Fig24) met en évidence deux zones cinétiques majeures. La première phase traduit une biosorption quasi instantanée sur la surface externe du composite, où les sites actifs sont les plus accessibles. La seconde phase, plus lente, correspond à la migration graduelle des molécules de polluant vers l'intérieur de la structure poreuse. Le fait que la constante de couche limite soit non nulle ($C \neq 0$) confirme que le mécanisme est complexe : si la phase initiale est dominée par le transfert de masse externe, la progression

ultérieure du système vers l'équilibre est contrôlée par la diffusion au sein du réseau interne du matériau (Singh et Pant, 2006 ; Yi et al., 2019).

5.4 Modèle d'Elovich

Pour examiner le mécanisme cinétique de l'adsorption du paracétamol, les données expérimentales ont été traitées selon le modèle d'Elovich. La linéarisation du modèle d'Elovich a conduit à l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \dots\dots\dots(14)$$

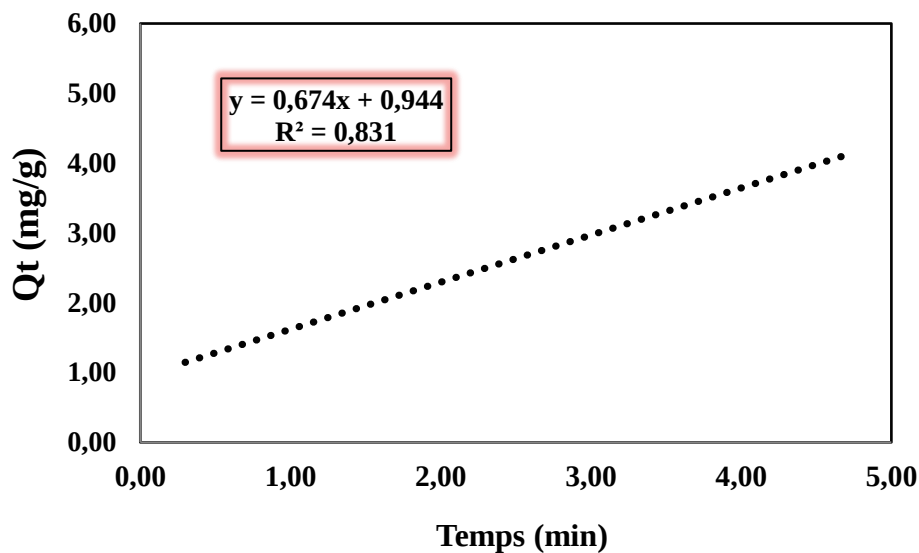


Figure 24: Modélisation d'Elovich de l'adsorption du paracétamol.

L'évaluation du modèle d'Elovich, représentée par la corrélation linéaire entre q_t et $\ln(t)$ (Fig. 25), a généré l'équation de régression $y=0,6749x+0,9445$. Toutefois, le coefficient de détermination obtenu ($R^2=0,8312$) s'avère nettement inférieur à celui du modèle de pseudo-second ordre (PSO). Cette insuffisance statistique suggère que, bien que le modèle d'Elovich soit fréquemment cité dans la littérature pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes (Al-Itawi, .2020), il ne constitue pas le descripteur principal de la cinétique de rétention du paracétamol par nos billes composites nanostructurées. Néanmoins, l'analyse des paramètres α et β issus de ce modèle permet d'apporter des précisions fondamentales sur la nature des interactions aux interfaces.

Le paramètre α (tableau 11) représente la vitesse initiale d'adsorption lorsque q_t tend vers zéro. Dans notre système, les faibles valeurs de α enregistrées indiquent une capture

initiale relativement lente du paracétamol. D'un point de vue structural, ce constat suggère que la matrice d'alginate, en encapsulant les micelles de caséine, impose une certaine résistance à l'accès des molécules de polluant vers les sites actifs internes. Ce phénomène favorise une biosorption progressive et stable sur le long terme plutôt qu'une saturation de surface instantanée. Comme souligné dans la littérature, une valeur de α modérée est souvent le signe d'un mécanisme contrôlé par la diffusion à travers les pores du matériau bio-nanocomposite.

D'autre part, la constante β est inversement proportionnelle à la capacité de désorption et reflète l'étendue de la couverture de surface ainsi que l'énergie d'activation pour la chimisorption. Pour le paracétamol, la valeur de β obtenue est faible, ce qui traduit une interaction moins contraignante entre l'adsorbat et l'adsorbant par rapport à d'autres polluants plus volumineux. Cette observation indique que les forces de liaison, bien que stabilisées par le réseau protéique de la caséine, conservent une certaine souplesse énergétique, rendant la désorption théoriquement plus aisée. En conclusion, l'inadéquation relative du modèle d'Elovich ($R^2 < 0,9$) confirme que le processus n'est pas régi par une chimisorption purement activée et hétérogène, mais qu'il repose sur un mécanisme hybride où les interactions physiques et les liaisons hydrogène jouent un rôle prédominant (**Wu et al., 2009**).

Tableau 11: Les données cinétique de l'adsorption du PARA

Modèle cinétique	PARA
Pseudo premier-ordre	$R^2 = 0,024$ $Q_e(\text{théo}) = 1,27 \text{ mg/g}$ $Q_e(\text{exp}) = 18,73 \text{ mg/g}$ $K_1 = 0,0023$
Pseudo second-ordre	$R^2 = 0,9739$ $Q_e(\text{théo}) = 21,43 \text{ mg/g}$ $Q_e(\text{exp}) = 18,73 \text{ mg/g}$ $K_2 = 0,00358$
Elovich	$R^2 = 0,831$ $\alpha = 2,74$ $\beta = 1,48$
Diffusion intra- particulaire	$R^2 = 0,944$ $K_3 = 0,078$ $C = 2,469$

D'après les résultats obtenus de tableau 0, la capacité d'adsorption du PARA à l'équilibre (Q_e) égale à **18,73 mg/g** et la valeur trouvée expérimentalement est égales à **21,43 mg/g** pour PARA. La faible divergence observée entre les valeurs prédites par le modèle et les données mesurées à l'équilibre confirme que le modèle de pseudo-second ordre est le plus apte à décrire fidèlement la dynamique de biosorption (**Afolabi et al., 2020**).

6.Effet de la concentration initiale

Une série des solutions de paracétamol (5–50 ppm) ont été traitées avec 0,02 g de billes d'alginate les résultats sont présentés dans la figure suivante :

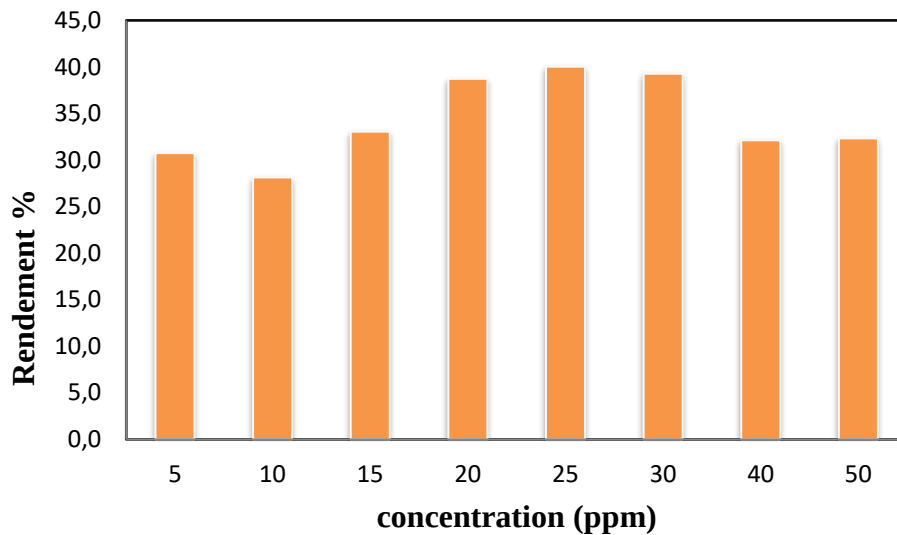


Figure 25 : Rendement d'extraction en fonction de la concentration.

[PARA] = 20 ppm , V = 10 ml , m = 0,02 g , pH_i = 3.0 , ϕ = 250 t/min , $t_{\text{agitation}}$ = 30 min

Le diagramme ci-dessous montre que le rendement d'extraction augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale, passant d'environ 30,7% à 5 ppm pour atteindre une valeur optimale de 38,72% à 20 ppm, puis son maximum de 40,02% à 25 ppm.

Dans cette étude, la concentration de 20 ppm a été sélectionnée comme condition optimale pour la suite des expériences. Ce choix se justifie par le fait que cette concentration permet d'obtenir un rendement d'extraction élevé tout en préservant une excellente stabilité structurale des billes d'alginate (évitant leur dégradation ou saturation précoce au cours du processus). Au-delà de 25 ppm (de 30 à 50 ppm), on observe une diminution du rendement d'élimination, ce comportement se rapporte à la saturation des sites actifs à la surface. Aux fortes concentrations, le flux moléculaire de l'adsorbat dépasse la capacité d'accueil globale de l'adsorbant. Le nombre de sites actifs chimiquement stables étant fixe et invariant, le système atteint instantanément un état de saturation chimique. Cet encombrement des sites de surface vacants inhibe tout échange électronique ou établissement de liaisons chimiques supplémentaires, ce qui se traduit mathématiquement par une décroissance de la capacité d'adsorption à l'équilibre (Nurmala, 2023).

En comparant nos résultats avec la littérature, un comportement mécanique analogue est observé en dépit de légères variations quantitatives quant à la position de l'optimum. En effet, les travaux de la littérature rapportent un équilibre d'adsorption du paracétamol atteint à une concentration initiale de 16 ppm, correspondant à une capacité d'adsorption maximale de

(14,3396 mg/g), suivi également d'une décroissance des performances aux fortes charges (Nurmala. 2023).

7.Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent les relations entre l'adsorbat et l'adsorbant, et sont essentiels pour optimiser l'usage de tout matériau adsorbant. Le profil de l'isotherme offre des renseignements cruciaux concernant le type et l'équilibre des interactions en présence, tout comme l'attraction des molécules vers la surface adsorbante. Pour modéliser les isothermes d'adsorption, diverses expressions mathématiques sont employées. Certaines s'appuient sur une compréhension simplifiée et physique du phénomène, alors que d'autres se fondent sur des méthodes expérimentales et sont principalement utilisées pour adapter et mettre en corrélation les données expérimentales (Musah et al. 2022).

7.1 Isotherme de Freundlich

Pour l'assainissement de l'environnement et le traitement des eaux résiduares issues de l'industrie pharmaceutique, l'équilibre de Freundlich, qui décrit une adsorption sur une surface non uniforme, a été employé afin d'examiner les relations entre l'adsorbant et les substances pharmaceutiques Hashemzadeh et al.(2024).

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

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} K_f + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \dots \dots \dots (15)$$

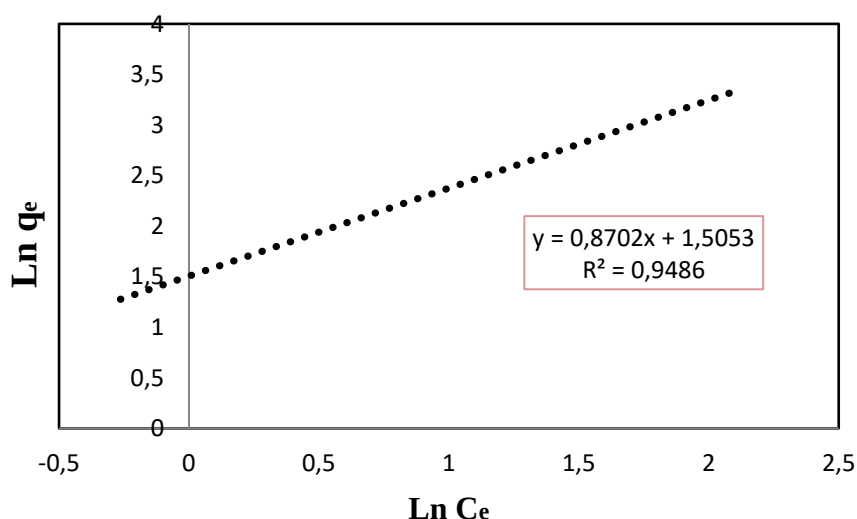


Figure 26 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de paracétamol par le biosorbent

La linéarisation du modèle de Freundlich montre une excellente corrélation avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9486$. Les points expérimentaux sont très proches de la droite de régression ($y = 0,8702x + 1,5053$). Cela indique que le modèle de Freundlich décrit parfaitement le processus d'adsorption, suggérant une adsorption sur une surface hétérogène en multicouches.

Des valeurs importantes de K_f indiquent une capacité accrue du matériau à l'adsorption, alors que le paramètre n permet d'évaluer l'intensité du processus ainsi que l'impact de la concentration de l'adsorbat. Des valeurs de n supérieures à 1 sont caractéristiques d'une adsorption favorable. Ces résultats démontrent que le processus d'adsorption a lieu sur une surface hétérogène avec le développement de multicouches, qui est potentiellement dominé par des interactions d'empilement π - π (Osobamiro et Oladipo. 2022).

7.2 Isotherme de Langmuir

L'Isotherme d'adsorption de Langmuir est basé sur le concept d'une adsorption en monocouche sur une surface présentant un nombre limité de sites identiques, sans interactions latérales entre les éléments adsorbés. Par ailleurs, aucune contrainte stérique ou interaction latérale n'est observée entre les molécules adsorbées et les sites proximité .Oladimeji et al., (2024).

Les principes du modèle d'adsorption de Langmuir sont démontrés par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_1 q_{max}} \dots \dots \dots (14)$$

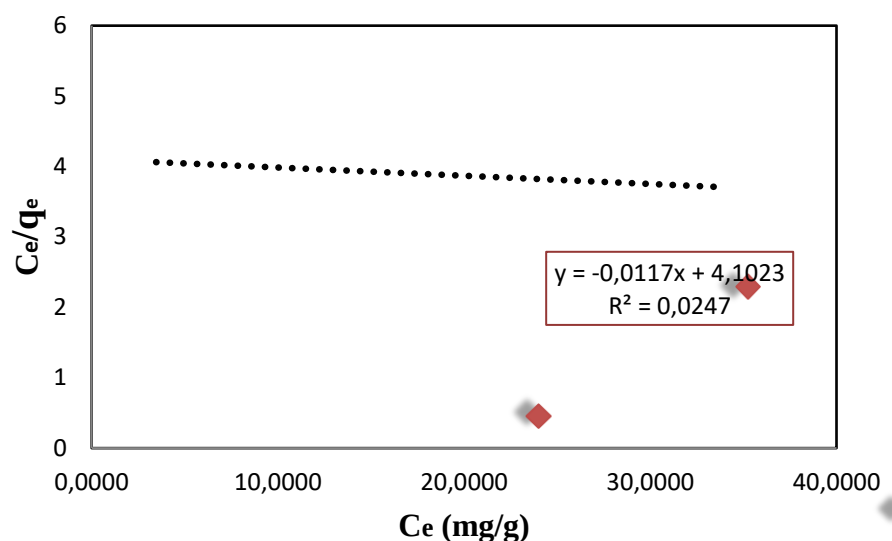


Figure 27 : Isotherme de Langmuir pour l’extraction du paracétamol par le biosorbant.

Contrairement à Freundlich, la représentation linéaire du modèle de Langmuir montre une forte dispersion des points expérimentaux par rapport à la droite de régression. Le coefficient de détermination obtenu est extrêmement faible ($R^2 = 0,0247$). Cette valeur montre clairement que le modèle de Langmuir n'est pas du tout adapté pour décrire le mécanisme d'adsorption dans cette étude.

Le modèle d’adsorption de Langmuir décrit une rétention en monocouche de l’adsorbant énergétiquement homogène, il repose sur l’hypothèse d’interactions latérales négligeables entre les molécules adsorbées, les sites d’adsorption présentant tous une énergie uniforme (**Rey-Mafull et al., 2014**).

Les paramètres des modèles Langmuir et de Freundlich obtenus à partir des données expérimentales sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12 :les paramètres des isothermes d’adsorption de Langmuir et de Freundlich.

Modèles	PARA
Modèle de Langmuir	$Q_{\max} = 90,91$
	$K_L = 0,0026$
	$R^2 = 0,0247$
Modèle de Freundelich	$K_f = 4,0918$
	$R^2 = 0,9486$
	$n = 1,1494$

8. Effet du du contre ion

Le diagramme ci-dessous illustre l'influence de la force ionique sur le taux d'extraction du paracétamol, en employant trois sels distincts (NaCl, KCl et $C_2H_3NaO_2$) à différentes concentrations (0,01 M ; 0,02 M ; 0,03 M) :

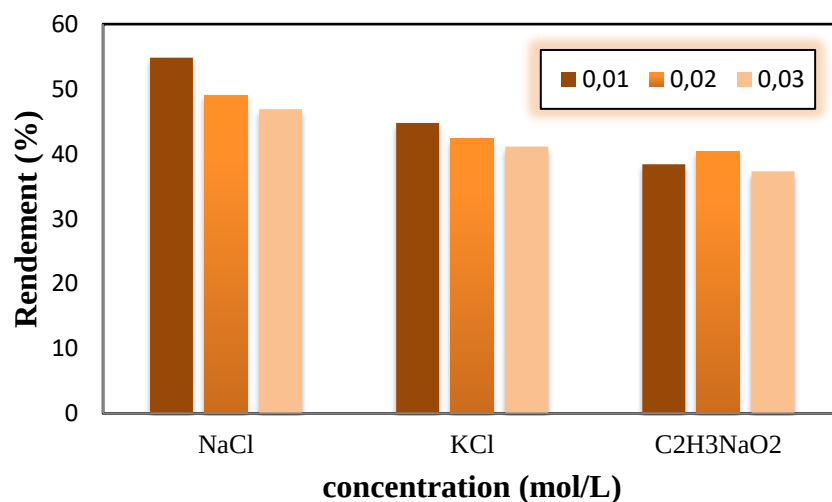


Figure 28 :Effet de la force ionique sur l’adsorption du paracétamol par les billes d’alginate-caséine.

[PARA] =20ppm , V = 10ml , m = 0,02g , pHi = 3.0 , ϕ = 250t/min , tps = 30min

Cette figure démontre que la nature de l'électrolyte a un effet significatif sur l'adsorption du paracétamol sur les billes d'alginate-caséine. Les pics de rendement se constatent en premier lieu avec le NaCl, puis avec le KCl et enfin le CH_3COONa . Lors d'une concentration

de 0,01 mol.L⁻¹, le NaCl présente un taux de rendement précis de 54%, tandis que celui du KCl s'établit à 45% et celui du CH₃COONa à 38%. Une légère baisse du rendement d'adsorption, spécialement pour le NaCl et le KCl, est observée lorsque la concentration des électrolytes passe de 0,01 à 0,03 mol.L⁻¹. Cette baisse peut être imputée à la hausse de la force ionique du milieu, qui génère un effet d'écran électrostatique. Ce dernier réduit l'accessibilité des sites actifs et affaiblit les interactions (notamment les liaisons hydrogène et les forces de dispersion) entre les molécules de paracétamol et la matrice polymérique.

De plus, la supériorité du NaCl suggère que les ions Na⁺ interfèrent moins avec les mécanismes de capture du polluant que les ions K⁺ ou les anions acétate. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par le plus petit rayon ionique du sodium, induisant une moindre gêne stérique au niveau des sites de liaison de la caséine. En conclusion, l'adsorption du paracétamol sur ce composite est optimisée en présence d'une faible concentration de NaCl, soulignant l'importance de la composition saline des effluents dans le cadre d'une application réelle.

À l'inverse, en présence d'acétate de sodium, le rendement global demeure inférieur comparativement aux deux autres sels, tout en manifestant une légère fluctuation transitoire à 0,02 M avant de chuter à nouveau à la concentration maximale.

Nos résultats sont globalement en accord avec ceux rapportés dans la littérature (**Azri et al., 2024**), les conclusions indiquent qu'une majoration du taux de NaCl provoque en règle générale une réduction de la capacité d'adsorption des contaminants, du fait de la concurrence des particules (Na⁺/Cl⁻) avec les molécules de l'adsorbat et des changements dans les interactions électrostatiques à l'interface solide-solution.

Par exemple, certains auteurs soutiennent que la constitution de volumineuses couches d'hydratation par les ions Na⁺ et Cl⁻ entraîne une réduction de la solubilité du paracétamol au sein de la phase liquide. En "accaparant" les molécules d'eau disponibles, ces espèces ioniques affaiblissent les interactions entre le solvant et le paracétamol. Ce processus induit un effet de relargage (*salting-out*) qui diminue la solubilité du paracétamol et promeut sa migration vers l'interface de l'adsorbant, optimisant ainsi son retrait du système aqueux (**Islam et al., 2024**).

9. Effet de température et paramètres thermodynamiques

L'effet de la température sur le rendement d'adsorption du paracétamol a été étudié aux températures 18, 25, 35, 45, 55, 65 °C afin d'évaluer son impact sur l'efficacité de l'adsorption. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous :

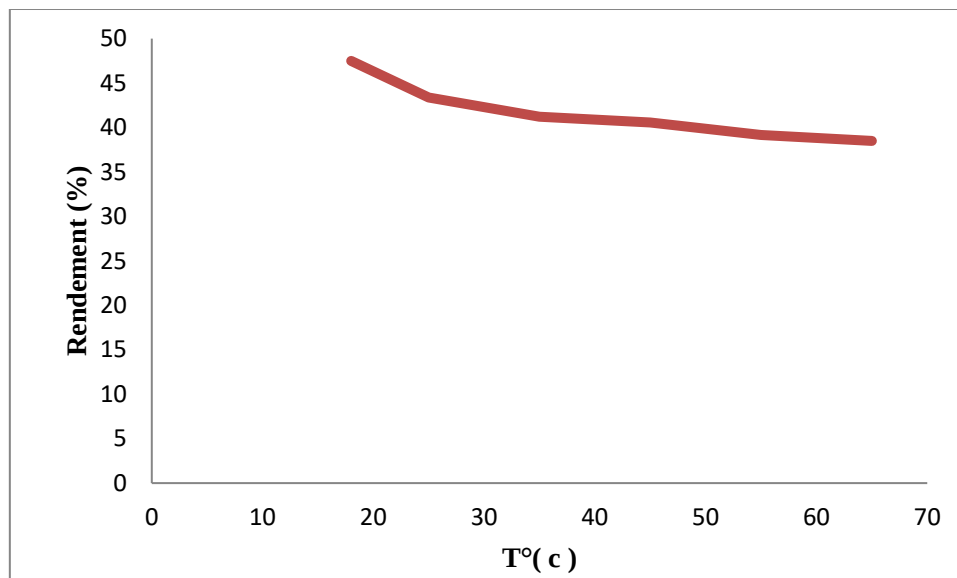


Figure 29 : Rendement d'extraction en fonction de la température

[PARA] = 20ppm , V = 10 ml , m = 0,02g , pH_i = 3 , ϕ = 250t/min , $t_{\text{agitation}}$ = 30min

Le graphe démontre qu'une augmentation de température induit une diminution constante du rendement. En effet, le rendement diminue de 47,49% à 18 °C pour atteindre 38,49 % à 65°C. Cette baisse suggère que les fortes températures ne favorisent pas l'extraction dans ces conditions expérimentales. Ainsi une température basse ou modérée permet d'obtenir un meilleur rendement d'extraction. A une température de 25 °C, l'efficacité d'élimination connaît une amélioration notable.

L'amélioration de l'efficacité constatée à 25 °C pourrait résulter d'un équilibre optimal entre l'énergie nécessaire pour déloger les molécules d'eau hydratant la surface du composite et l'affinité chimique pour le paracétamol. Ces observations concordent avec les travaux de **(Nguyen et al., 2020)**, qui souligne que si une température modérée peut favoriser l'accessibilité des pores, une chaleur excessive affaiblit systématiquement la stabilité des complexes de coordination formés aux interfaces.

Les conclusions tirées sont conformes aussi à celles des travaux antérieurs de **Villaescusa et al., 2011** qui soulignent une augmentation légère de l'adsorption entre 25 et 30°C.

À l'opposé des données mentionnées dans les études existantes, l'effet de la température sur le processus d'adsorption du paracétamol à l'opposé de ce qui est décrit dans la littérature, l'adsorption du paracétamol est améliorée par la température dans une intervalle de 10 à 60 °C, un maximum ayant été noté à 40 °C. Ce phénomène pourrait être dû à la meilleure diffusion des molécules adsorbées et à l'activation des interactions entre l'adsorbat et le biosorbant (Sajid et al. 2022).

10. Etude thermodynamique

L'analyse thermodynamique du phénomène d'adsorption offre la possibilité de définir les indicateurs thermodynamiques clés, tels que l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et la libre énergie de Gibbs (ΔG°), en appréciant l'effet de la température sur le système examiné (Liang et al. 2023).

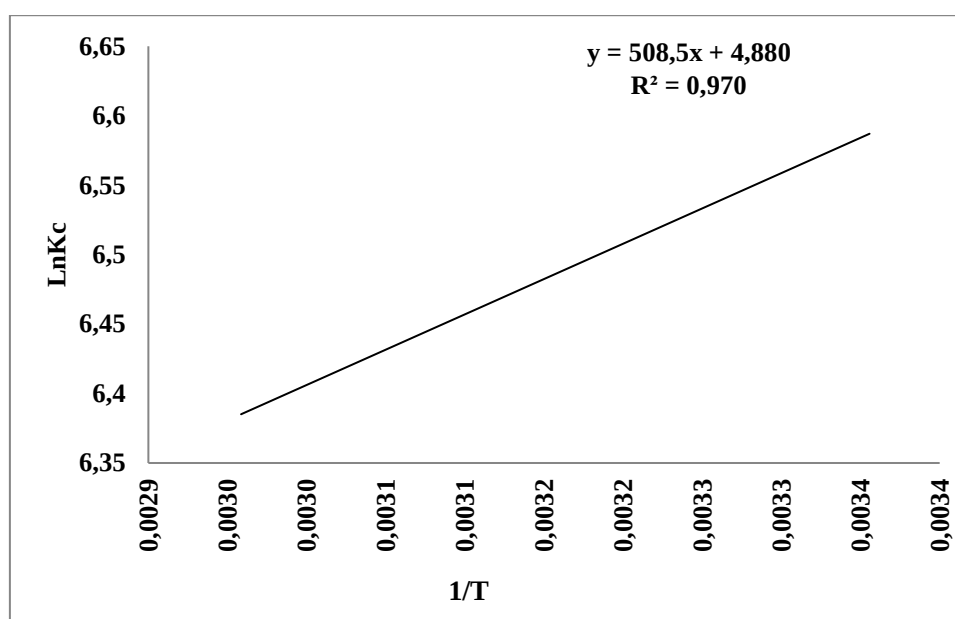


Figure 30: L'évolution du LnK en fonction de 1/T pour paracétamol

Le tracé de $\ln(K_c)$ en fonction de l'inverse de la température (Figure 31) nous a permis de calculer aisément la ΔH° , ΔS° et ΔG° .

$$\Delta G^\circ = - RT. \ln (K_c)..... (15)$$

$$\ln (K_c) = - (\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R) (16)$$

les paramètres thermodynamiques calculés sont présentés dans le tableau 13

Tableau13 : Les paramètres thermodynamique (ΔH , ΔS et ΔG)

	T(K)	PARA
ΔH (KJ/mol)		- 4228
ΔS (J/mol.K)		+0,587
ΔG (KJ/mol)	298	- 31,33
	308	- 31,44
	318	- 31,85
	328	-32,09
	338	- 32,47

Les grandeurs thermodynamiques ΔG , ΔH , ΔS sont des indicateurs principaux pour évaluer la spontanéité et la possibilité de l'application des processus d'adsorption, qu'il se relève physique ou chimique (Ahmed et Taha, 2025).

En plus à la corrélation négative entre la température et le rendement d'adsorption, l'évaluation des paramètres thermodynamiques a permis d'obtenir une enthalpie standard positive ($\Delta H^\circ < 0$), ce qui définit théoriquement le processus comme étant de nature exothermique (Sajid et al. 2022). Ce caractère exothermique explique la diminution du rendement d'adsorption constatée lors de l'élévation de la température (de 18 °C à 65 °C) : conformément au principe de Le Chatelier, un apport thermique extérieur déplace l'équilibre vers la phase liquide, favorisant ainsi la désorption du soluté. La faible amplitude de cette enthalpie (inférieure à 20 kJ/mol) suggère que les interactions prédominantes sont des forces physiques, telles que les liaisons hydrogène et les interactions d'empilements de type $\pi-\pi$ entre le cycle benzénique du paracétamol et les résidus aromatiques de la caséine.

L'examen des paramètres thermodynamiques souligne le changement de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) en réponse à la température. Les valeurs négatives de ce paramètre (Tableau 13) attestent sans ambiguïté la faisabilité thermodynamique et le caractère spontané du processus d'adsorption. En accord avec les observations de (Akköz et Coşkun, 2024) la diminution des valeurs de ΔG° avec l'élévation de la température suggère une affinité accrue aux interfaces à mesure que l'énergie thermique augmente. L'ordre de grandeur de ΔG° (autour de -31 kJ/mol) suggère une interaction qui se situe à la frontière entre la physisorption et une chimisorption faible. Cela indique que le paracétamol est solidement

retenu dans la matrice protéique de la caséine, probablement par un réseau de liaisons coopératives (Tunali et al., 2006).

De plus, la valeur positive de l'entropie standard ($\Delta S^\circ = +0,587\text{J/mol}\cdot\text{K}$) traduit une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide lors du processus. Ce phénomène, également rapporté dans l'étude de Akküz et Coşkun (2024), s'explique par la libération des molécules d'eau initialement adsorbées sur les sites actifs. Lorsqu'une molécule de paracétamol est capturée, elle déplace plusieurs molécules d'eau pré-adsorbées, entraînant ainsi un gain net d'entropie pour le système global.

12. Étude du Docking Moléculaire : Mécanismes d'interaction Caséine-Paracétamol

Afin de valider les performances d'adsorption observées expérimentalement et de comprendre la sélectivité du composite caséine-alginate vis-à-vis du paracétamol, une simulation de docking moléculaire a été réalisée. L'objectif était d'identifier les sites d'ancrage préférentiels sur la structure protéique de la caséine, utilisée ici comme phase active du biosorbant.

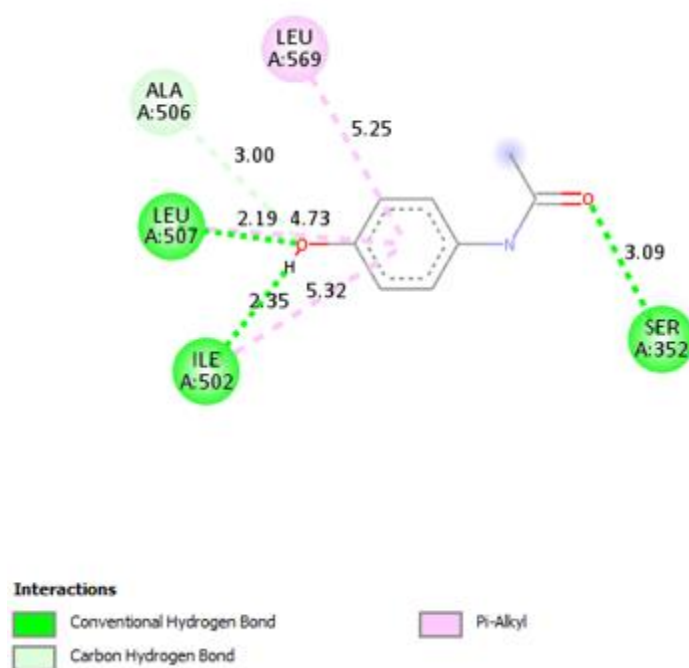


Figure 31 : Diagramme 2D du complexe caseine/paracétamol et les résidus d'interactions.

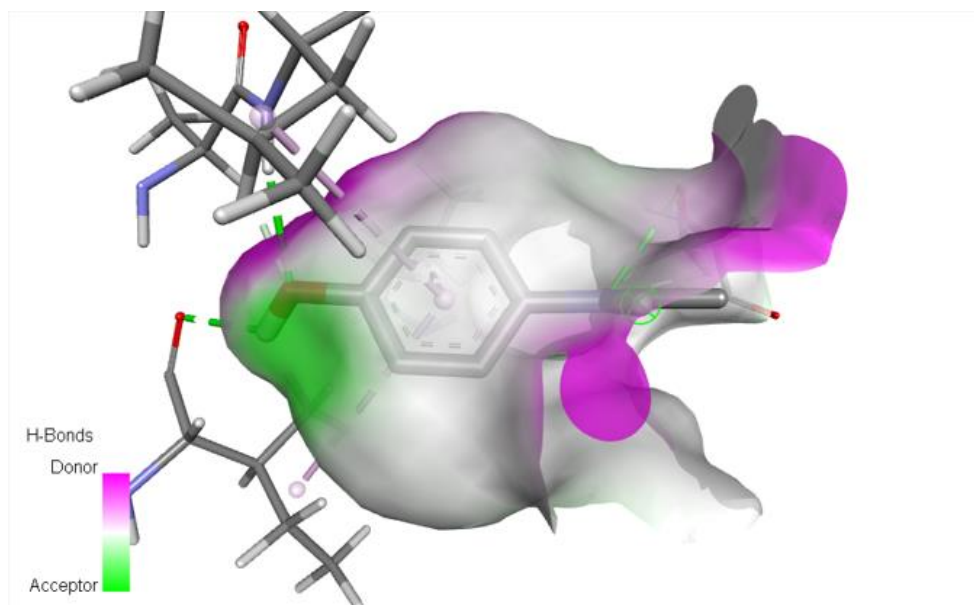


Figure 32: Diagramme 3D de l'interaction entre le paracétamol et le site actif de la caséine.

Après visualisation des résultats du docking par Biovia (discovery studio 2024), les calculs révèlent une affinité de liaison significative de **-7,0 kcal/mol**, confirmant la forte prédisposition du paracétamol à se loger dans les cavités hydrophobes de la caséine. Une étude similaire sur la caséine comme biosorbant pour l'élimination du bleu de méthylène faite par **Bendellaa et Amara-Rekkab (2025)**, qui ont trouvé une énergie de liaison de **-6,7 Kcal/mol**.

L'analyse topologique de la meilleure pose (Figure 31) montre que le polluant est stabilisé par un réseau complexe d'interactions non covalentes :

Liaisons Hydrogène Conventiionnelles : Ce sont les piliers de la stabilité du complexe. On observe une liaison forte entre l'oxygène du groupement carbonyle du paracétamol et le résidu SER 352 (3,09 Å). De plus, le groupement hydroxyle (-OH) du polluant établit deux ponts hydrogène critiques avec LEU 507 (2,19 Å) et ILE 502 (2,35 Å). Ces distances courtes témoignent d'une interaction chimique robuste.

Interactions Hydrophobes (Pi-Alkyl) : Le noyau aromatique du paracétamol joue un rôle clé en interagissant avec les chaînes latérales aliphatiques de la caséine, notamment avec LEU 569 (5,25 Å) et ILE 502 (5,32 Å). Ces interactions de type Pi-Alkyl renforcent le maintien de la molécule au sein de la poche de liaison.

Complémentarité de Surface : La cartographie du potentiel électrostatique (MEP) et des surfaces donneur/accepteur (Figure 32) montre un ajustement spatial quasi parfait. Le

paracétamol s'insère dans une zone où les zones vertes (accepteurs) et violettes (donneurs) de la caséine épousent ses propres groupements fonctionnels.

L'interprétation de ces données théoriques permet de clarifier le rôle de la caséine au sein du composite fabriqué avec l'alginate. Si l'alginate de sodium assure la structure poreuse et l'attraction électrostatique initiale (notamment via ses groupements carboxylates), la caséine agit comme un véritable "piège chimique" spécifique.

La présence de résidus aminés tels que la Sérine, l'Isoleucine et la Leucine crée des micro-environnements hautement réactifs. La dualité du paracétamol (un cycle aromatique hydrophobe et des fonctions polaires amine/hydroxyle) trouve dans la caséine un partenaire idéal. Le fait que le score d'affinité soit de -7,0 kcal/mol suggère que l'adsorption n'est pas une simple physisorption de surface, mais implique des forces intermoléculaires dirigées et stables, ce qui confirme l'adéquation du modèle pseudo second ordre.

Dans le contexte du traitement des eaux, cette synergie est capitale. L'immobilisation de la caséine dans l'alginate permet non seulement une récupération facile du sorbant (sous forme de billes), mais elle expose également ces sites de haute affinité identifiés par docking. Ces résultats corroborent les modèles cinétiques et les isothermes de Freundlich obtenus, confirmant que le mécanisme prédominant repose sur une complexation multi-site où la caséine fournit les centres actifs de haute énergie nécessaires à la capture efficace des résidus pharmaceutique

Conclusion

L'objectif de cette étude était d'examiner l'efficacité des billes d'alginate dans l'extraction du paracétamol, un micropolluant pharmaceutique résultant des rejets domestiques et hospitaliers, dans les milieux aqueux. Il s'aligne sur la question de la pollution de l'eau par les traces de médicaments et sur une initiative visant à valoriser les matériaux d'origine biologique. Ce travail a examiné l'impact de divers facteurs expérimentaux, en particulier la concentration initiale du contaminant, le pH de l'environnement, la durée d'interaction, la température, le brassage mécanique et l'influence de la présence de sel.

Les conclusions suivantes se dégagent des résultats obtenus : L'étude cinétique a montré que l'adsorption du paracétamol atteint rapidement l'équilibre avec une capacité d'adsorption plutôt prometteuse de 18,6 mg/g. Le processus est correctement décrit par le modèle du pseudo second ordre, suggérant une prédominance des interactions de nature chimique entre le polluant et les sites actifs des billes d'alginate-caséine. L'influence du pH a mis en évidence une amélioration de l'efficacité en milieu acide, soulignant le rôle déterminant des conditions du milieu dans le rendement d'élimination. L'ajout de NaCl a favorisé les performances d'adsorption, ce qui indique l'implication des interactions électrostatiques dans le mécanisme d'élimination.

L'étude des isothermes a montré que le comportement du système est mieux représenté par l'isotherme de Freundlich qui se traduit par une adsorption sur surface hétérogène, traduisant une distribution non uniforme des sites actifs. L'étude thermodynamique a démontré un processus globalement exothermique et spontané (ΔG° négatif), associé à une enthalpie positive et à une entropie négative, qui traduit une meilleure organisation à l'interface solide/liquide lors de la fixation du polluant.

En somme, cette recherche souligne l'efficacité des billes d'alginate en tant qu'adsorbant performant pour l'élimination du paracétamol dans les eaux polluées, et met en évidence l'importance d'identifier des réponses durables basées sur des matériaux biosourcés, économiques et écologiques.

Les perspectives

- Étude de l'effet de la force ionique (NaCl), qui a montré des résultats intéressants sur l'adsorption du paracétamol.
- Optimisation des billes d'alginate pour améliorer davantage leur capacité d'élimination du paracétamol.
- Évaluation des performances en présence d'autres polluants et dans des eaux réelles.
- Développement de systèmes hybrides et réalisation d'essais en continu à l'échelle pilote pour une application pratique.

Les références bibliographiques

ADEWUMI, C. N., AGBAGHARE, E. D., & EMMANUEL, E. J. (2025). Kinetics–thermodynamics integration for improved understanding of adsorption mechanisms: A critical perspective. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 27(02), 417–443. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2025.27.2.2833>

Adewuyi, A. (2020). Chemically modified biosorbents and their role in the removal of emerging pharmaceutical waste in the water system. *Water*, 12(6), 1551. <https://doi.org/10.3390/w12061551>

Afolabi, I. C., Popoola, S. I., & Bello, O. S. (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>

Agarwal, N. (2022). Paracetamol—A contaminant of high concern: Existence in environment and adverse effects. *Pharmaceutical Drug Regulatory Affairs Journal*, 5(1). ن و ر ش ا. <https://doi.org/10.23880/PDRAJ-16000128>

Ahmed, S. H., et al. (2022). Study of the use of activated carbon prepared from Eichhornia crassipes plant for removing paracetamol from aqueous solutions. *Engineered Science*, 20, 321–329.

Ahmed, S. H., & Taha, A. A. R. (2025). Study of the use of activated carbon prepared from Eichhornia crassipes plant for removing paracetamol from aqueous solutions. *Tikrit Journal of Engineering Sciences*, 32(4), 2309. <https://doi.org/10.25130/tjes.32.4.30>

Akkoz, Y., & Coşkun, R. (2025). Magnetized cellulosic material from Cannabis biomass as a green adsorbent: Effective removal of paracetamol from wastewater. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15, 16691–16705. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-06322-6>

Akram, M., & Soonmin, H. (2024). A clinical review of protein. *African Journal of Biomedical Research*, 27(4s), 1–5.

AlAqarbeh, M. (2022). Adsorption phenomena: Definition, mechanisms, and adsorption types: A short review. *Rhazes: Green and Applied Chemistry*, 13, 43–51

Alaqarbeh, M., Al-Hadidi, L., Hammouti, B., & Bouachrine, M. (2022). Water pollutions: Sources and human health impact. A mini-review. Moroccan Journal of Chemistry, 10(4), 891–900. <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v10i4.34497>

Ali Redha, A. (2020). Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 27(1), 183–193. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1756177>

Al-Itawi, H. (2020). Removal of paracetamol from wastewater by calcined gypsum: Adsorption and kinetics study. Jordanian Journal of Engineering and Chemical Industries, 3(1), 11–18. <https://doi.org/10.48103/jjeci322020>

Al-Muttair, A. K., Al-Easawi, N. A. R., & Mustafa, S. A. (2022). Using adsorption as means to treat water pollution. Journal of Biotechnology Research Center, 16(1), 37–47. <https://doi.org/10.24126/jobrc.2022.16.1.627>

Amaku, J. F., Amadi, O. K., Mtunzi, F. M., & Greener, J. (2025). Adsorption capacity of nanocomposite synthesized using biochar sourced from *Telfairia occidentalis* stem and titanium oxide for the removal of acetaminophen. Biomass Conversion and Biorefinery, 15, 30827–30840. <https://doi.org/10.1007/s13399-025-06907-9>

Arumugam, A., Lee, K. E., Ng, P. Y., Shamsuddin, A. S., Zulkifi, A., & Goh, T. L. (2026). Pharmaceuticals in water: Fate, health risks, treatment and governance for sustainable management. Water, Air, & Soil Pollution, 237, 828. <https://doi.org/10.1007/s11270-026-09479-0>

Asaduzzaman, M., Pütz, T., & Gebhardt, R. (2022). Citrate effect on the swelling behaviour and stability of casein microparticles. Scientific Reports, 12, 18401. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23096->

Aziz, K. H. H., Mustafa, F. S., Karima, M. A. H., & Hama, S. (2025). Pharmaceutical pollution in the aquatic environment: advanced oxidation processes as efficient treatment approaches: a review. Materials Advances, 6, 3433. <https://doi.org/10.1016/j.matadv.2023.03.013>

Azulay, H., Aviv, L., Nir Q. (2022): How Similar Are Proteins and Origami? Biomolecules, <https://doi.org/10.3390/biom12050622>

Baari, M. J., Rudi, L., & Harimu, L. (2025). Adsorption isotherms, thermodynamics, and kinetics of activated carbon as adsorbent to water pollutants: a review. Chimica Techno Acta, 12(2), 12214. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2025.12.2.14>

Bello, O. S., Alao, O. C., Alagbada, C., Agboola, O. S., Omotoba, O. T., & Abikoye, O. R. (2021). A renewable, sustainable and low-cost adsorbent for ibuprofen removal. *Water Science and Technology*, 83(1), 111–122. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.551>

Benmansour, Y. (2022). Extraction liquide-solide de UO_2^{2+} par divers matériaux organiques et inorganiques : Optimisation des procédés [Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen]. Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP), Faculté des Sciences, Département de Chimie, Tlemcen, Algérie .

Chemingui, H., Riahi, R., Ben Salem, W., Dbouba, H., Bensacia, N., & Hannechi, A. (2025). Modified *Ceratonia siliqua* as low-cost biosorbent for paracetamol removal: equilibrium study and optimization via Box-Behnken design. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15, 17887–17904. <https://doi.org/10.1007/s13399-025-06835-8;3>

Chidiac, A. S., Buckley, N. A., Noghrehchi, F., & Cairns, R. (2024). Paracetamol (acetaminophen) overdose and hepatotoxicity: Mechanism, treatment, prevention measures, and estimates of burden of disease. *Clinical Toxicology*. <https://doi.org/10.1080/15563650.2024.2416740>

Correa-Navarro, Y. M., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2020). Biochar from fique bagasse for removal of caffeine and diclofenac from aqueous solution. *Molecules*, 25(8), 1849. <https://doi.org/10.3390/molecules25081849>

Danat, B. T., Wuana, R. A., Chahul, H. F., & Iorungwa, M. S. (2026). Review of adsorption isotherms models. *Applied Water Science*, 16, 72. <https://doi.org/10.1007/s13201-025-02682-0>

El Messaoudi, N., Miyah, Y., Georgin, J., Franco, D. S. P., Yilmazoglu, M., Kouka, T., & Messali, M. (2026). Sustainable casein-derived materials for water purification: Opportunities, challenges, progress, and perspectives. *Reactive and Functional Polymers*, 220, 106612. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2025.106612>.

Estrada-Almeida, A. G., Castrejón-Godínez, M. L., Mussali-Galante, P., Tovar-Sánchez, E., & Rodríguez, A. (2024). Pharmaceutical pollutants: Ecotoxicological impacts and the use of agro industrial waste for their removal from aquatic environments.

Fares, A. (2026). Implications for health and disease: understanding the role of protein kinases in cellular signaling. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research (BJSTR)*, 65(3), Article 010202, pp. 57749–577xx. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2026.65.010202>

Floret, C., Monnet, A.-F., Micard, V., Walrand, S., & Michon, C. (2021). Replacement of animal proteins in food: How to take advantage of nutritional and gelling properties of alternative protein sources. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1956426>

Georgin, J., Meili, L., & Franco, D. S. P. (2024). A critical review of the application of biosorption as alternative methods in wastewater treatment. *Latin American Developments in Energy Engineering (LADEE)*, 5(2), 9-28. <https://doi.org/10.17981/ladee.05.02.2024.2>

Grisales-Cifuentes, C. M., Serna-Galvis, E. A., Porras, J., Flórez, E., Torres-Palma, R. A., & Acelas, N. (2021). Kinetics, isotherms, effect of structure, and computational analysis during the removal of three representative pharmaceuticals from water by adsorption using a biochar obtained from oil palm fiber. *Bioresource Technology*, 326, 124753. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124753>

Gunawardene, O. H. P., Gunathilake, C. A., Vikrant, K., & Amaraweera, S. M. (2022). Carbon Dioxide Capture through Physical and Chemical Adsorption Using Porous Carbon Materials: A Review. *Atmosphere*, 13(3), 397. <https://doi.org/10.3390/atmos13030397>

Hlady, V., & Buijs, J. (1996). Protein adsorption on solid surfaces. *Current Opinion in Biotechnology*, 7(1), 72–77. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(96\)80098-X](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(96)80098-X)

Islam, M. A., Nazal, M. K., Sajid, M., & Suliman, M. A. (2024). Adsorptive removal of paracetamol from aqueous media: A review of adsorbent materials, adsorption mechanisms, advancements, and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 123976. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.123976>

Islam, S., Abunaser, M., Khandakar, M. M. H., Mannan, M., Rashid, M. H., & Islam, M. A. (2024). Casein, whey protein and non-protein nitrogen content of milk to identify water, sugar and flour adulterated milk. *Bangladesh Journal of Animal Science*. <http://www.banglajol.info/index.php/BJAS>

Jaeschke, H., & Ramachandran, A. (2024). Acetaminophen hepatotoxicity: Paradigm for understanding mechanisms of drug-induced liver injury. *Annual Review of Pathology: Mechanisms of Disease*, 19, 453–478. <https://doi.org/10.1146/annurev-pathmechdis-051122094016>

Jagaba, A. H., Lawal, I. M., Birniwa, A. H., Affam, A. C., Usman, A. K., Soja, U. B., Saleh, D., Hussaini, A., Noor, A., & Yaro, N. S. A. (2024). Sources of water contamination by heavy metals. In *Membrane technologies for heavy metal removal from water and wastewater* (pp. 3–27). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003326281-2>

Khosa, M. A., & Ullah, A. (2018). Mechanistic insight into protein supported biosorption complemented by kinetic and thermodynamics perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, 252, 30–53. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.02.00>

Kılıç, Z. (2021). Water pollution: Causes, negative effects and prevention methods. *Istanbul Sabahattin Zaim University Journal of the Institute of Science and Technology*, 3(1), 129–132. <https://doi.org/10.47769/izufbed.862679>

Kumar, K. V., Ramamurthi, V., & Sivanesan, S. (2005). Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.063>

Y. Kuang, J. Du, R. Zhou, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene, *Journal of Colloid and Interface Science* 447 (2015) 85–91 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.080>

Ladjal, N., Terchi, S., & Debih, H. (2024). Haute efficacité d'adsorption du colorant basique (cristal violet) sur la montmorillonite algérienne. *Scientific Study & Research: Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 25(1), 1–18.

Lan, T., Dong, Y., Jiang, L., Zhang, Y., & Sui, X. (2024). Analytical approaches for assessing protein structure in protein-rich food: A comprehensive review. *Food Chemistry*: X, 24, 101365. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101365>.

Liang, S., Wang, K., Wang, K., Wang, T., Guo, C., Wang, C., & Wang, J. (2023). Adsorption behavior of diclofenac on polystyrene and poly(butylene adipate-co-terephthalate) microplastics: influencing factors and adsorption mechanism. *Langmuir*, 39(34), 12216–12225. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01536>

Li, Y., Taggart, M. A., McKenzie, C., Zhang, Z., Lu, Y., Pap, S., & Gibb, S. (2019). Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. *Journal of Cleaner Production*, 227, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.081>

Luka, Y., Highina, B. K., Zubairu, A., Adeleke, A. J., Hamadou, M., Musti, Y. A., Abubakar, A. M., & Yunus, M. U. (2024). Biosorption as a technique for remediation of heavy metals from wastewater using microbial biosorbent. *Biological Sciences*, 4, 105. <https://doi.org/10.55006/biolsciences.2024.4105>

Mabuza, M., Premllal, K., & Daramola, M. O. (2022). Modelling and thermodynamic properties of pure CO₂ and flue gas sorption data on South African coals using Langmuir, Freundlich, Temkin, and extended Langmuir isotherm models. *International Journal of Coal Science & Technology*, 9(45). <https://doi.org/10.1007/s40789-022-00515-y>.

Maftouh, A., El Fatni, O., El Hajjaji, S., Jawish, M. W., & Sillanpää, M. (2023). Comparative review of different adsorption techniques used in heavy metals removal in water. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 13(4), 397. <https://doi.org/10.33263/BRIAC134.397>

Makulec, J., Chrzanobjwska, A., Siudem, P., & Paradowska, K. (2026). Literature review on adsorption efficiency of paracetamol on different adsorbent materials. *International Journal of Molecular Sciences*, 27(2), 623. <https://doi.org/10.3390/ijms27020623>

Marchezi, G., Concolato, G., Colla, L. M., & Piccin, J. S. (2026). Biotechnological adsorbents for removal of drugs from water: Use of microorganisms, biopolymers, and composite materials. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 23, 281. <https://doi.org/10.1007/s13762-026-07040-4>

Medjdoub, F., Aksas, H., Delci, K., Bougherara, S., & Louhab, K. (2020). A short review on use, presence and ecotoxicology of paracetamol in the aquatic environment. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 6(3), 1408–1416. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3992226>

Menk, J.J., Nascimento, A.I.S., Leite, F.G., Oliveira, R.A., Jozala, A.F., Junior, J.M.O., Chaud, M.V., Grotto, D., 2019. Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste. *Chemosphere*, 237, 124515. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124515>

Mirzaee, S. A., Bayati, B., Valizadeh, M. R., Gomes, H. T., & Noorimotlagh, Z. (2021). Adsorption of diclofenac on mesoporous activated carbons: Physical and chemical activation, modeling with genetic programming and molecular dynamic simulation. *Chemical Engineering Research and Design*, 167, 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.12.025>

Moita, T., Pedroso, L., Santos, I., & Lima, A. (2025). Casein and casein-derived peptides: Antibacterial activities and applications in health and food systems. *Nutrients*, 17(10), 1615. <https://doi.org/10.3390/nu17101615>

Molebatsi, M., Nkoane, B., Keroletswe, N., Chigome, S., & Kabomo, M. T. (2025). The use of biosorbents in water treatment. *Environments*, 12(8), 302. <https://doi.org/10.3390/environments12080302>.

Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J. T., Umar, M. T., Abdulhamid, Z., & Muhammad, A. I. (2022). Adsorption kinetics and isotherm models: A review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, 4(1), 20–26. <https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>.

Nguyen, D. T., Tran, H. N., Juang, R. S., Dat, N. D., Tomul, F., Ivanets, A. I., Woo, S. H., Hosseini Bandegharai, A., Nguyen, V. P., & Chao, H. P. (2020). Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104408. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104408>

Nurmala, N., Suratman, A., & Suherman, S. (2023). Glutaraldehyde Crosslinked Alginate-Chitosan Nanoparticles as Paracetamol Adsorbent. *Indonesian Journal of Chemistry*, 23(6), 1542–1554. <https://doi.org/10.22146/ijc.82431>

Obradović, B. (2020). Guidelines for general adsorption kinetics modeling. *Hemijska Industrija*, 74(1), 65–70. <https://doi.org/10.2298/HEMIND200201006O>

Ordóñez, J. I., Cortés, S., Maluenda, P., & Soto, I. (2023). Biosorption of heavy metals with algae: Critical review of its application in real effluents. *Sustainability*, 15(6), 5521. <https://doi.org/10.3390/su15065521>

OURO-AGORO, F., TCHAKALA, I., FIATY, K., CHARCOSSET, C., VANOYE, L., DOUGNA, A. A., MANDE, S.-L. A.-S., & BAWA, L. M. (2025). Synthesis of a Modified Biosorbent from Lignocellulosic Biomass: Comparative Adsorption Performance with an Activated Carbon of the Same Origin. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 16(1), 1-14. <https://doi.org/10.48317/JMES.2025.16.1.1>

Patel, A. H., Sharma, P. H., & Khede, K. (2020). Milk proteins: An overview. *Food Agriculture Spectrum*. <http://www.foodagrispectrum.org>

Rad, L. R., Haririan, I., & Divsar, F. (2015). Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136(Part B), 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.052>

Raji, Z., Karim, A., Karam, A., & Khalloufi, S. (2023). Adsorption of heavy metals: Mechanisms, kinetics, and application of various adsorbents in waste water remediation—A review. *Waste*, 1(3), 775–805. <https://doi.org/10.3390/waste1030046>

Redha, A. A. (2020). Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27(1), 183–193. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1756177>

Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>

Rey-Maull, C. A., Tacoronte, J. E., García, R., Tobella, J., Llopiz, J. C., Iglesias, A., & Hotza, D. (2014). Comparative study of the adsorption of acetaminophen on activated carbons in simulated gastric fluid. *SpringerPlus*, 3, 48. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-48>

Romdhani, M., Attia, A., Charcosset, C., Mahouche-Chergui, S., Ates, A., Duplay, J., & Ben Amar, R. (2023). Optimization of paracetamol and chloramphenicol removal by novel activated carbon derived from sawdust using response surface methodology. *Sustainability*, 15(3), 2516. <https://doi.org/10.3390/su15032516>

Rushesari, A., Petkar, M., Arbade, G., & Thakur, S. (2026). Casein and whey protein of milk: Properties, proteomic insights, and industrial relevance. *Journal of Nutritional Health & Food*, 14(1). <https://doi.org/10.15406/jnhfe.2026.14.00382>

Sadiq, U., Gill, H., & Chandrapala, J. (2021). Casein micelles as an emerging delivery system for bioactive food components. *Foods*, 10(8), 1965. <https://doi.org/10.3390/foods10081965>

Sajid, M., Bari, S., Rehman, M. S. U., Ashfaq, M., et al. (2022). Adsorption characteristics of paracetamol removal onto activated carbon prepared from Cannabis sativum Hemp. *Alexandria Engineering Journal*, 61(9), 7203–7212. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.12.060>

Singh, M. R., & Gupta, A. (2016). Water pollution: Sources, effects and control. Centre for Biodiversity, Department of Botany, Nagaland University. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2006.017>

Singh, T. S., & Pant, K. K. (2006). Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina. *Water Quality Research Journal*, 41(2), 147–156. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2006.017>

Stollar, E. J., & Smith, D. P. (2020). Uncovering protein structure. *Essays in Biochemistry*, 64(5), 649–680. <https://doi.org/10.1042/EBC20190042>

Szyk-Warszyńska, L., Kilan, K., Socha, R. P., & Haber, J. (2014). Characterization of casein and poly-L-arginine multilayer films. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 117, 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.02.024>

Torres, E. (2020). Biosorption: A review of the latest advances. *Processes*, 8(12), 1584. <https://doi.org/10.3390/pr8121584>

Tosin, O. D., Sarafadeen, A. O., Kolapo, S. K., & Favour, O. O. (2026). Removal of paracetamol using novel adsorbents: Optimization, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal: Green and Sustainable*, 2, 100027. <https://doi.org/10.1016/j.cejgs.2026.100027>

Tunali, S., Özcan, A. S., Özcan, A., & Gedikbey, T. (2006). Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3), 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.033>

Vardhan, P. H., Kalyan, N., Prasad, A. N. D., & Rao, V. T. (2024). A review on casien from various milk samples: Its uses and importance. *International Journal of Scientific Research in Engineering and Management (IJSREM)*, 8(4), 1–5. <https://doi.org/10.55041/IJSREM30401>

Vashishtha, M., & Kumar, K. V. (2026). Insights into solid–liquid adsorption kinetics: Theory, mechanisms, and practical guidelines. *ACS ES&T Water*, 6, 2569–2601. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.5c00497>

Velkova, Z., Lazarova, K., Krov, G., & Gochev, V. (2025). Recent advances in pharmaceuticals biosorption on microbial and algal-derived biosorbents. *Processes*, 13(2), 561. <https://doi.org/10.3390/pr13020561>

Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., & Bazzicalupi, C. (2011). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π – π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, 270(1–3), 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>

Wang, J., & Guo, X. (2023). Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/10643389.2023.2221157>

Wu, F. C., Tseng, R. L., Huang, S. C., & Juang, R. S. (2009). Characteristics of pseudo-second order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chemical Engineering Journal*, 151(1–3), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.024>

Yi, J., Li, Y., Yang, L., & Zhang, L. M. (2019). Kinetics and thermodynamics of adsorption of Cu and methylene blue to casein hydrogels. *Journal of Polymer Research*, 26, 191. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1870-9>

Yisau, Y. S., Al-Makishah, N. H., & Barakat, M. A. E.-F. (2024). Microbial degradation of paracetamol in pharmaceutical wastewater: A review. *American Journal of Environmental Sciences*, 20, 31–47. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2024.31.47>

