



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES _ DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

Mlle FERDJI Khaoula

Sur le thème

Rétention des déchets pharmaceutiques par biosorption

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme NAIT TAHAR Sana	Maitre de conférences classe B	ESSA Tlemcen	Présidente
Mme DIDI Amel	Maitre de conférences classe A	Université de Tlemcen	Encadrante
M OUKEBDANE Khalil	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier ALLAH le tout Puissant et miséricordieux, qui m'a guidé sur le droit chemin tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

Je voudrais exprimer mes profonds remerciements à mon encadrante, **DIDI Amel**, maître de conférences classe A à l'université de Tlemcen / faculté SNV-STU de Tlemcen /département de biologie, qui m'a fait l'honneur d'accepter la direction de ce mémoire. Je vous remercie pour la qualité de votre encadrement exceptionnel, votre rigueur, vos compétences, votre disponibilité, vos précieux conseils le long de l'élaboration de ce travail mais surtout votre patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Veuillez trouver ici l'expression de notre grand respect et notre immense gratitude.

Mes sincères remerciements sont adressés à ma président de jury, **Dr NAIT TAHAR Sana**, maître de conférences classe B à l'école supérieure des sciences appliquées de Tlemcen. Je vous remercie d'avoir eu la gentillesse d'accepter de juger ce travail. Soyez assuré de mes sincères respects et ma plus grande reconnaissance.

Je vous remercie cordialement **Pr OUKEBDANE Khalil**, professeur en chimie analytique à l'université de Tlemcen/faculté des sciences /département de chimie, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail, et aussi pour la qualité de votre enseignement, je garderai de vous le souvenir de quelqu'un qui a su transmettre avec générosité ses connaissances. Veuillez trouver ici le témoignage de notre sincère gratitude.

Je tiens tout particulièrement à remercier le directeur de centre du recherche LTSP, **Pr BELKHOUCHE Nasr Eddine**, professeur en chimie analytique à l'université de Tlemcen/faculté des sciences /département de chimie de m'avoir accueilli dans le laboratoire, de ses conseils ainsi et ses connaissances du milieu scientifique.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le corps professoral et administratif de la Faculté de science de Tlemcen, et les ingénieurs de laboratoire de recherche LTSP qui ont toujours fait tous leurs possible pour m'aider tout au long du ce mémoire.

Dédicaces

Humblement, avec tout mon amour et ma profonde reconnaissance, je dédie ce travail :

À mon très cher père

À l'homme de ma vie, mon exemple éternel. Tous les mots du monde ne suffiraient pas pour exprimer mon amour et ma gratitude, je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester ta fierté... Que dieu, le tout miséricordieux, te préserve, t'accorde santé, bonheur et te protège de tout mal...

À ma très chère mère

Aucun mot si sacré soit-il, ne suffira à apprécier à sa juste valeur. Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, tes sacrifices innombrables et ton dévouement firent pour moi un encouragement. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de me pousser à progresser, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait, j'espère que ta bénédiction m'accompagne toujours. Qu'Allah, le tout puissant, te préserve et t'accorde santé, longue vie et bonheur.

À mes très chers frères, et mes très chères sœurs

Pour leur compréhension et leur grande tendresse, qui en plus de m'avoir encouragé, m'ont consacré beaucoup de temps et disponibilité. Qu'Allah le tout puissant, vous protège et vous exhausse tous vos vœux.

Aux petits princes Mohammed Amine et Abd-El-Rahman et les petites princesses Meryem,

Maria et Assinat

Que dieu vous protège, je vous souhaite une longue vie pleine de santé, de bonheur et de réussite.

À toute ma famille

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragement permanent et pour toute l'affection que vous m'avez donnée. Que Dieu, vous garde et vous procure santé et bonheur.

*À ma chère encadrante **Dr DIDI Amel**, j'ai eu l'honneur et la chance de bénéficier de ses connaissances, merci d'avoir été présente dans mes débuts incertains, dans mes moments de découragements ; vous êtes su gérer mon stress sans jamais me faire part du sien, et surtout vous m'êtes su faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche, votre gentillesse, patience et disponibilité vont rester gravées dans ma mémoire. Je vous souhaite tout le bonheur du monde.*

À mes collègues

Cette année été riches en belles émotions sur beaucoup de plans, j'en garde des souvenirs impérissables.

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

Des fois, les mots ne suffisent pas pour exprimer tout le bien qu'on ressent ! Juste MERCI à

vous !!!

Table des matières

Remerciements	i
Dédicaces.....	ii
Tables des matières	iv
Liste des abréviations	ix
Liste des tableaux	x
Listes des figures.....	xi
Introduction	1
Revue de la littérature	
I. Chapitre I : Adsorption	
I.1. Adsorption.....	6
I.1.1. Généralité sur l'adsorption.....	6
I.1.2. Définition	6
I.1.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	7
I.1.4 Type d'adsorption.....	7
I.1.4.1. Physisorption.....	7
I.1.4.2. Adsorption chimique	8
I.1.5. Facteurs influençant la biosorption	9
I.1.5.1. Le temps de contact.....	9
I.1.5.2. Le Ph	9
I.1.5.3. La température	10
I.1.5.4. Effet de concentration initiale	10
I.5.5. Les isothermes d'adsorption	11
I.5.5.1. Modèle de Langmuir	11
I.5.5.2. Modèle de Freundlich	11
II. la biosorption	12
II.1. Généralité sur la biosorption.....	12
II.2. Technologie de la biosorption	12
II.3. Les biosorbants	13
II.3.1. Les différentes classes de biosorbants	14

II.3.1.1. Les biosorbats vivants.....	14
II.3.1.2 Les biosorbats morts	14
III. Etudes antérieures.....	15
II. Chapitre II : Description de <i>Chamaerops humilis</i>	
II.Présentation du <i>Chamaerops humilis L</i>	16
II.1. Taxonomie.....	16
II.2. Description botanique	17
II.3. Distribution géographique	18
II.4. Composition chimique	19
II.5. Propriétés biologique	20
II.6. Intérêts et utilisations	21
III. Chapitre III : pollution des eaux	
III.1. Introduction.....	24
III.2. La pollution.....	24
III.2.1. Définition.....	24
III.2.2. La pollution de l'eau.....	24
III.2.3. Types de pollution.....	25
III.2.3.1. La pollution chimique.....	25
III.2.3.2. La pollution biologique.....	25
III.2.3.3. La pollution physique	26
III.3. Les polluants.....	26
III.3.1. Polluants inorganiques.....	27
III.3.2. Polluants organiques.....	27
III.4. Classification des médicaments.....	28
III.4.1. Le paracétamol.....	29
III.4.1.1. La structure de paracétamol.....	29
III.4.1.2. Propriétés physiques du paracétamol.....	29
III.4.1.3. Propriétés chimiques du paracétamol	30
III.4.1.4. Toxicocinétique du paracétamol	30
III.4.1.5. Devenir de paracétamol dans l'environnement	31

III.4.1.6. La toxicité du paracétamol.....	33
III.4.1.6.1. Hépatotoxicité.....	33
III.4.1.6.2. Néphrotoxicité	34
III.4.1.6.3. Pouvoir cancérigène, tératogène et mutagène	34
III.4.1.7. Effets secondaires du paracétamol.....	34
III.4.1.8. Intoxication.....	34
III.4.1.8.1. Intoxication chronique	34
III.4.1.8.2. Intoxication aigue	35
III.4.1.9. Impacts éco toxicologiques sur l'environnement	35
III.4.1.9.1. Effets du paracétamol sur l'environnement.....	35
III.4.1.9.2. Effets du paracétamol sur les animaux	36
III.4.2. La céfazoline.....	36
III.4.2.1Propriétés physico-chimiques du CFZ.....	37
III.4.1.1. Pharmacocinétique du céfazoline	37
III.4.2.2. La toxicité du céfazoline.....	38
III.4.2.2.1. Neurotoxicité	38
III.4.2.2.2. Génotoxicité.....	38
III.4.2.2.3. Hépatotoxicité.....	38
III.4.2.2.4. Néphrotoxicité	39
III.4.2.3. Effets secondaires de la céfazoline	39
III.4.2.4. Intoxication.....	40
III.4.2.4.1. Intoxication aigue	40
III.4.2.4.2. Intoxication chronique	40
III.4.2.5. Impacts éco toxicologiques sur l'environnement	41

La partie pratique

I. Matériel et méthodes

I.1. Produits utilisés	44
I.2. La matière brute	44
I.3. Préparation du biosorbant	45
I.4. Préparation des solutions.....	47

I.4.1. Préparation de solution de paracétamol de 30 ppm	47
I.4.2. Préparation de solution de céfazoline de 50 ppm.....	48
I.5. Caractérisation physico-chimique.....	48
I.5.1. Le point de charge nulle	48
I.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	49
I.5.3. Dosage de PARA et CFZ par spectrophotométrie ultraviolet- visible	50
I.6. Etude paramétrique	50
I.6.1. Etude cinétique.....	50
I.6.2. Effet de pH.....	51
I.6.3. Effet de concentration	52
I.6.4. Effet de température	52
I.6.5. Effet de la force ionique.....	52
II. Résultats et discussion	
II.1. Caractérisation physico-chimique du biosorbant.....	54
II.1.1. Détermination du point de charge nulle.....	54
II.1.2. Spectroscopie infrarouge	55
II.2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible	57
II.2.1. Balayage spectral	57
II.2.2. Courbe d'étalonnage	57
II.3. Etude paramétrique de l'adsorption du PARA et du CFZ	59
II.3.1. Effet de temps de contact.....	59
II.3.2. Effet de pH.....	62
II.3.3. Effet de concentration initiale	65
II.3.4. Effet de la force ionique.....	65
II.3.5. Effet de température.....	67
II.4. Etude cinétique de l'adsorption	68
II.4.1. Modèle de pseudo premier ordre	68
II.4.2. Modèle de 2ème pseudo ordre	69
II.5. Les isothermes d'adsorption	71
II.5.1. L'isotherme Langmuir.....	71

II.5.2. L'isotherme de Freundlich	72
II.6. Etude des paramètres thermodynamiques.....	73
Conclusion	77
Références bibliographiques	79

Liste des abréviations

AFB₁: Aflatoxine B₁

AIN : Néphrite interstitielle aiguë

Ala : Alanine

AMX : L'amoxicilline

ANP : α -naphtol

Arg : Arginine

Asp : Aspartic Acid

BM : Bleu de méthylène

BPA : Bisphénol A

C. Humilis : Chamaerops humilis

CA : Charbons actifs

Cd : Cadmium

Cds-MWCNT : Cadmium Sulphide – Multiwall Carbon Nanotubes

CFZ : Céfazoline

CK : Créatinine Kinase

CLX : Cloxacilline

Cys : Cysteine

DCI : Dénomination commune internationale

DMP : Déchets médicaux et pharmaceutiques

DPPH : Diphenyl-2-picrylhydrazyl

FDA : Food and Drug Administration

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier

Glu : Glutamic Acid

Gly : Glycine

His : Histidine

Ile : Isoleucine

Leu : Leucine

Lys : Lysine

NAPQI : N-acétyl-p-quinonimine

O.M.S : L'organisation mondiale de la santé

PARA : Paracétamol

Pb : Plomb

Phe : Phénylalanine

PP : Produits pharmaceutiques

Ppb : Partie par billion

Ppt : Partie par trillion

Pro : Proline

PCN : Point charge nulle

Ser : Serine

STEP : Stations d'épuration des eaux usées

Tyr : Tyrosine

UV – Vis : Ultraviolet-visible

Val : Valine

ΔG° : L'énergie libre de Gibbs

ΔH° : L'enthalpie

ΔS° : L'entropie

Liste des tableaux

Tableau 1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption	8
Tableau 02 : résumé les principaux résultats tirés de la littérature sur l'extraction de PARA et les antibiotiques par technique d'adsorption.....	15
Tableau 03 : Taxonomie du <i>C. humilis</i>	16
Tableau 04 : les différentes classes des médicaments.....	28
Tableau 05 : Résumé des données sur les concentrations ($\mu\text{g} / \text{L}$) de paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques	32
Tableau 06 : Différentes étapes cliniques de l'intoxication aigue par le Paracétamol	35
Tableau 07 : Mécanismes de résistance aux antibiotiques.....	42
Tableau 08 : Comparaison des paramètres des deux modèles cinétiques.....	71
Tableau 09 : Constantes isothermes Langmuir et Freundlich pour PARA et CFZ.....	73
Tableau 10 : Evaluation du graphe $\text{Ln } kc$ en fonction de $1/T$	75

Liste des figures

Figure 01 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	8
Figure 02 : Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption	13
Figure 03 : <i>C. humilis</i> dans l'habitat naturel.....	17
Figure 04 : Fruit de <i>C. humilis</i>	18
Figure 05 : Répartition euro-africaine de <i>C. humilis</i>	19
Figure 06 : La formule chimique du paracétamol.....	29
Figure 07 : Métabolisme du paracétamol.....	31
Figure 08 : Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement	32
Figure 09 : La formule chimique du céfazoline.....	37
Figure 10 : Schéma de la circulation de l'antibiorésistance et champ de la saisine	41
Figure 11 : Zone de récolte de la plante <i>C. humilis</i>	45
Figure 12 : Récolte des fruits de <i>chamaerops humilis</i>	45
Figure 13 : étapes de préparation du biosorbant (a) lavage des noyaux de <i>chamaerops humilis</i> , (b)séchage, (c) broyage, (d) tamisage, (e) poudre fine de 200µm, (f) dégraissage, (g) lavage par l'éthanol, (h) lavage par l'eau distillée	46
Figure 14 : Franz Von Soxhlet (janvier 12, 1848 – Mai 5, 1926).....	46
Figure 15 : Montage d'un extracteur soxhlet.....	47
Figure 16 : Préparation du point de charge nulle sur agitateur mécanique (HAIER).....	49
Figure 17 : Courbe du point de charge nulle de la poudre des noyaux de <i>Chamaerops Humilis</i>	54
Figure 18 : Spectre FTIR (en vert) du biosorbant seule et (en violet) du complexe biosorbant –PARA et (en orange) du complexe biosorbant –CFZ	55

Figure 19 : Les résultats de balayage spectral des deux solutions (a) : PARA, (b) : CFZ	57
Figure 20 : Courbe d'étalonnage de CFZ	58
Figure 21 : Courbe d'étalonnage de PARA	58
Figure 22 : Rendement d'extraction en fonction du temps.....	60
Figure 23 : Capacité d'extraction (qt) en fonction du temps de PARA	60
Figure 24 : Capacité d'extraction (qt) en fonction du temps de CFZ.....	61
Figure 25 : Rendement d'extraction du PARA et du CFZ en fonction du Ph.....	62
Figure 26 : Structures du PARA en fonction de pH.....	64
Figure 27 : Structure de CFZ à différents pH	64
Figure 28 : Balayage spectral de PARA (200 nm - 400nm) à: pH 10, 11 et 12	64
Figure 29 : Balayage spectral de CFZ (200 nm - 400nm) à pH 13.....	65
Figure 30 : Rendement d'extraction de PARA et de CFZ en fonction de concentration	65
Figure 31 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du PARA par la poudre des noyaux de <i>chamaerops humilis</i>	66
Figure 32 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du CFZ par la poudre des noyaux de <i>Chamaerops humilis</i>	66
Figure 33 : Rendement d'extraction en fonction de la température.....	67
Figure 34 : Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du CFZ	69
Figure 35 : Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du PARA	69
Figure 36 : Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du CFZ	70
Figure 37 : Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du PARA	70

Figure 38 : Isotherme de Langmuir pour l'extraction de PARA et de CFZ par le biosorbant..... 71

Figure 39 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de PARA et de CFZ par le biosorbant..... 72

Figure 40 : Variation de Ln Kc en fonction de 1/T 74

Introduction

L'importance des produits pharmaceutiques ne peut jamais être surestimée en raison de leur grand potentiel et de leur efficacité dans le système corporel. Cependant, la mauvaise gestion de leurs effluents qui finissent par se retrouver dans l'eau de notre environnement a toujours été une grande préoccupation (Dada, 2021).

De nombreuses études montrent la présence des polluants pharmaceutiques (PP) dans les environnements aquatiques et dans les eaux usées urbaines (Alighardashi et al., 2008 ; Coetsier, 2009). Ces PP sont composés de petites molécules organiques solubles ayant une activité biologique, dont la concentration dans les solutions aqueuses serait comprise entre ng/L et µg/L (Esfandyari et al., 2020a).

Après la consommation, ils sont excrétés par les humains et les animaux, allant directement à l'environnement (Graham & Polizzotto, 2013 ; Lakhani et al., 2022 ; Wood et al., 2017). Outre l'excrétion humaine, la présence de ces polluants dans les systèmes d'eau naturels et les eaux souterraines peut être attribuée aux rejets industriels (Letsoalo et al., 2023).

Ces PP ne sont pas éliminés en totalité par les stations d'épuration des eaux usées (STEP) classiques et sont libérés dans l'environnement, mettant en danger aussi bien le milieu aquatique que la santé publique (Zuercher, 2022).

Une étude qui s'est intéressée sur l'impact des PP tel que la carbamazépine, le diclofénac, le paracétamol et d'autres, a montré un effet génotoxique sur des mollusques. Une autre étude a démontré des effets toxiques du diclofénac comme responsable de la destruction quasi totale d'une espèce de vautour en Inde, en seulement quelques années, à cause de sa néphrotoxicité chez ces oiseaux (Zuercher, 2022).

Des médicaments très liposolubles peuvent aussi s'accumuler dans les tissus adipeux des animaux et s'introduire ainsi dans la chaîne alimentaire. La bioaccumulation de ces polluants peut être aussi observé par le moyen de réutilisation des eaux usées épurées dans l'irrigation des cultures agricoles destinées à être consommées crues tels que la tomate, la carotte, la laitue et le concombre". Causant de graves problèmes y compris la résistance bactérienne (antibiotiques), des perturbations endocriniennes (hormones), des risques cancérigènes, mutagènes, et génotoxicité (Haguenoer, 2010).

L'industrie pharmaceutique utilise le terme ingrédients pharmaceutiques actifs pour décrire les produits pharmacologiquement actifs, résistants à la dégradation (non biodégradables), persistent dans les milieux aqueux, et avoir le potentiel de provoquer des effets néfastes sur les organismes aquatiques et d'avoir un impact négatif sur la santé humaine (Feijoo et al., 2023 ; Samal et al., 2022).

Parmi ces composants pharmaceutiques couramment utilisés le paracétamol (PARA) ou l'acétaminophène, disponible en vente libre et largement utilisé comme analgésique dans le monde, connu pour soulager la douleur et réduire la fièvre (Abdel Shaheed et al., 2021 ; Miglione et al., 2024). C'est l'un des PP les plus fréquemment consommés dans le monde en tant que médicament de première intention parce qu'il est bon marché, efficace et a relativement peu d'effets secondaires. Les calculs de la *Food and Drug Administration* (FDA) des États Unis indiquent que 24,6 milliards de doses ont été vendues en 2008 (Afolabi et al., 2020).

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

Le PARA est en grande partie rejeté dans l'eau par l'élimination des pilules inutilisées, des déchets hospitaliers et des effluents industriels. La structure chimique de ce médicament est conservée pendant une longue période afin de ne pas perdre ses effets thérapeutiques lorsqu'il est utilisé. Cela constitue la base de sa persistance dans l'environnement lorsqu'il est rejeté sous forme de métabolites ou de médicament inutilisé (Afolabi et al., 2020). Le surdosage en PARA peut engendrer de grave problème de santé y compris l'insuffisance hépatique et/ou rénale (Dear, 2024 ; Jaeschke & Ramachandran, 2024 ; Loilier et al., 2020).

De plus, les antibiotiques tels que les céphalosporines sont couramment utilisés pour traiter les maladies infectieuses animales et humaines. La céfazoline (CFZ) appartenant à ce groupe, administré par voie parentérale en intraveineuse ou par injection intramusculaire, est indiqué dans le traitement de diverses infections comme pharyngite, infections cutanées non compliquées, et endocardite, mais aussi elle est utilisée en préventif avant la chirurgie (Castle, 2007).

La CFZ est principalement utilisée pour tuer les bactéries (*Streptococcus aureus* par exemple) en perturbant leur paroi cellulaire. Cependant, des études récentes *in silico* et *in vitro* ont prouvés que la CFZ peut se lier à certains récepteurs de cytokines (y compris le récepteur de l'IL2) et inhiber ainsi la prolifération et la différenciation des cellules immunitaires, ainsi que la production de cytokines. Cela pourrait contribuer à atténuer les effets de la réponse immunitaire excessive induite par le SRAS-CoV-2. De plus, la CFZ pourrait traiter la pneumonie bactérienne secondaire induite par le COVID-19 (Prieto Santamaría et al., 2022).

Semblable à d'autres antibiotiques, les céphalosporines, ne sont pas entièrement métabolisées dans l'organisme et sont excrétés par l'urine et les selles dans les usines de traitement des eaux usées et dans l'environnement. La présence de ces polluants dans le milieu aquatique

induit des bactéries résistantes aux antibiotiques, même à très faibles concentrations (Esfandyari et al., 2020b).

De nombreuses technologies ont été mises en point pour le traitement des eaux usées de différents contaminants tels que les traitements biologiques (Kapdan & Kargi, 2002), les méthodes biochimiques (Tocchi et al., 2012), la séparation par membranes (M.-K. Nguyen et al., 2024), les technique électrochimique (G. Chen, 2004), l'échange d'ions (Crini & Lichtfouse, 2019), la coagulation et la floculation (Lakhani et al., 2022). Généralement, ces techniques sont coûteuses, nécessite une demande d'énergie élevée, doivent être exploitées par des techniciens hautement qualifiés et permet une élimination insuffisante des PP (Miglione et al., 2024).

Cependant la technique d'adsorption fait l'objet d'une attention croissante grâce à son rapport coût/efficacité (Benhachem & Attar, 2019).

Au cours des deux dernières décennies, la biosorption s'est avérée être une technologie efficace de traitement des eaux usées (Bhattacharjee et al., 2020). Divers adsorbants utilisés pour l'élimination des PP de l'eau (Hama Aziz et al., 2024) à savoir le charbon actif (Lladó et al., 2016), les résidus agro-industriels (Bankole et al., 2023 ; Quesada et al., 2019), des microorganismes, des algues, des champignons, ainsi que plusieurs plantes ou parties de plantes (Meddour, 2021).

Ces derniers, ont fait l'objet d'une attention considérable en raison de leur disponibilité en grandes quantités à travers le monde, de leur respect pour l'environnement (D. T. C. Nguyen et al., 2022), de leur biodégradabilité et de leur non-toxicité (Adeniyi & Ighalo, 2019).

Dans ce contexte, et pour le but de mieux appréhender les paramètres influant sur la mobilité et le piégeage des composés pharmaceutiques dans l'environnement ainsi que de développer un traitement épuratoire à bas coût, nous avons voulu étudier le phénomène de biosorption des PP à savoir le PARA et la CFZ, par les noyaux de *Chamaerops humilis*, qui ont subi un dégraissage pour une meilleure efficacité.

Deux parties composent ce mémoire :

La 1^{ère} partie représente une étude bibliographique sur :

L'adsorption, où on a défini le phénomène d'adsorption, les différents types et les mécanismes.

En second chapitre, on a donné des généralités sur *Chamaerops humilis*, sa composition chimique, ses activités biologiques ainsi que son utilisation.

Ensuite un chapitre portant sur la pollution des eaux et déchets pharmaceutiques, où nous avons défini la pollution des eaux et présenté le PARA et la CFZ choisis.

Dans la 2^{ème} partie nous présentons la procédure expérimentale mise en place au cours de cette étude et les différents résultats discutés. Enfin, une conclusion générale clos ce mémoire.

Revue de la littérature

I. Adsorption

I. 1. Généralité sur l'adsorption

Diverses méthodes ont été développées pour l'élimination des déchets toxiques , y compris le traitement biologique (Kapdan & Kargi, 2002), méthodes biochimiques (Tocchi et al., 2012), la séparation membranaire (Y. Zhang et al., 2006), l'échange ionique (Dąbrowski et al., 2004), l'ultrafiltration (Jellouli Ennigrou et al., 2009), la coagulation-floculation (Kristianto et al., 2019), l'oxydation chimique et le processus photo-catalytiques (A. Hu et al., 2007), la précipitation chimique (Ku & Jung, 2001), le procédé électrochimique (Panizza et al., 2007), et les techniques d'adsorption (Cui et al., 2015), Parmi les méthodes d'élimination, cette dernière qui attire de plus en plus l'attention en raison de son efficacité potentielle, de sa faible consommation d'énergie, de sa sélectivité élevée au niveau moléculaire, de sa facilité d'utilisation et de sa capacité à séparer divers composés chimiques (Benhachem & Attar, 2019).

Ce procédé est par nature un phénomène de surface, ses performances étant fortement liées à l'unique propriété du matériau absorbant. L'adsorption est une technique de séparation très efficace et c'est considéré comme supérieur aux autres techniques de traitement de l'eau en termes de coût initial, de simplicité de conception, de facilité d'utilisation et de résistance aux substances toxiques (Gadd G, 2009 ; Benhachem & Attar, 2019).

I.2. Définition

Au début du 20^{ème} siècle, la notion d'adsorption a été proposée par Kayser pour indiquer qu'une absorption ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois inscrit sous le terme de sorption (Knani, 2007 ; Nordine, 2018).

L'adsorption est par nature un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur (Benhachem & Attar, 2019).

L'adsorption est une technique physico-chimique peut être définie par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : (gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), (solide/solide). Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie

comme étant le phénomène physique de fixation des atomes ou des molécules à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant, et la molécule qui subit l'adsorption est nommée l'adsorbat. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption (Aksas, 2012 ; Kismir & Aroguz, 2011).

I.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 3) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4. Type d'adsorption

L'adsorption de molécules sur un substrat est souvent décrite comme une physisorption ou une chimisorption en fonction de la force de l'interaction entre le substrat et l'adsorbat (Sims et al., 2019).

I.4.1. Physisorption

La physisorption est un terme général qui décrit toutes les interactions électrostatiques faibles entre l'adsorbat et le substrat, notamment les interactions de Van Der Waals, les forces dipôle-dipôle et de Londres (Nordine, 2018 ; Aksas, 2012 ; Kismir Y, 2011) La formation de ces faibles interactions physisorbées entre le biosorbant et la molécule adsorbée varie généralement de -20 et 0 kJ/mol. Ces liens sont considérés comme les interactions les plus faibles et peuvent être facilement rompus (Benhachem & Attar, 2019 ; Chouchane, 2009 ; Deschamps et al., 2006 ; Sims et al., 2019).

I.4.2. Adsorption chimique

La chimisorption se produit lorsque l'adsorbat se lie de manière covalente au substrat via le partage ou le transfert d'électrons, avec des interactions qui sont généralement d'ordres de grandeur plus fortes que celles des espèces physisorbées, les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. La force des interactions liées à l'hydrogène se situe entre celle des espèces physisorbées et chimisorbées à -80 à -400 kJ/mol (Benhachem & Attar, 2019 ; Chouchane, 2009 ; Deschamps et al., 2006 ; Sims et al., 2019).

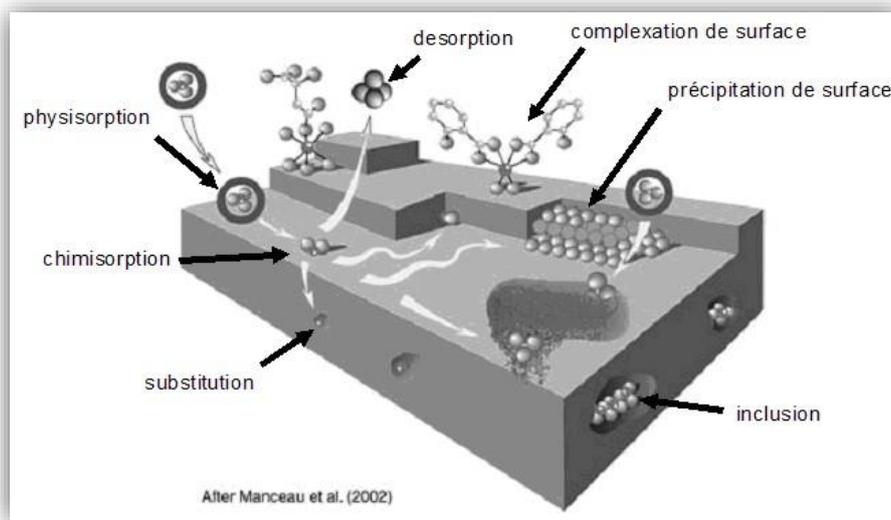


Figure 01 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l’interface solide/liquide (Deschamps et al., 2006).

Tableau 1: Différences entre la physisorption et la chimisorption (AILI, 2020).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d’adsorption	5 Kcal.mol ⁻¹	≥10 Kcal.mol ⁻¹
Liaison	Physique de Van der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Couches formées	Monocouches ou Multicouches	Monocouches

I.5. Facteurs influençant la biosorption

La biosorption est influencée par les caractéristiques physiques et chimiques de chacun des biosorbant et la molécule adsorbée, mais aussi des conditions de fonctionnement du processus. Les facteurs importants sont les suivants : pH de la solution, température, force ionique, taille et masse du biosorbant et la concentration de la solution initiale. Parmi ceux-ci, le pH de la solution joue généralement un rôle majeur dans la biosorption, et semble affecter la chimie de la solution des polluants et l'activité des groupes fonctionnels de la biomasse (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

I.5.1. Le temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide à la phase solide, le temps de contact entre les deux phases a un effet important sur le taux de ce transfert de matière. L'étude expérimentale permet de suivre les variations ayant lieu dans la phase liquide. Cependant la capacité de biosorption n'est pas directement affectée par le temps de contact du biosorbant et du sorbate, mais elle peut agir comme un facteur limitant. Dans des conditions expérimentales, l'augmentation du temps de contact permettrait au matériau biosorbant de dévoiler sa capacité de biosorption maximale. Lorsque le biosorbant atteint sa capacité de biosorption maximale dans des conditions définies, ses sites de liaison deviennent complètement saturés (Ali Redha, 2020 ; Hajahmadi et al., 2015).

I.5.2. Le pH

Il a été démontré que l'affinité des espèces ioniques pour les groupes fonctionnels présents à la surface cellulaire dépend fortement du pH de la solution (Abdi & Kazemi, 2015).

D'après l'étude de Wei *et al.*, le pH affecte à la fois la chimie des groupements fonctionnels du biosorbant et la chimie des ions métalliques (Wei et al., 2016).

Plusieurs études ont s'intéressées à l'étude de l'effet de pH sur l'adsorption des déchets pharmaceutiques, car le processus d'adsorption de ces derniers est strictement influencé par les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'entité adsorbée. Par conséquent, les changements de pH dans le milieu peuvent générer des changements dans la structure de ces déchets et les propriétés physicochimiques du biosorbant (Bernal et al., 2017b ; Ferreira et al., 2015).

I.5.3. La température

Si la température augmente, elle améliore habituellement l'élimination biosorptive du polluant en augmentant l'activité de surface et l'énergie cinétique de l'adsorbant, mais peut dans certains cas endommager la structure physique du biosorbant (Park et al., 2010).

La température affecte l'activité de surface du biosorbant et donc la capacité de biosorption. L'effet de la température sur le processus de biosorption dépend de la nature du processus (Ali Redha, 2020 ; Taşar et al., 2014). D'après l'étude de Taşar *et al.*, l'augmentation de la température pour un processus de biosorption exothermique entraînerait une diminution de l'élimination des ions métalliques, l'inverse est vrai pour les processus de biosorption endothermiques (Taşar et al., 2014). De même, diminuer la température pour un processus de biosorption exothermique entraînerait une augmentation de l'élimination des ions métalliques, l'inverse étant vrai pour les processus de biosorption endothermiques (Aquino et al., 2011 ; Sao et al., s. d.).

I.5.4. Effet de concentration initiale

L'augmentation de la concentration initiale de polluants, va augmenter la quantité de polluants biosorbés par unité de poids de biosorbant, cependant il va diminuer son efficacité d'élimination (Abdi & Kazemi, 2015 ; Park et al., 2010).

L'augmentation de la force ionique réduit l'élimination de polluant par compétition avec le composé à adsorbé pour les sites de liaison de biosorbant (Abdi & Kazemi, 2015).

La force ionique peut favoriser ou défavoriser l'adsorption. Selon les résultats d'une étude, pour une concentration en cadmium de 2000 ppm, la présence des électrolytes permet une amélioration de la quantité adsorbée ce qui pourrait s'exprimer par une précipitation du cadmium, mais aussi par la plus grande compétition du cadmium, à telle concentration, par rapport à l'ion Na^+ pour les sites d'adsorption (Batana, 2009).

L'étude de Kayode *et al.*, a montré que la présence d'électrolyte calcique et sodiques et leur concentration croissante va entraîner une réduction des capacités d'adsorption de Cd et de Pd (Adebowale et al., 2006).

I.5.5. Les isothermes d’adsorption :

Un isotherme d’adsorption décrit la relation entre la quantité de polluant adsorbé et sa la concentration restant en solution. Il existe de nombreuses équations pour analyser les données expérimentales d’équilibre d’adsorption. Les paramètres d’équation et les hypothèses thermodynamiques sous-jacentes de ces modèles d’équilibre fournissent souvent un aperçu du mécanisme d’adsorption et des propriétés de surface et de l’affinité du sorbant (Pérez-Marín et al., 2007)

I.5.5.1. Modèle de Langmuir :

L’isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- Les composés sont adsorbés chimiquement à un nombre fixe des sites bien définis,
- Chaque site ne peut contenir qu’un seul polluant,
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- Il n’y a pas d’interaction entre les polluants.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L * q_{max}} \dots \dots \dots (1)$$

Où :

C_e (mmol/l) et q_e (mmol/g) sont les concentrations d’équilibre dans la phase liquide et solide, respectivement ;

q_{max} est une constante de Langmuir qui exprime l’absorption maximale de l’entité adsorbée (mmol/g) ;

Les constantes q_{max} et k_L sont déterminées graphiquement en traçons le rapport C_e/q_e en fonction C_e (Pérez-Marín et al., 2007).

I.5.5.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique utilisé pour modéliser des isothermes d’adsorption des systèmes énergétiquement hétérogènes (Aili, 2020).

Freundlich a supposé que la concentration d’adsorbat sur la surface adsorbée augmente exponentiellement avec la concentration d’adsorbat. Théoriquement, en utilisant cette expression, une quantité infinie d’adsorption peut se produire.

L'équation est largement appliquée dans des systèmes hétérogènes :

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots(2)$$

Où

q_e : la capacité d'adsorption (quantité adsorbée) à l'équilibre (mg/g) ; k_f (l/g) et n sont des constantes de Freundlich caractéristiques du système, indiquant respectivement la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption (Pérez-Marín et al., 2007).

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots(3)$$

II. La biosorption

II.1. Généralité sur la biosorption

La biosorption est une sous-catégorie de l'adsorption, où le sorbant est une matrice biologique (Michalak et al., 2013). Ce processus ne nécessite pas un investissement en capital élevé, de sorte que les coûts d'exploitation sont économiques. En outre, les matériaux biologiques sont souvent peu coûteux et peuvent être obtenus à partir de déchets agricoles ou industriels (Benhachem & Attar, 2019).

Les caractéristiques de la biosorption par rapport aux méthodes de traitement conventionnelles comprennent : faible coût, rendement élevé, minimisation des boues chimiques ou biologiques, aucun besoin supplémentaire en nutriments, régénération du biosorbant et possibilité de récupération des métaux (Michalak et al., 2013).

II.2. Technologie de la biosorption

La sorption est un terme utilisé à la fois pour l'absorption et l'adsorption, ces termes étant souvent confondus. L'absorption est l'incorporation d'une substance dans un état dans un autre état différent (c'est-à-dire des liquides absorbés par un solide ou des gaz absorbés par de l'eau). L'adsorption est l'adhérence physique ou la liaison d'ions et de molécules à la surface d'un matériau solide. Dans ce cas, le matériau accumulé à l'interface est l'adsorbat et la surface solide est l'adsorbant (Michalak et al., 2013).

La biosorption peut être définie comme l’absorption passive de polluants par des matières biologiques mortes ou inactives par différents mécanismes physico-chimiques (Vijayaraghavan et al., 2008 ; Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015).

La biosorption est considérée comme une technique alternative, qui utilise divers supports biologiques, notamment des plantes, des algues, des bactéries, des champignons et des levures (Nouacer et al., 2023).

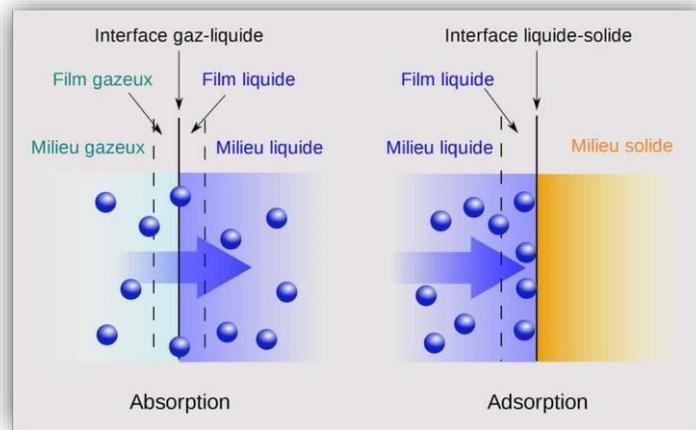


Figure 02 : Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption.

L’application de plusieurs matériaux comme adsorbants dans le traitement des eaux usées contenant différents contaminants a fait l’objet d’une grande attention ces dernières années. Parce que la pollution de l’eau est devenue un grave défi environnemental à l’échelle mondiale en raison de l’existence de divers polluants, y compris les produits pharmaceutiques, les pesticides et les polluants organiques (Dada, 2021 ; Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015).

Plusieurs matériaux adsorbants contenant des propriétés intrinsèques telles qu’un faible coût, une surface élevée et des propriétés magnétiques ont été utilisés pour l’élimination de différents polluants dans les eaux usées (Dada, 2021 ; Jiang et al., 2015).

II.3. Les biosorbants

Le préfixe « bio » dans le terme biosorption désigne l’intervention d’une entité biologique, à savoir un organisme vivant, un fragment ou un dérivé d’un organisme vivant, végétal, animal ou microorganismes (Bouziane, 2018). L’utilisation des biosorbants est de plus en plus augmentée en raison de leur disponibilité et leur coût initial, mais aussi à leur faible coût d’amélioration de leur capacité d’absorption (Benhachem & Attar, 2019).

II.3.1. Les différentes classes de biosorbants

Les matériaux biologiques utilisés comme biosorbants peuvent être vivante (bactéries comme *Escherichia Coli* ou levure comme *Saccharomyces cerevisiae*) ou morte (coquille de noix, écorces de plantes, feuilles...) (X. Hu et al., 2020 ; Khadivinia et al., 2014).

II.1.1. Les biosorbants vivants

Dans le cas de la biomasse vivante, le processus est plus complexe car l'activité métabolique de cette biomasse est ajoutée aux mécanismes passifs. Cette activité métabolique permet le transport actif des polluants à travers la membrane à l'intérieur de la cellule. De cette façon, les polluants peuvent s'accumuler à l'intérieur de la cellule (bioaccumulation). De plus, comme l'activité enzymatique est préservée dans la biomasse vivante, il est également possible que différentes activités enzymatiques modifient l'état du polluant (biodégradation et biotransformation) (Aksu & Dönmez, 2005 ; Kaushik & Malik, 2009).

L'utilisation de la biomasse vivante comme biosorbant aurait plus de possibilités d'éliminer une plus grande quantité de polluants, ce qui constitue un avantage important lors de l'utilisation de ce type de biomasse.

II.1.2. Les biosorbants morts

Avec la biomasse morte, les polluants se lient passivement (indépendamment du métabolisme) à ce type de biomasse par des mécanismes ioniques, chimiques ou physiques (biosorption).

La plupart des applications se concentrent sur l'utilisation de biomasse morte car les problèmes de toxicité sont évités, aucun entretien n'est nécessaire, cette biomasse peut être stockée pendant de longues périodes sans perte d'efficacité. La régénération est plus réalisable et il est possible de travailler sur un plus grand éventail de variables environnementales. De plus, cette biomasse peut être coupée et broyée pour obtenir une granulométrie appropriée.

Les biosorbants morts présentent de multiples avantages par rapport à leurs homologues vivants, tels qu'une efficacité élevée, aucune exigence de milieu de croissance ou de nutriments, une production réduite de boues de déchets et un faible coût (Cheng et al., 2016 ; X. Hu et al., 2020).

III. Etudes antérieures

Impacts éco-toxicologiques de PARA et CFZ sur l’environnement, permet aux chercheurs de développer des techniques efficaces, économiques et respectueuses de l’environnement pour extraire ces déchets pharmaceutiques des eaux usées, parmi ces techniques ; la biosorption. Le tableau ci dessous résume les principaux résultats tirés de la littérature sur l’extraction de PARA et les antibiotiques par technique d’adsorption.

Tableau 02 : résume les principaux résultats tirés de la littérature sur l’extraction de PARA et les antibiotiques par technique d’adsorption.

Biosorbant	Déchets pharmaceutiques	Capacité de biosorption	Références
Charbon actif dérivé de <i>Cannabis sativum</i> <i>Hemp</i>	Paracétamol	16,18 mg / g	(Sajid et al., 2022a)
Charbon actif dérivé de résidu du fruit de <i>Butiacapiter</i>	Paracétamol Kétoprofène	98,19 à 73 mg / g 101,16 à 134,52 mg/g	(Yanan et al., 2023)
Fibres de <i>Luffa cylindrica</i>	Dextropropoxyphène paracétamol	12,19 mg/g 97.0873 mg/g	(Aloui et al., 2021)
La tige de raisin	Paracétamol	1,74 mg. g ⁻¹	(Villaescusa et al., 2011)
L'écorce de liège		0,99 mg. g ⁻¹	
L'écorce de yohimbe		0,77 mg. g ⁻¹	
Charbon actif CARBOPAL	Paracétamol	450 mg g ⁻¹	(Spaltro et al., 2021)
Le gel de silice		95 mg g ⁻¹	
L'argile organique	Céfazoline	398.6 mg g ⁻¹	(Spaolonzi et al., 2022)
Calamus biochar	Erythromycine Sulfaméthoxazole	325 mg · g ⁻¹ 216 mg · g ⁻¹	(X. Xu et al., 2024)
Aérogel de carbone est préparé à partir de vieux papiers	Tétracycline	384,6 mg / g	(Ma et al., 2024)
Composite à base de pelures de pomme de terre	Norfloxacin	5,24mg / g	(Y. Li et al., 2017)

II. Présentation du *Chamaerops humilis* L

II.1 Taxonomie

Chamaerops humilis L. appartient à la famille *Arecaceae*, à la sous-famille *Coryphoideae* et au genre *Chamaerops* (Dransfield et al., 2005 ; Khouchlaa, 2023). *C. humilis* est une espèce répandue dans la région méditerranéenne occidentale (Castellana et al., 2018 ; Khouchlaa, 2023). La nomenclature *C. humilis* est dérivée étymologiquement des termes grecs « *chamai* » et « *rhopos* », signifiant respectivement « nain » et « arbuste », avec une hauteur comprise entre 1 et 1,5 m. (Benmehdi et al., 2012 ; Khouchlaa, 2023)

C. humilis fait partie des espèces de palmiers qui résistent au froid (jusqu'à -12°C). Il présente une préférence pour les sols calcaires. *C. humilis* pousse dans les régions montagneuses et dans les pentes dépassant même les 15%, il est adapté au climat méditerranéen et préfère les sols rocheux, dont le pH ne dépasse pas 7. De plus, *C. humilis* préfère des pluviométries assez élevées (450 – 900 mm), et il prospère sous la lumière directe du soleil ce qui favorise une croissance vigoureuse (Belhaoues, 2018).

Tableau 03 : Taxonomie du *C. humilis* (*European fan palm, Chamaerops humilis* *Arecales: Arecaceae*, s. d.)

Règne :	Plantae
Groupe :	Magnoliophyta
Classe :	Liliopsida
Sous-classe :	Arecidae
Ordre :	Arecales
Famille :	Arecaceae
Sous-famille :	Coryphoidea
Genre :	<i>Chamaerops</i>
Espèce :	<i>humilis</i> L.

II.2. Description botanique

C. humilis est une plante vivace (survit pendant plusieurs années), avec de longues racines traçantes. C'est une espèce dioïque (fleurs mâles et fleurs femelles sur des plantes différentes) (García-Castaño et al., 2014).

C'est un palmier nain, presque acaule (plante sans tige aérienne apparente ou à une tige si courte que les feuilles semblent naître de racines), mais peut atteindre plusieurs mètres dans des endroits abrités. *C. humilis* se caractérise notamment par son stipe (tronc) drageonnant (Khouchlaa, 2023).

Feuilles déposées en rosette terminale, palmées en éventail de 10 à 100 cm de long, il présente un pétiole grêle et peut atteindre jusqu'à un mètre de long avec des épines fortes et volumineuses. Les feuilles sont vertes en dessus et presque blanche sur la face inférieure (Belhaoues, 2018 ; Khouchlaa, 2023).

L'inflorescence est un spadice, entouré d'une spathe courte (30 cm de long) (Gibernau et al., 2014). Le fruit ressemble à une grappe de raisins (figure 04) (Khouchlaa, 2023). Les fruits sont des drupes oblongues de 2 à 5 cm de longueur (Belhaoues, 2018), avec une chair fibreuse, un goût sucré et une odeur désagréable. La graine est dure, grande, de 1 cm de diamètre, de couleur brune, avec un albumen corné et un embryon dorsal (Khouchlaa, 2023).



Figure 03 : *C. humilis* dans l'habitat naturel



Figure 04 : Fruit de *C. humilis*

II.3. Distribution géographique

La répartition actuelle de *C. humilis* est limitée à la Méditerranée occidentale, tant sur le côté européen (où elle est la seule espèce de palmier indigène) que sur le côté africain (figure 05).

En Europe, il est présent sur les côtes du Portugal, de l'Espagne, du Sud-Est de la France et de l'Italie occidentale. En Afrique du Nord, en particulier l'Algérie, la Tunisie et le Maroc. En Libye, elle semble s'être éteinte.

L'espèce est également présente sur la plupart des grandes îles de la Méditerranée occidentale, c.-à-d. les Baléares, la Sardaigne, la Sicile et Malte (où elle semble s'être éteinte) (García-Castaño et al., 2014 ; Gardiner & Véla, 2017 ; Khouchlaa, 2023).

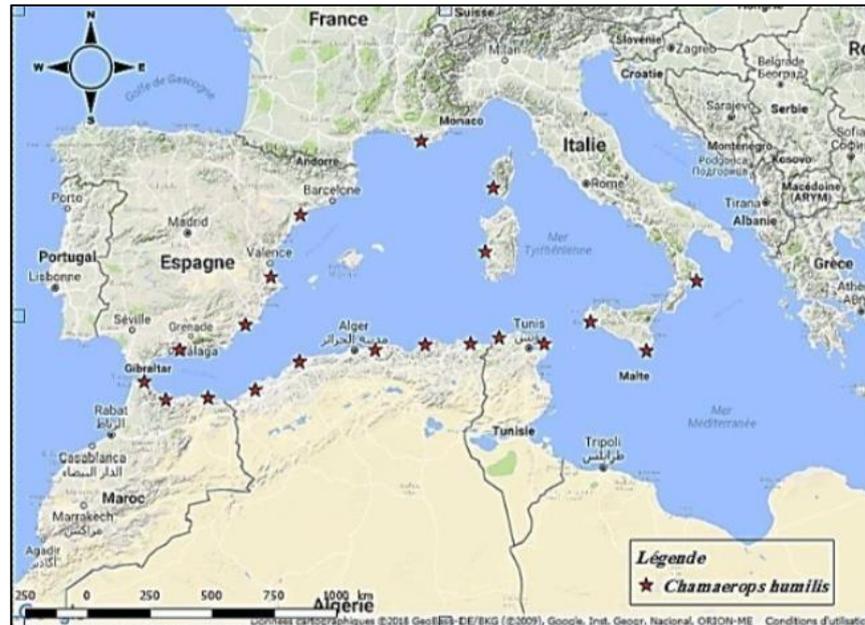


Figure 05 : Répartition euro-africaine de *C. humilis*

II.4. Composition chimique

Les études phytochimiques des extraits de *C. humilis* ont révélé la présence de diverses classes de phytoconstitués, tels que les phénols, les stéroïdes, les terpénoïdes, les polysaccharides et les acides gras (Cadi et al., 2021 ; Gonçalves et al., 2018 ; Imeddine et al., 2014 ; Khoudali et al., 2014 ; Mokbli et al., 2018 ; Nekhla et al., 2023). Ces différents groupes de phytoconstitués jouent un rôle essentiel dans les activités pharmacologiques de *C. humilis* (Khouchlaa, 2023).

Khoudali *et al.*, ont montré dans leur étude la richesse de l'extrait méthanolique des feuilles du *C. humilis* en polyphénols 99,8 mg Eq.ac.gallique/g, et ils ont noté une valeur de 3,70 mg Eq. Quercétine/g de flavonoïdes, cette étude permet aussi de mettre en évidence d'autres groupes chimiques y compris ; les tanins galliques et catéchiques, les saponines, les terpénoïdes, les anthracénoïdes et les hétérosides cardiotoniques (Khoudali et al., 2014).

L'étude de Dawood *et al.*, a démontré la présence de polysaccharides dans les fruits de *C. humilis* avec un pourcentage de 3,89%. Ces polysaccharides étaient composés de mannose, le galactose et l'arabinose comme monosaccharides prédominants (Dawood et al., 2020).

La même étude a permis d'évaluer la composition en acides aminés de la glycoprotéine de *C. humilis*, les résultats ont montré la présence de 16 acides aminés libres (Asp, Thr, Glu, Ala, Cys, Val, Tyr, Lys, Gly, Ile, Leu, Phe, Ser, His, Pro et Arg). Les principaux acides aminés

étaient : l'arginine (0,684 ng / g), la tyrosine (0,295 ng / g) et la proline (0,271 ng / g) (Dawood et al., 2020).

D'après les résultats obtenus de l'étude réalisée par Moyna et Di Fabio, la chaîne principale des polysaccharides présents dans les noyaux de *C. humilis* comprend principalement du β (1-4) mannane avec des chaînes moyennes de 10 à 15 unités, en outre, des unités de galactose β (1-6) sont liées à la chaîne principale avec un rapport d'une par huit unités de mannose (Moyna & Di Fabio, 1984).

L'analyse des résultats de Eddahhaoui *et al.*, a fourni une estimation de la masse de chaque constituant des fruits de *C. humilis*. Les noyaux représentent $54,30 \pm 1,10$ % de la masse totale des fruits, tandis que la pulpe représente $46,7 \pm 1,73$ %. Les noyaux de *C. humilis* contiennent respectivement 6,48 % et 7,97 % d'huile, extraite par macération et soxhlet, et ils présentent une production d'huile fixe plus élevée que la pulpe (Eddahhaoui et al., 2022).

Plusieurs recherches se sont intéressées à l'étude de composition des noyaux de *C. humilis*. Les résultats ont révélé que la composition en acide oléique (C18 :1) est majoritaire. Ce dernier est un élément très important dans la construction des cellules nerveuses. De plus, il joue un rôle essentiel dans la prévention des maladies cardiovasculaires. Le deuxième acide gras le plus important détecté était l'acide linoléique, en général, ce dernier est indiqué contre la chute des cheveux, la sécheresse cutanée et la desquamation (Eddahhaoui et al., 2022 ; Mhanni et al., 2023).

Les extraits méthanoliques des graines, sont riches en familles chimiques significatives, notamment les composés phénoliques totaux, les flavonoïdes, et les composés tanniques, cette richesse confère à l'extrait des noyaux une meilleure activité antioxydante (Eddahhaoui et al., 2022 ; Mhanni et al., 2023).

II.5. Propriétés biologiques

De nombreux chercheurs ont signalé un large éventail d'activités potentielles associées aux extraits de *C. humilis* et à ses huiles essentielles, y compris les activités antibactériennes, antifongiques, anticholinestérasiques, antidiabétiques, antilithiasiques, anti-inflammatoires, antitumorales, antioxydantes, antityrosinases et antihyperlipidémiant (Boudjaber et al., 2023; Hasnaoui et al., 2011; Khoudali et al., 2014; Lachkar et al., 2022a), Cependant, il y a à peine ceux qui ont signalé l'effet toxique de cette plante (Lachkar et al., 2022b).

En 2023, Boudjaber *et al.*, ont évalué dans leur étude l'action des d'extraits de feuille de *C. humilis* sur l'*aspergillus flavus* isolé des arachides, les résultats ont montré une activité antifongique plus remarquable avec l'extrait d'hexanique à 2,50 mg / ml avec des pourcentages d'inhibition de 87,94%, et une inhibition de production de aflatoxine B1 (toxine sécrétée par *A. flavus*). La réduction en pourcentage de l'AFB₁ se situait entre 43,47% et 94,88% (Boudjaber *et al.*, 2023).

Selon l'étude de Hasnaoui *et al.*, le pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle et les différents extraits de cœur de stipe de *C. humilis* sur la croissance des bactéries gram négatif appartenant à la famille des entérobactéries (*Escherichia coli*, *Salmonella* et *Proteus mirabilis*) et *Staphylococcus aureus* (une bactérie gram positif) est remarquable qu'avec les germes sensibles aux antibiotiques, cependant il n'y a aucun effet antibactérien sur les souches résistantes aux antibiotiques (Hasnaoui *et al.*, 2011).

D'après Khoudali *et al.*, l'extrait méthanolique des feuilles de *C. humilis* présente une activité antioxydante avec un pourcentage d'inhibition de DPPH (diphenyl-2-picrylhydrazyl) de l'ordre de 81%, et une action anticorrosive de l'acier avec une efficacité de 45% en présence des ions chlorure pour de 0,5g/L d'extrait (Khoudali *et al.*, 2014).

L'étude de toxicité aiguë réalisée par Lachkar *et al.*, a montré que l'extrait décocté et l'extrait éthanolique des feuilles de *C. humilis* sont faiblement toxiques avec une DL₅₀ supérieur ou égal à 5000 mg / kg (Lachkar *et al.*, 2022b).

De même l'étude de sur la toxicité aiguë de l'extrait méthanolique de parties aériennes de *C. humilis* effectuée par Marian N. *et al.*, ont démontré qu'aucune mortalité des rats jusqu'à la dose de 5000 mg / kg pc n'a été observée (Nabil *et al.*, 2024).

II.6. Intérêts et utilisations

En médecine populaire, plusieurs recherches ethnobotaniques ont rapporté l'utilisation de *C. humilis* en médecine traditionnelle pour traiter de nombreuses maladies, essentiellement le diabète, les calculs rénaux (H. Nekhla *et al.*, 2023). On l'utilise pour traiter d'autres maladies comme les troubles gastro-intestinaux, la diarrhée, la gastrite, la gastralgie, la constipation, le cancer, les maladies neuronales et l'anémie (Hasnaoui *et al.*, 2011 ; Khouchlaa, 2023 ; Nadjat *et al.*, 2019).

En 2019, Medjati *et al.*, ont démontré dans leur étude les utilisations thérapeutiques de *C. humilis* dans la région de Beni Snous. Pour réaliser cette étude 300 personnes ont été interrogées. Les résultats obtenus montrent des pourcentages d'utilisations distinctes entre les différentes parties de plante : le cœur du stipe (62,54%), les racines (48,88%) et les fruits (43,26%), l'organe prélevé dépend de l'utilité médicinale recherchée par la population. D'après les individus interrogés, le cœur de stipe est souvent utilisé dans le traitement des maladies gastro-intestinales, les fruits comme antiseptique, les racines pour l'anémie et les vers intestinaux. Alors que les feuilles sont souvent utilisées pour traiter le diabète et les troubles gastro-intestinales (Nadjat et al., 2019).

L'infusé de fruit est recommandé après les repas pour traiter l'ulcère gastrique. De plus, ils ont des propriétés astringentes grâce à leur teneur en tanin (Chaachouay et al., 2020 ; el Cadi et al., 2021). La racine en nature ou bien cuite dans l'eau est conseillé pour les diabétiques, en outre, le mélange de la noix de dattier, l'ail et l'huile d'olive est un excellent soin pour les cheveux (Chaachouay et al., 2020).

En 2011, Hasnaoui *et al.*, ont signalé dans leur étude que la présence des flavonoïdes dans les différents parties de la plante y compris les feuilles et les spadices permettent de prévenir de l'athérosclérose et diminuer le risque des maladies cardiovasculaires, alors que la plupart des propriétés biologiques des tanins sont associées au pouvoir qu'ils ont de former des complexes, notamment avec les protéines. Ils augmentent la résistance capillaire, le tonus veineux et la stabilisation du collagène, ils permettent aussi de réparer les tissus endommagés (Hasnaoui et al., 2011).

Selon l'étude de Gaimsi *et al.*, l'extrait aqueux des feuilles de *C. humilis* a entraîné une légère diminution de la glycémie, et diminué le cholestérol total et les triglycérides chez les rats obèses hyperglycémiques et hyperlipidémiques (Gaamoussi et al., 2010).

L'étude du potentiel antidiabétique de l'extrait méthanolique de parties aériennes chez les rats diabétiques a montré une réduction significative de la glycémie aux jours 5, 7 et 10 par rapport au groupe diabétique à la dose de 800 mg / kg pc. De plus, une nette amélioration de la glycémie a été observée dès le 2^{ème} jour chez les rats diabétiques traités avec l'extrait méthanolique de parties aériennes à la dose de 1600 mg / kg pc (Nabil et al., 2024).

Il faut bien noter que *C. humilis* présente une importance socioéconomique, une étude marocaine a montré que *C. humilis* est considéré comme une source de revenus grâce à la vente

du cœur de palmier et la commercialisation des paniers en doum pour remplacer les sacs en plastique (Lachkar et al., 2020). A l'échelle industriel les fibres de feuilles peuvent à l'origine de production des papiers (Belhaoues, 2018).

C. humilis joue un rôle crucial dans la conservation des sols, l'alimentation du bétail et un abri pour la faune. Elles sont fréquemment consommées par le cheptel pendant les périodes où les parcours ne sont pas suffisamment riches en plantes fourragères et notamment pendant les années de sécheresse (Benarchid et al., 2018). On peut aussi l'utiliser en tant qu'engrais naturels ou bien de valoriser les noyaux non comestibles en biotechnologie dans la production du biodiesel (Fandougouma, 2023).

Cependant il y a peu d'études qui ont porté sur l'utilisation la plante de *C. humilis* en tant que biosorbant économique dans l'extraction des différents polluants.

En 2024, Grich *et al.*, ont intéressé à l'extraction de bleu de méthylène (BM), bisphénol A (BPA) et α -Naphthol (ANP) en utilisant le charbon actif dérivé de fibre de *C. humilis*, les résultats ont montré une capacité d'extraction de l'ordre de 83,82 mg. g⁻¹, 56,11 mg /g et 69,97 mg/g respectivement (Grich et al., 2024b, 2024a).

III.1. Introduction

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus importantes sur la terre. Il est essentiel à la vie de tous les êtres vivants. Cependant, l'eau douce disponible sur terre ne représente 2,5 % de la quantité totale d'eau sur terre mais seulement un tiers (1 /3) de cette eau est liquide, le reste se trouve dans les zones glacières. 98% d'eau douce se trouve dans les nappes souterraines (Coulée, 2011). C'est pourquoi il est important de protéger cette source.

Selon l'organisation mondiale de la santé (O.M.S), 3,4 millions de personnes décèdent chaque année à cause de la mauvaise qualité d'eau (Medjdoub, 2018).

Les déchets médicaux et pharmaceutiques (DMP) jeté dans la nature présentent des risques potentiels plus importants que les autres types de déchets. De plus, les stations d'épuration des eaux usées (STEP) sont les principaux points de dispersion de ces micropolluants dans le milieu aquatique (Djebiha & Mahyadine, 2023).

La présence de composés pharmaceutiques dans l'eau constitue une préoccupation environnementale croissante. Une variété de composés pharmaceutiques a été détectés comme polluants secondaires dans les déchets industriels et les eaux souterraines (Medjdoub, 2018).

III.2. La pollution**III.2.1. Définition**

"La pollution est une modification défavorable du milieu qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'activité humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes." (Définition donnée par le comité scientifique officiel de la Maison Blanche, in Ramade, 1992) (Échaubard, 1994).

III.2.2. La pollution de l'eau :

La pollution des eaux peut être définie par la destruction ou la modification des propriétés de l'eau qui la rend nocive pour les humains, les animaux et les plantes (Azonnakpo et al., 2020)

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

La pollution de l'eau affectant les rivières, les océans, les eaux souterraines et les lacs résulte du rejet d'eaux usées sans traitement ou avec des niveaux de traitement insuffisants. Cela peut conduire à une dégradation des écosystèmes. Le problème est encore plus grave pour les eaux usées industrielles, qui présentent une forte toxicité (Gouri, 2017).

L'enquête de Azonnakpo *et al.*, a montré que la pollution des eaux dans le Delta d'Ouémé (fleuve qui coule au Bénin) est d'origine domestique et liée également aux activités pratiques telles que l'agriculture et la pêche. Les populations utilisent les cours d'eau à 87% comme lieu d'évacuation des eaux ménagères et 80% d'ordures ménagères. L'utilisation d'engrais chimiques (73% des agriculteurs) contribue à la dégradation des rivières par le ruissellement. Les gens sont confrontés à des maladies liées à l'eau telles que la diarrhée, les maladies cutanées, les moustiques et les odeurs nauséabondes (Azonnakpo et al., 2020).

III.2.3. Types de pollution

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

III.2.3.1. La pollution chimique

La question de la contamination de l'eau provoquée par des produits chimiques est devenue une préoccupation pressante pour la santé publique (Gouri, 2017). La pollution chimique, qui résulte de l'introduction de substances chimiques dans l'environnement suite aux activités humaines telles que l'agriculture, l'industrie et le développement urbain, englobe un large éventail de polluants, notamment les pesticides, les plastiques, les résidus de médicaments et d'autres contaminants émergents. Ces polluants ont un effet néfaste à la fois sur les humains et sur l'écosystème environnant, car ils ne peuvent être éliminés efficacement. Les formes de pollution chimique les plus fréquemment mentionnées sont liées à l'utilisation d'hydrocarbures, de solvants et de pesticides. De plus, les polluants gazeux contribuent également à la dégradation de l'atmosphère et de la couche d'ozone.

La Commission du Lancet sur la pollution et la santé a constaté que la pollution - l'air, l'eau, le sol et la pollution chimique - était responsable en 2016 de 940 000 décès d'enfants dans le monde, les deux tiers d'entre eux chez les enfants de moins de 5 ans (Landrigan et al., 2019).

III.2.3.2. La pollution biologique

L'ensemble des êtres vivants abandonnent des éléments organiques (comme des feuilles ou des fruits morts, des plumes ou des cheveux) ; à travers leur métabolisme vital, certains excrètent chaque jour des composés et des milliards de micro-organismes. Ces résidus gardés au sol ou

sont enfouis sous terre, voire emportés par l'écoulement pour finalement atteindre les cours d'eau de surface ou les aquifères souterrains où ils se propagent (Chartier, 1974). Les microorganismes provoquent une contamination qui est constituée des bactéries ou de parasites très virulents. Comme l'eau est un moyen essentiel qui sert de foyer naturel ou un moyen de transport, ces microorganismes se retrouvent dans l'eau, les aliments et le milieu naturel. De ce fait, ils constituent une menace sur la santé publique (Gouri, 2017).

Les plus importants pollueurs biologiques parmi les êtres vivants sont les humains grâce aux contaminants fécaux qui a l'impact direct sur les sources d'eau potable. Les humains et les animaux domestiques sont donc souvent contaminés par des micro-organismes pathogènes (Lin et al., 2022).

III.2.3.3. La pollution physique

Quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par multi-facteurs ça s'appelle la pollution physique elle regroupe les pollutions mécaniques (effluents solides), thermiques (chauffage de l'eau) et nucléaires (retombées d'éléments radioactifs issus d'explosions d'armes nucléaires, résidus de centrales atomiques et d'accidents nucléaires) (Gouri, 2017).

Les résultats de l'étude menée par Bentekhici *et al.*, montrent que les industries, les eaux usées urbaines, les décharges et la pollution agricole dans la plaine de Sidi Bel Abbès sont les sources principales de dégradation des eaux superficielles et souterraines, car elles engendrent tous types de pollution (huiles, produits chimiques, métaux lourds, détergents, matières organiques, bactéries), ce qui peut causer des problèmes majeurs pour la faune, la flore et l'être humain (Bentekhici et al., 2018).

III.3. Les polluants

Les polluants représentent donc non seulement tous les composés toxiques rejetés par l'homme dans l'écosystème, mais aussi tous les composés toxiques qui ne sont pas dangereux pour les organismes (c'est-à-dire n'ont pas d'effets létaux directs ou sublétaux) mais ont un impact néfaste sur l'environnement et donc indirectement sur les organismes (Échaubard, 1994).

Au sein des stations d'épuration des eaux usées (STEP), il existe deux catégories distinctes de pollution : la pollution primaire, englobant la pollution au carbone, à l'azote et au phosphore, et la pollution secondaire. La composition de la pollution secondaire varie selon la définition utilisée, comprenant divers composés présents à des niveaux relativement faibles. Ces composés

peuvent être classés soit comme organiques, notamment les perturbateurs endocriniens et les déchets pharmaceutiques, soit inorganiques, comme les métaux lourds (Alighardashi et al., 2008).

III.3.1. Polluants inorganiques

Polluants inorganiques sont l'une des principales classes de polluants rejetés par les industries chimiques et connexes telles que les raffineries, les engrais et les produits pharmaceutiques. Au cours des dernières années, les rejets de déchets des industries, des entreprises de construction et des égouts contenant des acides minéraux, des métaux lourds et des oligo-éléments, les composés métalliques, les sels inorganiques, les métaux avec les composés organiques comme les sulfates et les cyanures, avoir une concentration plus élevée que les limites autorisées peut polluer l'eau ce qui permet de détériorer également la qualité des ressources en eau (Wasewar et al., 2020).

Ces polluants peuvent être non biodégradables et persistent dans le milieu environnant, et avoir un impact négatif sur la flore et la faune aquatiques, perturbant le système écologique, et affectent la santé humaine (les dommages au foie, aux reins et à l'augmentation du risque de cancer) (Kumar et al., 2020).

III.3.2. Polluants organiques :

De nombreuses études ont mis en évidence la présence de nouvelles substances dans l'environnement. Ils peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle. Les polluants organiques émergents sont des polluants toxiques persistants dont la présence dans l'environnement, même à faibles concentrations, peut avoir des effets imperceptibles sur la santé humaine et les écosystèmes (Guedidi, 2015). Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, il est donc important de les éliminer.

Leurs cheminements dans l'environnement varient considérablement en fonction de l'usage pour lequel ces composés sont utilisés. Les rejets d'eaux usées comprennent les eaux domestiques, les eaux pluviales et les eaux de ruissellement des réseaux d'égouts et des ménages, ainsi que des résidus d'origine industrielle et commerciale (Guedidi, 2015).

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

Bien que les quantités de ces médicaments dans le milieu aquatique soient faibles (de quelques ppt (ng.L^{-1}) à des centaines de ppb ($\mu\text{g.L}^{-1}$)), Leur flux continu pourrait poser des risques potentiels à long terme pour la vie aquatique et terrestre. Ces composés pharmaceutiques constituent donc des polluants environnementaux émergents. Ils proviennent principalement des rejets des stations d'épuration issus de la consommation humaine, des rejets d'élevage, des eaux de ruissellement des sols traités, des lisiers, des rejets des industries pharmaceutiques (humaines ou animales) et des rejets hospitaliers (Guedidi, 2015).

III.4. Classification des médicaments

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

Tableau 04 : les différentes classes des médicaments

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

Le paracétamol a été le médicament choisi comme adsorbant modèle dans ce travail. Cette molécule est couramment détectée dans l'eau et les boues (5 ng/g de matière sèche) à des concentrations d'environ 0,002 µg/L (Soulier et al., 2011).

III.4.1. Le paracétamol

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

Il est extrêmement bien toléré et entraîne peu d'effets secondaires. C'est par exemple l'un des rares médicaments autorisés chez la femme enceinte ou les enfants. La dénomination commune internationale (DCI) recommandée par l'organisation mondiale de la santé (OMS) est « Paracétamol », mais dans le National Formulary (USA) ce nom apparaît : « Acétaminophène ». Dans la littérature, il est également connu sous les noms d'acétaminophène, acétaminophène, 4hydroxyacétamide, p-hydroxy-acétanilide ou encore N-acétyl-p-aminophénol (Medjdoub, 2018).

III.4.1.1. La structure de paracétamol

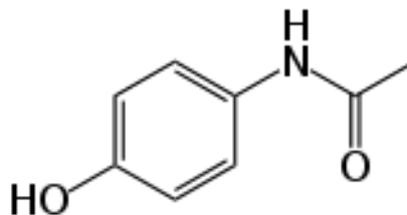


Figure 06 : La formule chimique du paracétamol

L'acétaminophène possède un cycle aromatique auquel sont attachés divers groupes fonctionnels azotés et phénoliques (Medjdoub, 2018).

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

III.4.1.2. Propriétés physiques du paracétamol

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

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

III.4.1.2. Propriétés chimiques du paracétamol

- Le paracétamol est plus stable dans des solutions aqueuses saturées.
- Son pka est de 9,5 en solution aqueuse.
- La stabilité décroît dans des conditions acides ou alcalines.
- Il est lentement décomposé en acide acétique et *p*-aminophénol
- Densité (masse volumique) : 1.293g /ml à 21°C.

III.4.1.3. Toxicocinétique du paracétamol

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

Le métabolisme du paracétamol se produit principalement dans le foie, avec ensuite excrétion dans les urines. La majorité du paracétamol est convertie sous forme de glucuroconjuguée (60 à 80 %) ou de sulfoconjuguée (20 à 40 %). Une petite partie (moins de 4 %) subit une oxydation par le cytochrome P450, entraînant la formation d'un métabolite potentiellement nocif. Ce métabolite hépatotoxique, connu sous le nom de N-acétyl-p-quinonimine (NAPQI), est rapidement conjugué au glutathion avant d'être éliminé de l'organisme. Cependant, en cas d'intoxication grave, les réserves de glutathion s'épuisent rapidement. Une fois que le niveau de glutathion descend en dessous de 30 % de sa valeur de base normale, le NAPQI, hautement réactif, se lie aux protéines à la surface des hépatocytes et des mitochondries. Ce processus de liaison déclenche un stress oxydatif et perturbe l'équilibre calcique intracellulaire, conduisant finalement à une nécrose centro-lobulaire (Ramlawi et al., 2013).

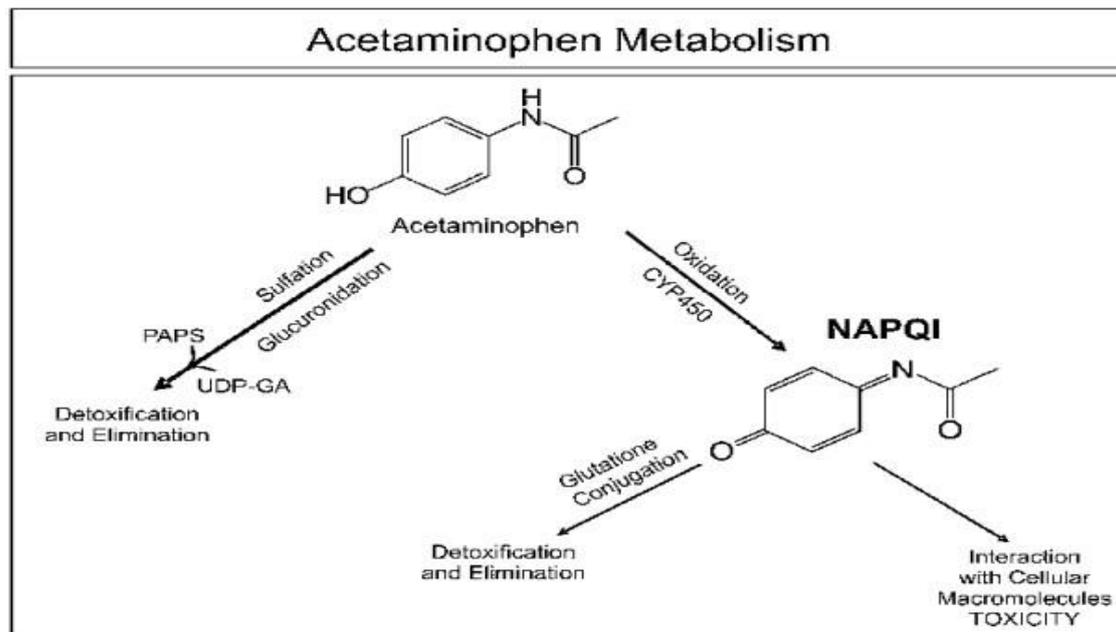


Figure 07 : Métabolisme du paracétamol.

L'élimination complète d'une dose orale de 1 g se produit dans un délai de 3 à 8 heures.

L'excrétion des métabolites, principalement par les reins, ne semble pas être affectée par le débit urinaire ou le pH urinaire.

Le paracétamol subit une filtration au niveau glomérulaire pour les formes libres, tandis que les formes conjuguées sont rapidement excrétées au niveau tubulaire. Chez l'adulte, la demi-vie d'élimination du paracétamol est d'environ 2 à 3 heures. Les Nouveaux-nés présentent une demi-vie d'élimination plus longue (7 heures), à cause d'immaturation de la fonction hépatique (Jouet, 2014).

III.4.1.4. Devenir de paracétamol dans l'environnement

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

L'impact des polluants sur les populations humaines résulte de leur toxicité aiguë, subaiguë ou à long terme. Si des concentrations suffisamment élevées sont atteintes dans l'environnement, cela provoque la mort immédiatement ou tardivement (Échaubard, 1994).

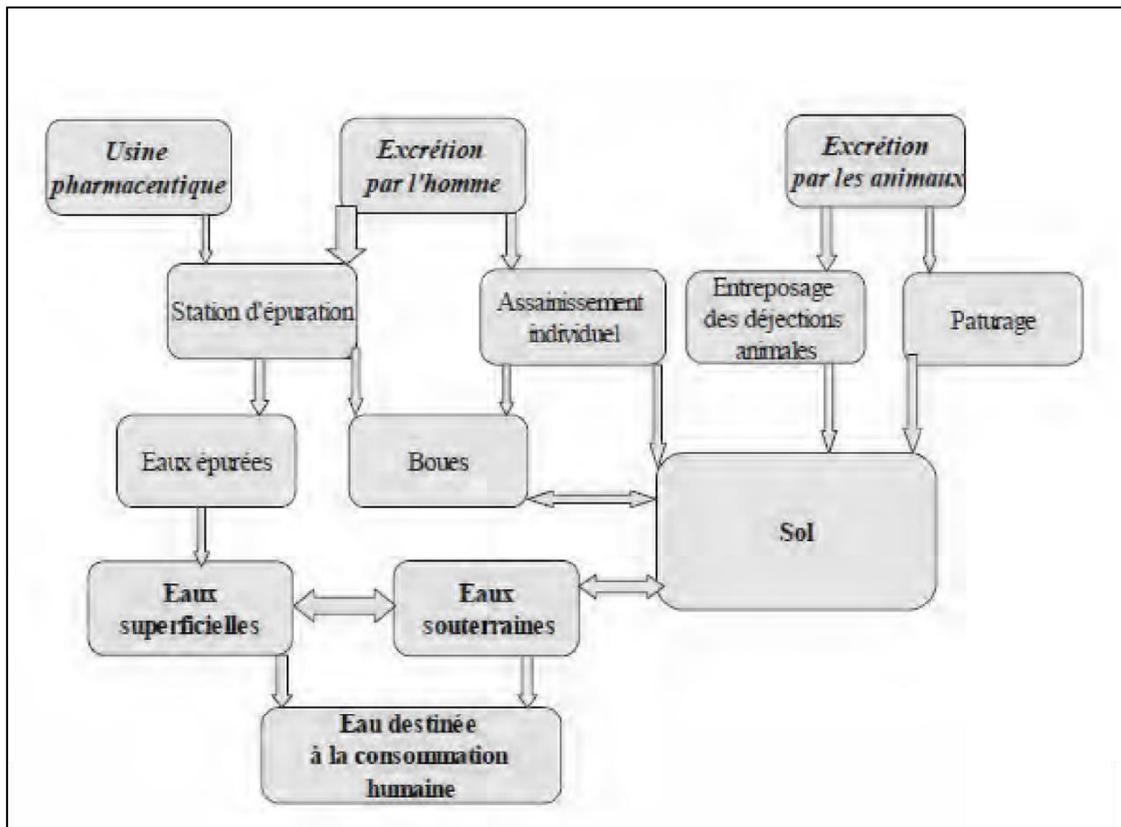


Figure 08 : Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement

Tableau 05 : Résumé des données sur les concentrations ($\mu\text{g} / \text{L}$) de paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques

Lieux	Echantillons	C ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Reference
Coréen du sud	Eaux de surface	0,005 - 0,127 0,004– 0,073	(Choi et al., 2008)
	Effluents de STEP	0,001-0,019	(S. D. Kim et al., 2007)
Canada	Eau potable	0,017	(Kleywegt et al., 2011)
Espagne	Eaux d’effluents de STEP	0,032	(Gómez et al., 2007)
	Eaux-usées d’effluents hospitaliers	29	
	Eau de surface	0,112	
France	Eau de surface Eau brute	0,071 0,443	(Vulliet et al., 2009) (Rosin et al., 2018)
	Eaux d’effluents de STEP	0,299 < 0,05	(B et al., 2009) (Hilton & Thomas, 2003)

III.4.1.5. La toxicité du paracétamol

Malgré son profil de risque favorable, le paracétamol reste l'une des principales causes d'intoxication médicamenteuse et de décès par intoxication.

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

En Suisse, le Centre d'information toxicologique a enregistré plus de 1 200 appels liés à une intoxication aiguë au paracétamol en 2012. Ce nombre est en constante augmentation depuis 1995. Treize pour cent des cas étaient de gravité modérée à grave, et les deux tiers des appels impliquaient des adultes (Ramlawi et al., 2013).

L'automédication est une pratique très développée en Algérie malgré les dangers à travers ce phénomène anarchique, l'intoxication médicamenteuse ne bénéficie toujours pas de la sensibilisation des citoyens (Aouacheri et al., 2009).

Par l'utilisation précoce et systématique de N-acétylcystéine comme antidote ainsi que par la mise sur le marché de conditionnement limite à 8 g de paracétamol par boîte a diminué la gravité de ces intoxications (Seirafi et al., 2007).

III.4.1.5.1. Hépatotoxicité

Quatre pour cent de l'acétaminophène métabolisé par le foie est oxydé en métabolite toxique N-acétyl p-benzoquinoneimine (NAPQI).

Ce métabolite est détoxifié par le glutathion. En cas de surdosage, le métabolisme évolue vers une oxydation hépatique, augmentant la formation de métabolites hépatotoxiques (NAPQI) et épuisant les réserves limitées de glutathion. Le NAPQI non détoxifié se lie ensuite aux protéines hépatiques et induit une nécrose hépatique (Seirafi et al., 2007).

L'hépatotoxicité, principal risque d'intoxication à l'acétaminophène, est fortement réduite aux doses thérapeutiques mais augmente en cas de surdosage.

Seirafi *et al.*, ont trouvé que le potentiel hépatotoxique est très variable d'un individu à l'autre et dépend fortement de la présence ou non de facteurs de risque pouvant mener à une hépatotoxicité sévère même à dose thérapeutique (Seirafi et al., 2007).

III.4.1.5.2. Néphrotoxicité

L'acétaminophène seul n'est pas néphrotoxique aux doses thérapeutiques. En revanche, une insuffisance rénale chronique peut survenir lorsqu'elle est associée à d'autres médicaments analgésiques et antipyrétiques. Les métabolites du paracétamol néphrotoxique sont inconnus : il s'agirait d'un métabolite rénal pouvant provoquer une nécrose tubulaire.

Gupta *et al.*, ont constaté que le paracétamol en surdose peut provoquer une néphrotoxicité chez les rats (Gupta et al., 2017).

III.4.1.5.3. Pouvoir cancérigène, tératogène et mutagène

Le paracétamol, malgré sa forte consommation, n'a pas fait l'objet d'observation clinique pouvant le faire suspecter d'un pouvoir cancérigène, tératogène ou mutagène chez l'homme.

L'acétaminophène est également une toxine mitochondriale directe et à des concentrations très élevées, cela peut entraîner une dépression du système nerveux central (SNC) (Chidiac et al., 2023).

III.4.1.6. Effets secondaires du paracétamol

Il existe deux principaux effets secondaires :

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

III.4.1.7. Intoxication**III.4.1.7.1. Intoxication chronique**

Une prise chronique excessive ou des surdosages répétés sont hépatotoxiques chez certains patients. En règle générale, le surdosage chronique n'est pas volontaire, mais s'explique par des doses majorées dans le seul objectif de soulager une douleur. Le surdosage est étalé sur une longue période et la dose est dite « cumulative » et survient généralement chez les patients possédant des facteurs modifiant le seuil de toxicité : patient souffrant de malnutrition, d'une maladie concomitante, d'alcoolisme chronique, d'insuffisance rénale sévère, ou d'une maladie hépatique chronique préexistante (Jouet, 2014).

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

Nul doute que cette toxicité chronique reste encore très faible par rapport à la consommation du large spectre de ce médicament (Jouet, 2014).

III.4.1.7.2. Intoxication aigue

Tableau 06 : Différentes étapes cliniques de l'intoxication aigue par le paracétamol

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

III.4.1.8. Impacts éco toxicologiques sur l'environnement

III.4.1.8.1. Effets du paracétamol sur l'environnement

D'après multiple recherche, le paracétamol pourrait se changée en produit toxique, lorsque les stations d'épuration des eaux usées utilisent le procédé de chloration. Ce produit toxique est connu aussi sous le nom 1,4-benzoquinone et N-acétyl-p-benzoquinone imine (NAPQI), qui est le résultat

de l'action de l'hypochlorite. La première molécule est suspectée d'être génotoxique et mutagène, tandis que la seconde est toxique pour le foie.

Pour cela il est important de déterminer les concentrations de ces substances dans les eaux usées.

L'acétaminophène peut déstabiliser les systèmes vitaux tels que le système endocrinien (perturbations du métabolisme stéroïdien, augmentation de l'incidence des cas d'hermaphrodisme, réduction/augmentation de la fertilité) dans les organismes aquatiques (Ghoualem & Naitali, 2013).

Des tests effectués sur les espèces aquatiques telle que les embryons de poisson, les bactéries luminescentes, les ciliés et les algues ont montré que la crustacée *Daphnia magna* est l'espèce la plus sensible. Kim *et al.*, ont évalué la toxicité aquatique des déchets pharmaceutiques et leur impact écologique, les résultats ont montré que le PARA exerce une toxicité sur les espèces *Daphnia magna* avec une valeur de DL 50% (La DL 50% est la concentration qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes exposée) de l'ordre de 30,1 mg/L (Y. Kim *et al.*, 2007).

III.4.1.8.2. Effets du paracétamol sur les animaux

D'après les recherches sur les animaux ont montré que les chats sont plus sensibles de cette substance parce qu'ils ne possèdent pas l'glucuronyl transférase, ce dernier est responsable de la dégradation de ce composé est un phénomène de « glucurono conjugaison » de petites quantités peuvent leur être mortelles, La toxicité survient à des doses quotidiennes aussi faibles que 10 mg/kg.

Par contre, en utilisant l'acétaminophène pour les chiens, est un antalgique utile avec bon résultat en termes d'efficacité, sur l'avis d'un vétérinaire. En effet, Une surdose pourrait être fatale, Il est rapidement atteint même à faibles doses. La toxicité hépatique peut survenir à partir de 100 mg/kg et une méthémoglobinémie à partir de 200 mg/kg (Kenaip, 2023)

III.4.2. La céfazoline

La céfazoline (CFZ) appartient à la première génération des céphalosporines, famille des bêtalactamines, qui présente une activité contre les espèces streptococciques et staphylococciques. Elle exerce son action bactéricide en inhibant la synthèse de la paroi cellulaire. Elle a une activité gram-négative limitée contre certaines souches de *Escherichia coli*, Pneumonie de *Klebsiella*, et *Proteus mirabilis*. Parce que la CFZ n'est pas bien absorbé par le tractus gastro-intestinal, elle doit être administré par voie parentérale (Castle, 2007).

La structure de céfazoline :

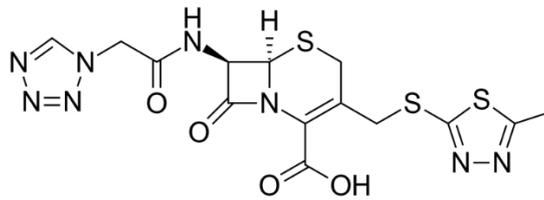


Figure 09 : La formule chimique du céfazoline

III.4.2.1 Propriétés physico-chimiques du CFZ

- **Nom chimique :** (6R,7R) -7-(2-(1H-tetrazol-1-yl) acetamido) -3-((5-méthyl-1,3,4- thiadiazol-2-ylthio) méthyl) -8-oxo-5-thia-1-azabicyclo [4.2.0] oct-2-ene-2-carboxylate de sodium
- **Formule moléculaire :** C₁₄ H₁₃N₈NaO₄S₃
- **Masse moléculaire :** 476,5 g/mol
- **Le point de fusion :** entre 229 et 231 °C.
- **Solubilité :** soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool, et elle est pratiquement insoluble dans le chloroforme et l'éther.

III.4.2.2. Pharmacocinétique du céfazoline

La CFZ s'administre par voie parentérale. Elle peut s'administrer soit en injection intraveineuse directe, soit en perfusion ou en intramusculaire. Elle est largement distribuée dans les fluides corporels et les tissus. La demi-vie de la CFZ est 2 h chez les malades aux fonctions rénales normales.

La CFZ n'est pas métabolisé et est excrété davantage par filtration glomérulaire que par sécrétion tubulaire sous forme inchangée. La filtration glomérulaire est ralentie en raison de son liaison aux protéines sanguins (l'albumine). Sa biodisponibilité est augmentée en cas d'insuffisance rénale en raison d'une clairance réduite (Fantin, 2006).

La CFZ est couramment utilisée hors AMM (autorisation de mise sur le marché) chez les nourrissons prématurés, ces derniers ont une clairance réduite. Des doses plus faibles de CFZ peuvent guérir chez les nouveau-nés, ce qui peut aider à réduire l'exposition inutile au médicament, cependant la fonction rénale réduite peut augmenter considérablement l'exposition à la CFZ engendrant des effet toxiques (Balevic et al., 2019).

III.4.2.3. La toxicité du céfazoline

Barguil *et al.*, ont constaté qu'il existe une relation concentration-toxicité concernant les principaux antibiotiques à structure bêta-lactame y compris la CFZ. Les effets d'un surdosage sont principalement neurotoxiques, néphrotoxiques et hépatotoxiques (Barguil *et al.*, 2023).

III.4.2.3.1. Neurotoxicité

Parmi les dérivés bêta lactamine, la CFZ est le composé le plus convulsif (De Sarro *et al.*, 1989), les patients présentant des facteurs de risque préexistants tels que l'insuffisance rénale ou hépatique, la pathologie du système nerveux central, les maladies neurologiques, les antécédents d'épilepsie ou de convulsions, les maladies graves, et l'âge accru sont plus sensibles au développement des crises à la suite d'une antibiothérapie. L'administration d'antibiotiques, ainsi que de médicaments anti-épileptiques, peut également entraîner une augmentation du risque de convulsions en raison des interactions médicamenteuses (Wanleenuwat *et al.*, 2020).

Dans une étude réalisée par Delaunay *et al.*, parmi 432 patients recevaient de l'amoxicilline (AMX), CFZ et la cloxacilline (CLX), 155 présentaient des surdosages. Une toxicité neurologique était plus fréquemment décrite chez les surdosés avec 16,8% (26/155) vs 5,8% (16/277) (Delaunay *et al.*, 2023).

III.4.2.3.2. Génotoxicité

Zhang *et al.*, ont constaté que la CFZ sodique était capables d'interférer avec le développement de tissus et d'organes dérivés du mésoderme embryonnaire et de l'ectoderme du poisson zèbre. À 100 µg / ml, les taux tératogènes de poisson zèbre causés par la CFZ sodique étaient supérieurs à 97%, respectivement. Leur toxicité accrue a montré des phénotypes anormaux variables pendant le processus d'organogenèse en milieu aqueux. Les variations phénotypiques comprennent le développement anormal de système cardiovasculaire, abdomen, crânien, les déformations nerveuses et la formation de pigments (L. Li *et al.*, 2013 ; J. Zhang *et al.*, 2013).

III.4.2.3.3. Hépatotoxicité

D'après l'étude de Alqahtani *et al.*, des lésions hépatiques induites par les médicaments peut se développer après une dose unique de CFZ. Il se caractérise par une période de latence de 1 à 3 semaines après l'exposition. Les caractéristiques cliniques comprenaient des démangeaisons, un ictère, des nausées, de la fièvre et des éruptions cutanées avec un schéma biochimique cholestatique d'augmentation des enzymes sériques (Alqahtani *et al.*, 2015).

Parmi les médicaments connus pour provoquer les lésions hépatiques, les céphalosporines représentent environ 1 à 2% des cas dans des études prospectives. Ce sont souvent des rapports de cas, et généralement, les céphalosporines sont largement utilisées et bien tolérées. Les lésions hépatiques cholestatiques induites par la céphalosporine peut entraîner des lésions hépatiques aiguës ou chroniques. Bien que la plupart des cas de ces lésions disparaissent après l'arrêt du médicament, certains cas peuvent même évoluer vers une cirrhose (Yang et al., s. d, 2022).

III.4.2.3.4. Néphrotoxicité

Un rapport de cas de Fredericks *et al.*, décrit un cas d'insuffisance rénale aiguë après quelques jours d'initiation du traitement par la CFZ et la gentamicine, le schéma biochimique montre une élévation de créatinine sérique à 8,5 mg /dl (normes : 0,73 -1,18 mg/dl), HDL à 775 unité /l (normes : 25 à 200), et de CK (créatinine kinase) à 558 unité/l (normes : 0- 175). Heureusement ces valeurs reviennent aux normes 31 jours après l'arrêt des deux antibiotiques.

Dans un autre cas, un patient a développé une néphrite interstitielle aiguë (AIN) avec une protéinurie à aire néphrotique pendant le traitement par la CFZ, le patient a complètement retrouvé sa fonction rénale après l'arrêt de traitement par la CFZ (A. Xu et al., 2018).

III.4.2.4. Effets secondaires de la céfazoline

En générale les céphalosporines ont une faible toxicité. Les effets secondaires les plus courants des céphalosporines sont les nausées, les vomissements, le manque d'appétit et les douleurs abdominales (Bui et al., 2024). Comme tous les médicaments, la CFZ peut provoquer des effets indésirables, mais ils ne surviennent pas systématiquement chez tout le monde.

- Manifestations allergiques (éruptions cutanées, urticaire, fièvre), choc anaphylactique (réaction allergique grave qui peut entrainer des difficultés à respirer).
- Manifestations digestives : diarrhée, nausées, perte d'appétit, vomissements, candidose buccale.
- Manifestations hématologiques : quantité excessive ou insuffisante de certains éléments du sang, saignements inhabituels, thrombopénie.
- Anomalies transitoires de la fonction du foie.
- Toxicité rénale surtout lors d'associations à d'autres médicaments tels que les aminosides et les diurétiques puissants.

- Quelques cas d'entéocolite pseudo-membraneuse (maladie chronique du gros intestin caractérisée par l'expulsion de fausses membranes ou de glaires, une diarrhée et des douleurs de l'abdomen) ont été rapportés.
- Douleur au point d'injection intramusculaire.
- Inflammation au point d'injection.
- Troubles neurologiques graves appelés encéphalopathies de type confusion, des troubles de la conscience, une crise convulsive ou encore des mouvements anormaux en particulier en cas de fortes posologies ou de dysfonctionnement des reins.

III.4.2.5. Intoxication

III.4.2.5.1. Intoxication aigue

Après avoir mené des expériences sur des lapins pour tester les effets de la céphalosporine y compris la CFZ à forte dose, il a été découvert que l'impact du médicament sur les reins entraîne une néphrotoxicité (Tune & Fravert, 1980).

L'intoxication aigue de CFZ peut se manifesté par une néphrotoxicité (A. Xu et al., 2018), neurotoxicité (Delaunay et al., 2023) et des crises convulsives (Wanleenuwat et al., 2020).

Une fonction rénale altérée peut augmenter la concentration sérique de CFZ et par conséquent potentialiser la toxicité et les effets secondaires (Lerner & Lubin, 1974).

III.4.2.5.2. Intoxication chronique

L'intoxication chronique par la CFZ est rare sauf dans des cas exceptionnels d'un traitement prolongé (quelques jours), car son usage est exclusivement hospitalier et elle doit administré par un professionnel de santé.

Un rapport d'un cas montre que le traitement antibiotique prophylactique prolongé (presque une semaine) avec une dose élevée non ajustée de CFZ (6g par jour) a été considérée comme la cause la plus probable d'une hypoprothrombinémie aiguë et sévère et de la complication des saignements intracérébraux chez un receveur d'une transplantation rénale (Kuypers & Claes, 2002).

L'hypoprothrombinémie peut être le résultat d'une altération de la flore intestinale, due à l'effet antimicrobien de la CFZ, qui est la principale source de vitamine K. Structuellement, la CFZ contient la chaîne latérale méthyl-thiadiazole qui semble exercer des effets similaires aux inhibiteurs de la vitamine K époxyde réductase (Ngiam et al., 2021).

Il faut noter que la carence en vitamine K diminue les taux de prothrombine et de facteurs de coagulation dépendants de la vitamine K, entraînant une coagulation défectueuse et un risque hémorragique.

III.4.2.6. Impacts éco toxicologiques sur l'environnement

La présence des résidus de médicaments dans les écosystèmes aquatiques est susceptible d'engendrer une certaine toxicité pour la flore et la faune. Les chercheurs estiment que le risque de toxicité aiguë n'est pas significatif compte tenu des faibles concentrations enregistrées dans les eaux. Plusieurs études évaluent les risques de toxicité chronique suite à la bioaccumulation (Haguenoer, 2010).

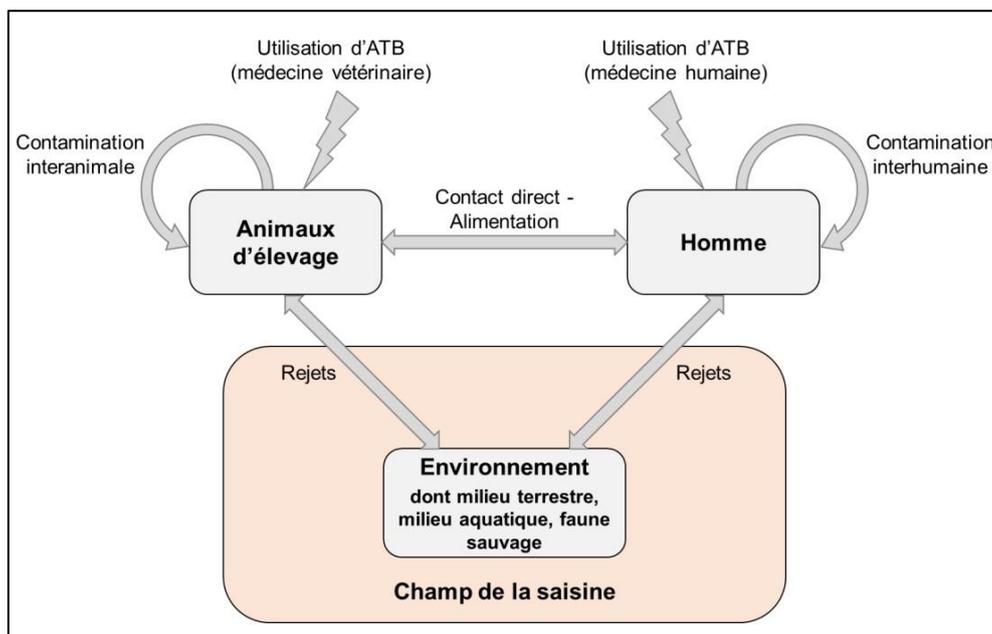


Figure 10 : Schéma de la circulation de l'antibiorésistance et champ de la saisine.

Les antibiotiques constituent la principale classe de médicaments utilisés en médecine vétérinaire, l'utilisation de ces médicaments vétérinaires est source de résidus d'antibiotiques dans les denrées alimentaires d'origine animale. Plusieurs études scientifiques ont mis en relief les effets secondaires drastiques que pourraient engendrer ces résidus d'antibiotiques sur la santé humaine.

Il s'agit de problèmes d'allergies et surtout le développement de bactéries résistantes responsables des échecs des antibiothérapies chez l'animal et chez l'homme (Dognon et al., s. d. ; Sanders, 2010).

Tableau 07 : Mécanismes de résistance aux antibiotiques

Catégories	Mécanismes	Familles concernées
Inaccessibilité à la cible "blindage"	Système actif d'efflux hors de la cellule	Tétracyclines, macrolides, phénicolés, quinolones, bêtalactamines
	Diminution de la perméabilité	Phénicolés, tétracyclines
Inactivation	Inactivation enzymatique de l'antibiotique	bêta-lactamases, estérases (macrolides),
		phosphorylases (aminosides, macrolides), acétyltransférases (chloramphénicol)
Esquive ou camouflage	Modification /protection de la cible (par mutation ou voie enzymatique) Court-circuit de voie métabolique utilisée	Triméthoprim-sulfamides, tétracyclines, macrolides, bêta-lactamines, fluoroquinolones ...

Partie pratique

Matériels et méthodes

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

Dans cette partie, on expose les réactifs et les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques tout au long de l'étude, qui peuvent être divisées en deux parties, d'une part, celles qui permettent de caractériser les propriétés physico-chimiques de la phase solide (le biosorbant) (noyaux de *chamaerops humilis*) à l'échelle moléculaire qui est obtenue par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR). D'autre part, les méthodes permettant de connaître les propriétés de la phase liquide (paracétamol et céfazoline) par l'analyse spectrophotométrie UV-Visible.

Divers paramètres affectant le processus d'adsorption tels que le temps de contact, la température, le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale, la force ionique, la vitesse d'agitation, etc... Dans ce travail on essayera :

- De montrer l'efficacité de notre biosorbant pour l'élimination du paracétamol et la céfazoline en étudiant quelques paramètres optimaux pour une meilleur efficacité d'adsorption ;
- D'étudier l'influence des différents paramètres cinétiques et thermodynamique sur le processus d'adsorption.

1. Produits utilisés :

Les produits chimiques utilisés sont de très haute pureté. L'hydroxyde de sodium, l'acide chlorhydrique, nitrate de potassium, l'éthanol, l'hexane, flacon de paracétamol ; solution pour perfusion et poudre pour préparation injectable de céfazoline ont étaient apporté de l'hôpital et de l'officine, respectivement.

2. La matière brute :

Le biosorbant utilisé dans cette étude « noyaux de *Chamaerops humilis* » a été récolté le mois de Fevrier 2024 dans les forêts du village de Tagma, commune d'ain fezza, située au nord-est de la wilaya de Tlemcen. Le végétal a été authentifié par une taxonomiste des plantes du Département d'écologie de la Faculté SNV-STU de Tlemcen.

Après la récupération des graines à partir du fruit de *Chamaerops humilis*. Elles ont été bien lavées sous l'eau courante puis rincées par l'eau distillée. Ensuite elles ont été séchées dans

l'étuve à 40°C pendant une nuit, après ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique avant d'être soumises à un dégraissage.



Figure 11 : Zone de récolte de la plante *C. humilis*

3. Préparation du biosorbant :

L'extraction de l'huile des noyaux de *C. humilis* a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Soxhlet (figure 15) d'après le protocole expérimental décrit par Akhtar *et al.*, (Akhtar *et al.*, 2022) avec quelques modifications.



Figure 12 : Récolte des fruits de *chamaerops humilis*



Figure 13 : étapes de préparation du biosorbant (a) lavage des noyaux de *chamaerops humilis*, (b) séchage, (c) broyage, (d) tamisage, (e) poudre fine de 200 μ m, (f) dégraissage, (g) lavage par l'éthanol, (h) lavage par l'eau distillée

Protocole expérimental :

La technique d'extraction de Soxhlet a été découverte en 1879 par Franz Von Soxhlet (figure 14), à l'origine utilisée pour l'identification de la graisse du lait ensuite elle a été appliquée pour l'extraction en chimie agricole avant de devenir la technique la plus utilisée pour l'extraction de solide-liquide dans différents domaines y compris l'environnement, les produits alimentaires, et également pharmaceutique (Virot et al., 2007).



Figure 14 : Franz Von Soxhlet (janvier 12, 1848 – Mai 5, 1926)

L'appareillage comprend un ballon de 1000 ml, une cartouche d'extraction, un extracteur, un réfrigérant, et un chauffe ballon.

Une quantité de 50 g de poudre de noyaux de *C. humilis* a été mis dans une cartouche et transférée dans un extracteur Soxhlet équipé d'un ballon à fond rond de 1 L utilisant le n-hexane comme solvant d'extraction. L'extraction de l'huile des noyaux a été achevée après plusieurs cycles à environ 3 h en utilisant un chauffe-ballon réglé à 50 °C. Ensuite, les résidus de noyaux dégraissés ont été retirés de l'extracteur et séché à l'air libre. Après cela, les résidus de noyaux dégraissés ont subi des lavages successifs à l'éthanol puis à l'eau distillée pour éliminer les résidus du n-hexane. Notre biosorbant modifié a été séché dans l'étuve à 40 °C pendant une nuit. Ensuite il a été passé au tamiseur de laboratoire (figure15) afin d'obtenir une poudre de granulométrie fine de 200 μm . La poudre est enfin placée dans des boîtes pétries fermées, étiquetées et conservées à température ambiante jusqu'au moment de l'utilisation.



Figure 15 : Montage d'un extracteur soxhlet

4. Préparation des solutions

4.1. Préparation de solution de paracétamol de 30 ppm

A partir d'une solution pour perfusion de 1g/100mL qui est l'équivalent de 10000 mg/L (soit 10000 ppm),

- Prélever 600 μL à l'aide d'une micropipette ;

- Mettre le volume prélevé dans une fiole de 200 mL ;
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre le trait de jauge sans oublier de mélanger au fur et à mesure pour avoir une solution homogène.

4.2. Préparation de solution de céfazoline de 50 ppm

La solution de céfazoline de concentration 50 ppm a été préparée à partir de la poudre pour préparation injectable du médicament lui-même.

- Peser 0,01g de poudre ;
- Mettre la masse pesée dans une fiole de 200 ml avec l'ajout de l'eau distillée ;
- Bien agiter jusqu'à ce que la solution soit homogène ;
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Remarque : Les solutions mères étaient préparées quotidiennement afin d'éviter toute baisse de concentration.

5. Caractérisation physico-chimique

5.1. Le point de charge nulle

La détermination de pH de point charge nulle d'un adsorbant est très importante pour les études d'adsorption (Çiftçi, 2017). Connaître le point de charge nulle de l'adsorbant fournit des informations sur l'attraction et la répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbé (AlMaliky et al., 2021).

Le pH de point charge nulle (PCN) est la valeur du pH à laquelle la nette charge électrique de la surface des particules est égale à zéro pour des conditions spécifiées de température, de pression (Kosmulski, 2020).

Cela ne signifie pas qu'il n'y a pas de charge à la surface pour le pH de PCN, mais il y a des quantités égales de charges négatives et positives (Bakatula et al., 2018).

- Sous le pH PCN, la surface de l'adsorbant est chargée positivement.
- À des niveaux de pH plus élevés que le pH (PCN), la surface est alors chargée négativement (Çiftçi, 2017).

Protocole expérimentale

Pour déterminer le pH (PCN) de notre biosorbant, on prépare des solutions de nitrate de potassium KNO_3 ($M = 101,10 \text{ g/mol}$) à 0,1 M à différents pH allant de 2 jusqu'à 13.

On a mesuré une masse de 5,055 g de KNO_3 qu'on a mis dans une fiole de 500ml et on complète avec l'eau distillé jusqu'à trait de jauge.

- On prend 10 mL de la solution préparée dans un erlenmeyer après l'avoir ajustée au pH correspondant en ajoutant de l'acide chlorydrique ou de la soude.
- Nous ajoutons 0,02g de biosorbant à chaque erlenmeyer puis nous mettons ces dernières sur un agitateur HAIER à 250 rpm pendant 24H.
- A la fin de la période d'agitation, les suspensions obtenues sont soumises à une centrifugation à 4000tr/min pendant 10 min. Les valeurs de pH ont été mesurées à nouveau comme pH_f et les ΔpH ont été calculées comme suit : $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ (ÇiFtçi, 2017).



Figure 16 : Préparation du point de charge nulle sur agitateur mécanique (HAIER)

5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie par transformée de Fourier (FT-IR) est une technique fondée sur la mesure de spectre d'absorption, de diffusion, ou d'émission de l'échantillon à analyser, ce dernier peut être à l'état liquide, solide ou gazeux. Elle permet de détecter la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. La région du spectre IR est de 0,75 à 300 μm , mais la plupart des applications sont entre 2,5 et 15 μm ou nombres d'onde de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} .

Le principe de la spectrophotométrie consiste sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. L'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité (Gueye, s. d, 2018).

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

Les spectres FTIR des Noyaux de *C. humilis* dégraissé avant et après extraction du PARA et de la CFZ ont été réalisés sur un appareil de marque Perkin Elmer.

5.3. Dosage de paracétamol et céfazoline par spectrophotométrie ultraviolet- visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV – Vis) est une autre technique utilisée pour effectuer à la fois l'analyse qualitative et quantitative d'un échantillon à l'aide d'une source lumineuse à la plage de longueurs d'onde ultraviolettes de 200 – 400 nm à la gamme de longueurs d'onde visibles de 400 – 700 nm (Edwards & Alexander, 2017 ; Thambiratnam et al., 2020).

La concentration (c , en mol / L) de l'échantillon peut être calculé par la loi Beer-Lambert en mesurant les valeurs d'absorption dans chaque expérience avec un spectrophotomètre UV/visible (Thambiratnam et al., 2020).

L'équation de Beer-Lambert relie la concentration de l'échantillon à l'absorbance (A) et le coefficient d'absorption molaire (ϵ , L. mol⁻¹. cm⁻¹),

$$A = \epsilon C l \dots \dots \dots (4)$$

Où :

A : L'absorbance ;

ϵ : L'absorptivité molaire est une valeur caractéristique d'un échantillon donné ;

C : La concentration de l'échantillon (mole /L) ; l : longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution (CAMUT, 2009).

6. Etude paramétrique :

6.1 Etude cinétique :

Dans le but de déterminer le temps optimal de contact, on introduit :

→5 ml de solution de PARA et /ou de CFZ, de 30 ppm et de 50 ppm, respectivement, avec une masse de 0,025 g de biosorbant.

→ Echantillonnage dans le temps était choisie entre 30 secondes jusqu'à 180 minutes.

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

→ les prélèvements sont effectués à des intervalles de temps donnés, puis centrifuger pendant 10 minutes dans une centrifugeuse. Après on dose avec la méthode de dosage décrite précédemment, afin de déterminer les absorbances de chaque prélèvement et calculer le rendement selon l'équation :

$$R (\%) = \frac{Ci - Cf}{Ci} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

Où

R : Le rendement ;

Ci : La concentration initiale ; Cf : La concentration finale.

La capacité d'adsorption (qt) du PARA et / ou du CFZ est donnée par la relation suivante :

$$Qt = \frac{(Ci - Ce) V}{m} \dots\dots\dots (6)$$

Où

Ci : La concentration initiale du PARA et / CFZ dans la phase aqueuse ;

Ce : La concentration du PARA et/ou CFZ dans la phase aqueuse à l'équilibre ;

V : le volume de la solution aqueuse ;

m : la masse de biosorbant.

6.2. Effet de pH :

Le pH de la solution mère est un facteur d'influence important pour l'adsorption du PARA ou du CFZ sur notre biosorbant. L'effet pH initial sur adsorption de PARA a été étudié de pH 2 à 12 et de 2 à 13 pour CFZ à la concentration initiale de 30 et 50 ppm, respectivement.

Après avoir ajusté le pH des solutions à l'aide de pH mètre, on prélève 5 ml de solution de PARA ou de CFZ à différent pH dans des erlenmeyers avec une masse de 0,025 g de biosorbant. Ces erlenmeyers sont placés sur agitateur mécanique (HAIER), pendant une période correspondant au temps de contact optimal déterminé préalablement.

Les suspensions sont soumises à une centrifugation pendant 10 min afin de séparer les deux phases (solide/ liquide), puis on a dosé la phase aqueuse (la concentration du PARA ou de CFZ restante) par le spectrophotomètre UV-Visible et enfin on a calculé les rendements selon l'équation (5).

6.3. Effet de concentration :

Dans cette expérience on va étudiée la variation de la concentration initiale de la solution du PARA dans un intervalle de 5 jusqu'à 45 ppm et de la solution de CFZ dans un intervalle de 5 jusqu'à 100ppm, le temps de l'agitation a été réalisé à un temps de contact optimal (5 min). Puis on effectue une centrifugation suivit d'une analyse par UV. Les rendements sont calculés selon l'équation (5).

6.4. Effet de température :

Dans cette étude, on introduit 5 ml de la solution du PARA (30 ppm) ou de CFZ (50 ppm) avec 0,025 g de biosorbant, le mélange est agité pendant 5 minutes (temps d'équilibre) sur une plaque agitatrice-chauffante équipée d'un régulateur de température (18 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C et 65 °C). Ensuite, le mélange est séparé par centrifugation et analysé par UV-Visible Comme indiqué précédemment. Les rendements sont calculés selon l'équation (5).

6.5. Effet de la force ionique :

L'étude de l'effet de force ionique a été réalisé par 2 sels ; le chlorure de sodium et l'acétate de sodium à une concentration de 0,01 M, 0,02 M et 0,03 M.

On introduit les masses correspondantes dans un volume de 5 ml de solution PARA ou CFZ avec 0,025 de biosorbant, on pratique une agitation de 5 min (temps d'équilibre), puis on réalise une centrifugation suivit d'une analyse par UV-Visible Comme indiqué précédemment. Les rendements sont calculés selon l'équation (5).

Résultats et discussion

Ce chapitre met en évidence la présentation des résultats qu'on a interpréter et essayer de discuter.

1. Caractérisation physico-chimique du biosorbant :

1.1. Détermination du point de charge nulle :

L'analyse du pH pzc, permet de mettre en évidence la valeur du pH auquel les quantités de charge des groupes fonctionnels cationique et anionique sont égales, mais aussi elle permet également de reconnaître la présence de charge de surface.

Si le pH est inférieur à la valeur du pH pzc, le biosorbant est positivement chargé ;

Si le pH est supérieur à la valeur du pH pzc, le biosorbant est négativement chargé.

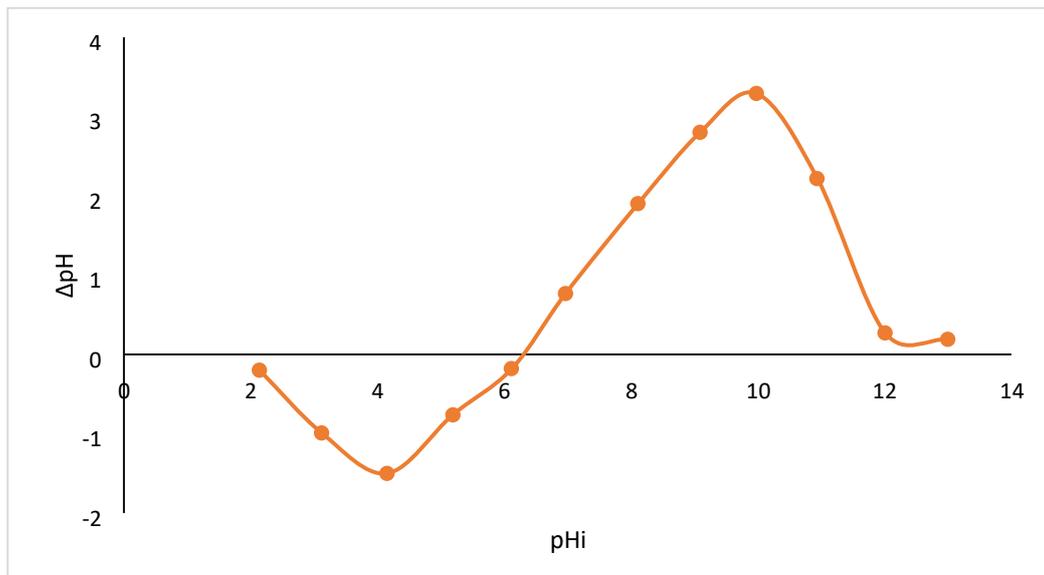


Figure 17 : Courbe du point de charge nulle de la poudre des noyaux de *Chamaerops humilis*

$$V=10 \text{ mL}, m=0,02\text{g}, C=0,1\text{M}, t=24\text{h}$$

D'après les résultats obtenus on constate que le point charge nul de notre biosorbant est égale à 6,3.

A $\text{pH} < 6,3$ la charge de surface de la poudre des noyaux de *Chamaerops humilis* est globalement positive, du fait de la fixation des protons, et inversement, à $\text{pH} > 6,3$ la charge de surface est négative.

Le point de charge nulle délimite le domaine de pH dans lequel on doit travailler. En effet, le pH pzc de la poudre des noyaux de *C. humilis* ainsi que le pKa du PARA et/ou du CFZ sont des facteurs importants affectant le processus d'adsorption.

1.2. Spectroscopie infrarouge

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

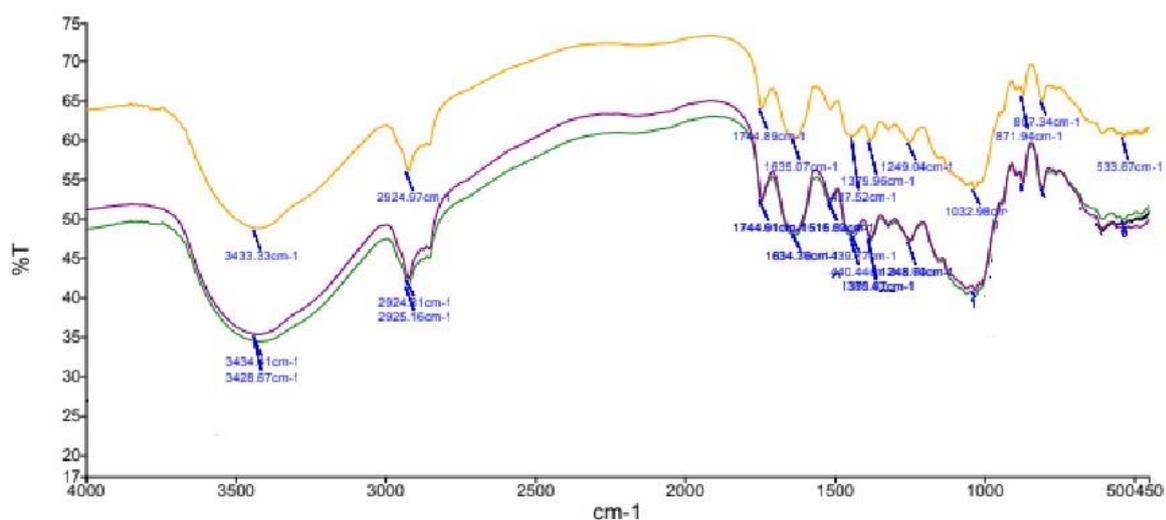


Figure 18 : Spectre FTIR (en vert) du biosorbant seule et (en violet) du complexe biosorbant – PARA et (en orange) du complexe biosorbant –CFZ.

○ Avant adsorption on note la présence de :

D'après le spectre présenté par la figure 18, le biosorbant présente beaucoup de pics de biosorption avant la biosorption du PARA, ce qui indique qu'il existe un nombre suffisant de sites d'adsorption à la surface du biosorbant. En effet, une bande intense et large en présence de liaison hydrogène à 3428 cm^{-1} correspondent à la liaison N-H de la fonction amine et aussi elle peut être indicatif de la liaison O-H des groupement hydroxyls puisque les bandes les caractérisant sont attribuées entre $3861,2 \text{ cm}^{-1}$ et $3317,3 \text{ cm}^{-1}$, ces groupements sont présent dans les carbohydrates, lignine, acides gras et les protéines (Alves et al., 2020 ; Kowanga et al., 2016).

Une petite bande à $2924,82\text{ cm}^{-1}$ correspond à des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique caractéristiques des vibrations de la liaison $\nu(\text{C-H})$ pour $-\text{CH}_3$ des chaînes hydrocarbonées aliphatiques.

Les bandes, 1744 cm^{-1} est une indication de la de la liaison d'élongation C=O in aldéhydes, groupements cétones et esters.

Une bande moyenne et un peu large à 1630 cm^{-1} correspond à des vibrations d'élongation asymétrique de la liaison C=O d'un carboxylate $\nu(-\text{COO}^-)$.

Les bands à 1442 cm^{-1} et 1518 cm^{-1} peuvent être attribuées à la déformation du méthoxy et la vibration des groupements C=C des cycles aromatiques. De plus, la bande 1379 cm^{-1} correspond au *gem*-dimethyl (Danish et al., 2014).

Les pics de 1250 cm^{-1} à 750 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement de l'alcool (primaire) et des C-O-C . Ceci prouve l'existence d'une abondance des groupements hydroxyles à la surface du biosorbant (Bouchelta et al., 2008 ; Mustapha, Shuaib, Ndamitso, Etsuyankpa, Sumaila, Mohammed, & Baba, 2019). Une faible bande à 871 cm^{-1} correspond aux vibrations de flexion aromatiques C-H hors plan.

Le pic vers 1158 cm^{-1} étant révélateur de vibrations d'étirement $-\text{P=O}$. Le pic à 1032 cm^{-1} étant caractéristique de la vibration de flexion de $-\text{C-OH}$. La bande comprise entre 604 et 533 cm^{-1} pour le biosorbant indique l'existence des liaisons C-N-C , qui ne peuvent être trouvés que dans la structure des protéines (Z. Chen et al., 2014).

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

○ Après adsorption :

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

On peut conclure que l'interaction entre le biosorbant et le PARA ou la CFZ est de nature physique utilisant des liaisons de type Van der Waals. Ceci pourra être confirmé par l'analyse thermodynamique (Ru et al., 2021)

2. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

2.1. Balayage spectral

Pour faire l'analyse des solutions de CFZ et de PARA, on a effectué un balayage spectral de 200 à 400 nm des deux solutions.

D'après les résultats on a constaté que les longueurs d'onde d'absorption pour PARA et CFZ sont 243 nm et 272 nm, respectivement.

Nos résultats sont similaires à l'étude de Pedroso *et al.*, (Pedroso & Salgado, 2013), l'étude de Beninati *et al.*, et de Aloui *et al.*, (Aloui & Zertal, 2016 ; Beninati et al., 2009)

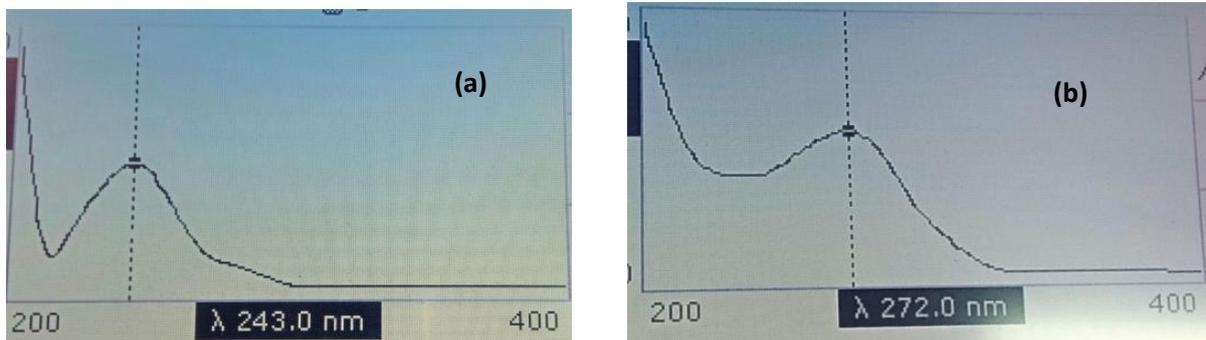


Figure 19 : Les résultats de balayage spectral des deux solutions (a) : PARA, (b) : CFZ

2.2. Courbe d'étalonnage :

Les courbes d'étalonnage du paracétamol (PARA) et de la céfazoline (CFZ) sont représentées dans les figures suivantes :

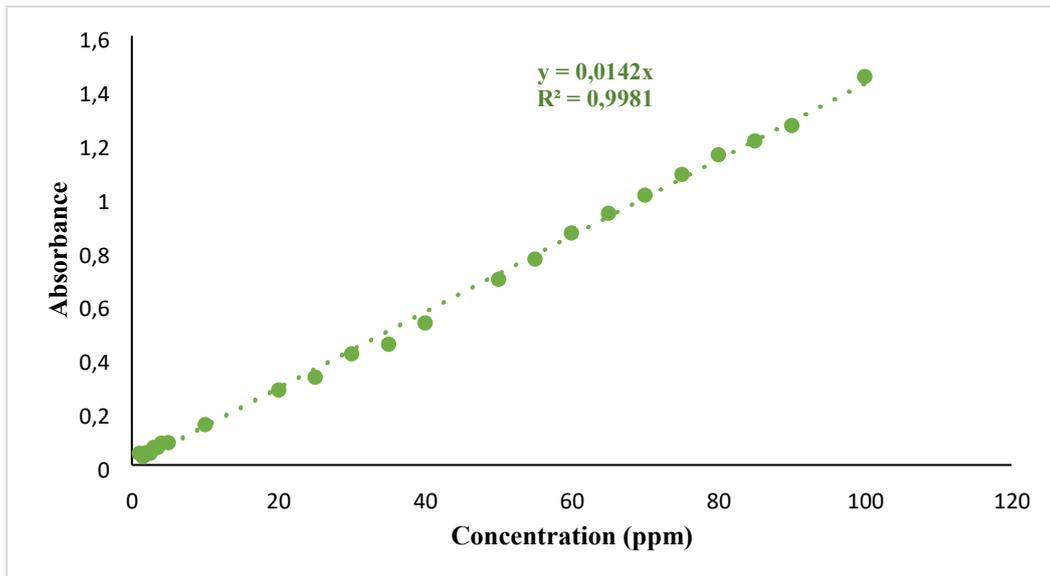


Figure 20 : Courbe d'étalonnage de CFZ

La courbe d'étalonnage est une droite parfaitement linéaire de coefficient de corrélation $R^2=0,9981$ dans l'intervalle de concentration choisi, où la loi de Beer-Lambert est respectée.

L'équation de la courbe est de la forme :

$$\text{Absorbance} = 0,0142 \times [\text{CFZ}] \dots\dots\dots(7)$$

Afin de déterminer la concentration en CFZ dans nos échantillons, la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance est tirée de l'équation (7) :

$$[\text{CFZ}] = \frac{\text{Absorbance}}{0,0142} \dots\dots\dots(8)$$

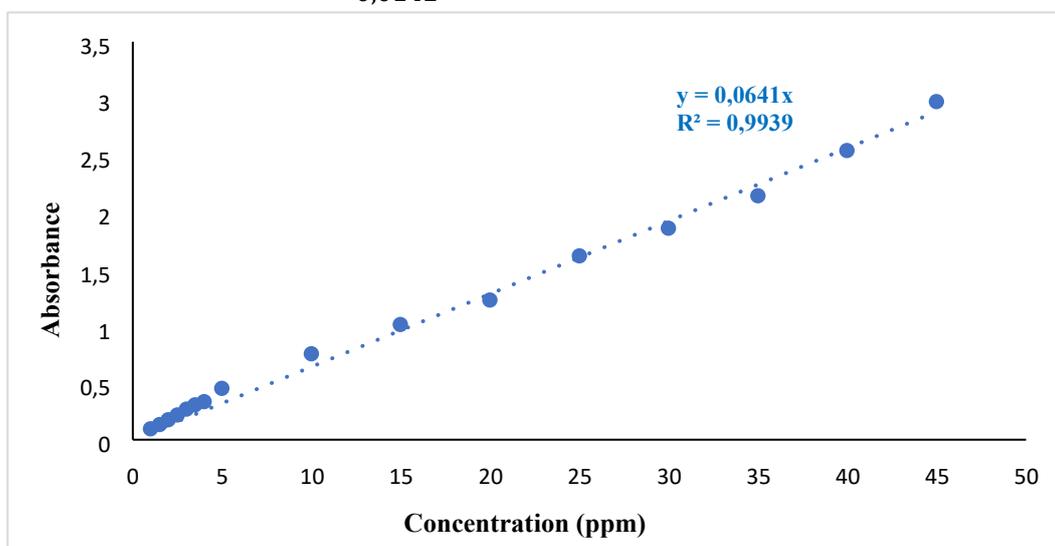


Figure 21 : Courbe d'étalonnage de PARA

De même pour la courbe d'étalonnage du PARA, on a obtenu une droite parfaitement alignée, de coefficient de corrélation $R^2=0,9939$ dans l'intervalle de concentration choisi, où la loi de Beer-Lambert a été bien respectée. L'équation de la courbe est de la forme :
Absorbance= $0,0641 \times [\text{PARA}]$

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

$$[\text{PARA}] = \frac{\text{Absorbance}}{0,0641} \dots\dots\dots(9)$$

3. Etude paramétrique de l'adsorption du PARA et du CFZ :

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de PARA et CFZ, nous allons étudier dans cette partie les paramètres qui influent sur leur élimination. Les analyses sont effectuées avec la technique spectrophotométrique UV-visible à une longueur d'onde maximal qui égale à 243 nm pour PARA et 272 nm pour CFZ déterminé précédemment par balayage spectral.

3.1. Effet de temps de contact :

Le temps d'équilibre est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'échange de PARA et /ou du CFZ entre la phase aqueuse et le biosorbant. L'impact du temps de contact sur l'adsorption du PARA et du CFZ sur la poudre des noyaux de *C. humilis* a été étudié à différents intervalles de temps de l'ordre de 30 s à 180 min, les concentrations initiales du PARA et du CFZ sont égales à 30 ppm et 50 ppm respectivement, puis mise en contact avec 0,025g de biosorbant, les mélanges sont ensuite soumis à une agitation mécanique, centrifugés puis analysés par Spectrophotométrie UV- Visible à 243 nm (PARA) et 272 nm (CFZ).

A partir de l'équation de la courbe d'étalonnage, on a pu déduire les concentrations en PARA et en CFZ, à partir desquelles on a calculé les rendements d'extraction et les capacités d'adsorption par les formules ci-dessous. Le rendement d'extraction est calculé comme suit :

$$R (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \dots\dots\dots(10)$$

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

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \dots\dots\dots(11)$$

Où :

C_0 : la concentration initiale du PARA / CFZ dans la phase aqueuse (ppm).

Ce : la concentration du du PARA / CFZ dans la phase aqueuse à l'équilibre (ppm).
 V : le volume de la solution aqueuse. m : la masse de l'adsorbant

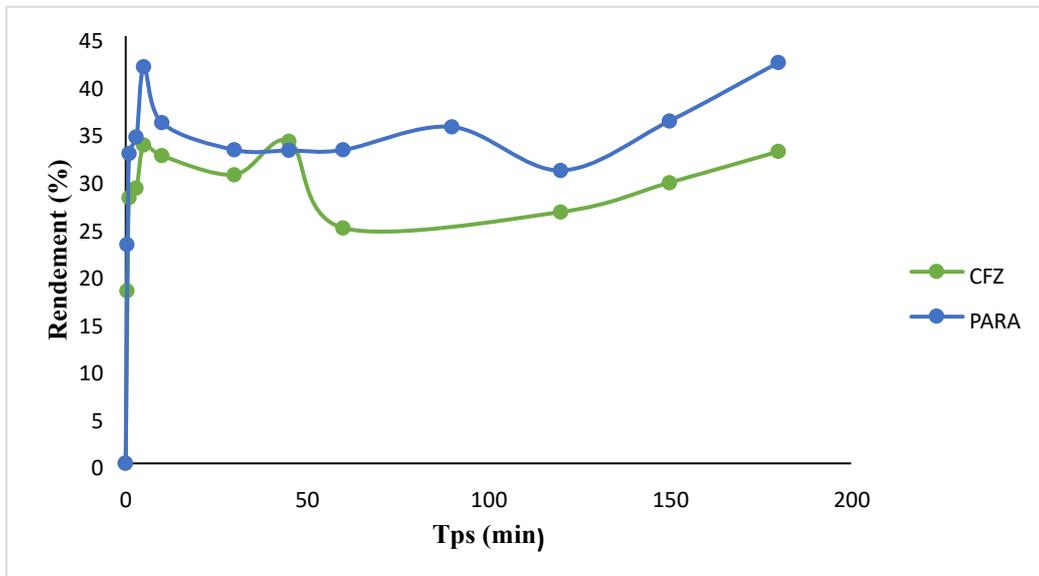


Figure 22 : Rendement d'extraction en fonction du temps.

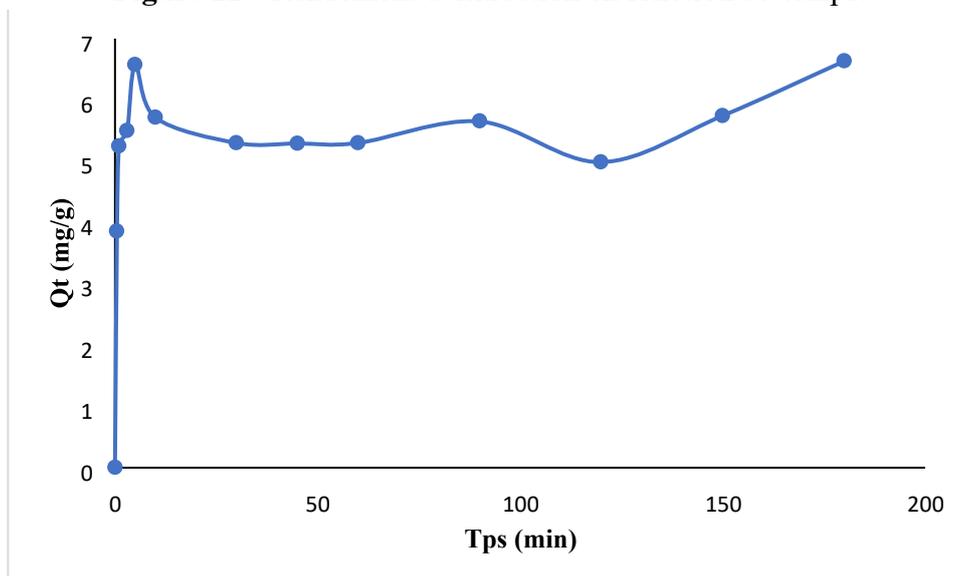


Figure 23 : Capacité d'extraction (qt) en fonction du temps de PARA

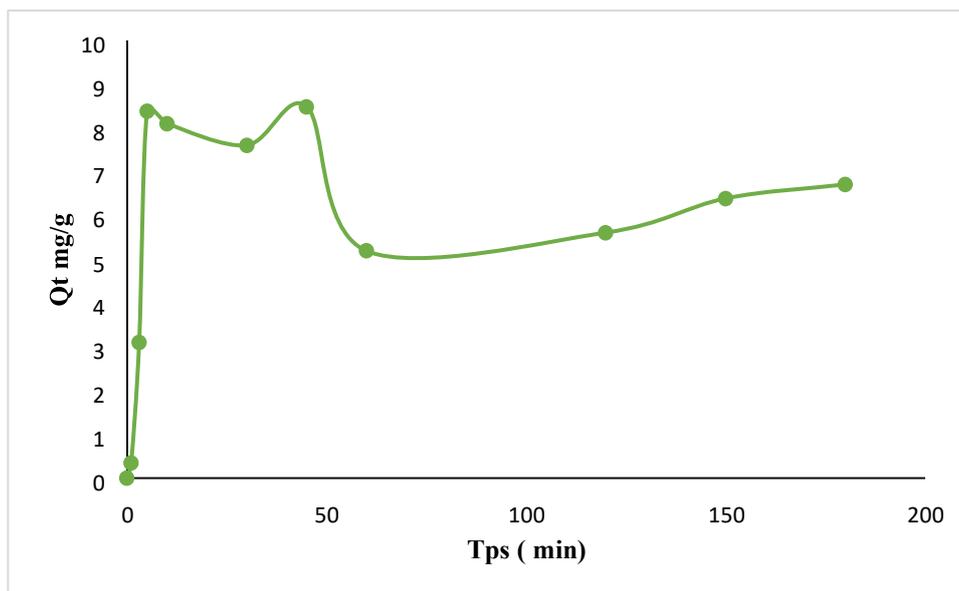


Figure 24 : Capacité d'extraction (q_t) en fonction du temps de CFZ

$V = 5\text{mL}$, $m = 0.025\text{g}$, $\phi = 250\text{ tr/min}$, $t = 5\text{min}$. $C_i = 30\text{ppm}$ (PARA), $C_i = 50\text{ ppm}$ (CFZ)

La figure 24 montre la variation des rendements en fonction du temps. On observe une augmentation du rendement d'extraction du PARA et du CFZ jusqu'à atteindre un maximum à 5 minutes avec un rendement de 41,79 % et 33,53 %, respectivement. Après les 60 minutes, une augmentation plus lente de taux d'élimination de CFZ a été observée au fur et à mesure que le temps progressait, cela peut s'expliquer par la saturation éventuelle de la surface du biosorbant par la CFZ (Villarante et al., 2019). La biosorption initiale rapide peut être attribuée à l'accumulation de CFZ à la surface du biosorbant. Avec l'occupation progressive de ces sites, le processus est devenu plus lent après 60 min (Kavitha et al., 2016). De même pour le PARA à partir de $t = 120\text{ min}$.

Le temps où le rendement étant optimal (à 5 min) était retenu comme étant le temps de contact à l'équilibre utilisé pour la suite de notre étude.

A partir des figures 23 et 24, on a pu déduire que la capacité d'adsorption du PARA et du CFZ au temps d'équilibre est égale à 6,57 mg/g et 8,38 mg/g, respectivement.

D'après une étude réalisée par Villaescusa *et al.*, en 2011, sur l'extraction de PARA par les tiges de raisin, les écorces de liège et les écorces de yohimbe, l'équilibre a été atteint dans tous les cas après 2 jours (2880 min), la tige de raisin a présenté une capacité d'extraction plus élevée de l'ordre de $1,74\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ par rapport à l'écorce de liège ($0,99\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et à l'écorce de yohimbe ($0,77\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (Villaescusa et al., 2011). Cependant ces résultats sont plus faibles en les comparant avec celle trouvée avec les noyaux de *C. humilis*.

La capacité d'adsorption démontrée par plusieurs études en utilisant les charbons actifs (CA) étant élevée. Spaltro *et al.*, ont détecté une capacité d'adsorption de PARA de 450 mg/g par le charbon actif dérivé de CARBOPOL, tandis que Bursztyn Fuentes *et al.*, ont trouvé une capacité de 159 mg g⁻¹ en utilisant le charbon actif dérivé de céramique (Bursztyn Fuentes *et al.*, 2023; Ferreira *et al.*, 2023; Sajid *et al.*, 2022a; Spaltro *et al.*, 2021) en raison des caractéristiques de surface qui leur confère un fort pouvoir adsorbant. Ce qui est important de noter que les CA sont des matériaux synthétiques en les comparant avec notre biosorbant dégraissé qui, à l'inverse il présente l'avantage de facilité de préparation, simplicité du principe de fonctionnement mais surtout son traitement qui est non onéreux.

Dans l'étude de Spaolonzi *et al.*, la capacité de rétention de CFZ par l'argile organique est de l'ordre de 398,6 mg. g⁻¹ (Spaolonzi *et al.*, 2022). Ce taux élevé est dû à la structure de l'argile caractéristique qui représente une surface de contact importante grâce à l'espace inter feuillets, et aussi à la présence à la fois des groupements cationiques et anioniques ce qui augmente les forces d'attraction entre la CFZ à différentes formes ioniques et l'argile organique.

3.2. Effet de pH :

Le pH initial en phase aqueuse est un facteur clé dans l'adsorption. Il influe sur la capacité d'adsorption du PARA et du CFZ par le biosorbant. Le pH agit simultanément sur la stabilité des complexes PARA- noyaux de *C. humilis*, CFZ- noyaux de *C. humilis* et sur les formes ionisées de notre extractant et des deux médicaments.

Un certain nombre d'extractions ont été effectuées à un pH initial de la solution du PARA et du CFZ ajusté de pH 2 jusqu'à pH 12 (PARA) et de pH 2 jusqu'à pH 13 (CFZ). Les résultats trouvés sont illustrés dans la figure 25.

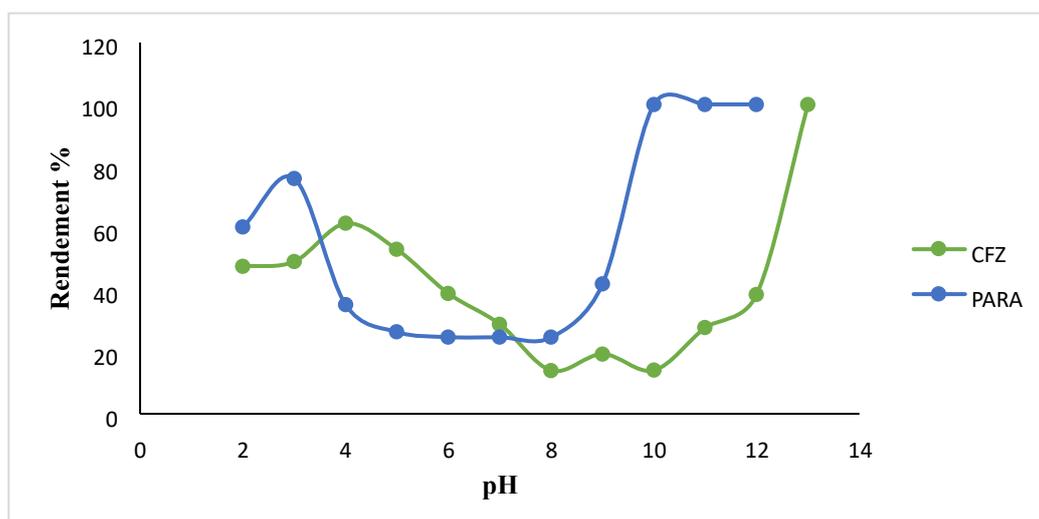


Figure 25 : Rendement d'extraction du PARA et du CFZ en fonction du pH

$$V = 5\text{mL}, m = 0,025\text{g}, [\text{PARA}] = 30\text{ppm}, [\text{CFZ}] = 50\text{ppm}, \phi = 250 \text{ tr/min}, t = 5\text{min}$$

Concernant l'effet de pH, l'efficacité d'élimination augmente aux pH acides et présente un maximum de 76,05% à pH 3. Le rendement de rétention du PARA est faible aux pH 4 à 9 de la solution, puis il accroît brusquement ce qui nous permet d'entrevoir la présence d'un effet mésomère aux pH basique (pH 10 à 12). Ceci a été vérifié par un balayage spectral (figure 28), qui affirme que le PARA a subi un changement de propriété optique en passant d'une longueur d'onde de 243 nm à 260 nm aux pH 10, 11 et 12. Le phénomène est expliqué par la réaction de conjugaison que le PARA subit en milieu fortement basique suite à la délocalisation des électrons du groupement hydroxyle donnant ainsi un phénolate (figure 26) (Bernal et al., 2017a). C'est la raison pour laquelle notre biosorbant n'a pas pu le retenir, sachant qu'à cette zone de pH, la surface de biosorbant étant négative (voir point charge nul) ce qui pourra être expliqué par une répulsion électrostatique.

D'après Yamana *et al.*, l'instabilité de la CFZ dans les milieux acides peut entraîner le clivage de noyau β -lactame et/ou l'élimination du thiadiazole (Yamana & Tsuji, 1976). Alors, le pic à pH = 4 peut être expliqué par l'interaction de biosorbant avec les acides libres libérés dans le milieu.

A pH 5 et 6 le rendement légèrement élevé, peut être due d'une part à l'interaction du biosorbant avec les acides libres en faible concentration, cela peut être prouvé par l'étude de Rattie *et al.*, selon ses résultats, le profil de pH de la CFZ a montré une dégradation minimale entre pH 5,5 et 6,5 (Rattie et al., 1978), et d'autre part, aux réactions d'attraction entre la CFZ chargée négativement et le biosorbant chargé positivement (voir figure 27).

A mesure que le pH augmente de pH 6 à pH 8, les groupements carboxyle deviennent très ionisés, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre le biosorbant chargé négativement (voir point charge nul) et la CFZ chargée négativement (voir figure 27) (Aliakbar Ahovan et al., 2022), ce qui peut expliquer la diminution de rendement.

Ensuite on observe que le rendement remonte de façon significative atteignant 100% à pH 13, cette augmentation nous laisse penser à la présence de l'effet mésomère prouvé par le balayage spectral (figure 29). A ce pH, la CFZ est chargée doublement négative avec formation des espèces anioniques O^- et N^- , permettant la délocalisation des électrons, d'où l'effet mésomère, ce qu'on appelle une réaction de conjugaison en passant d'une longueur d'onde de 272 nm à 304 nm.

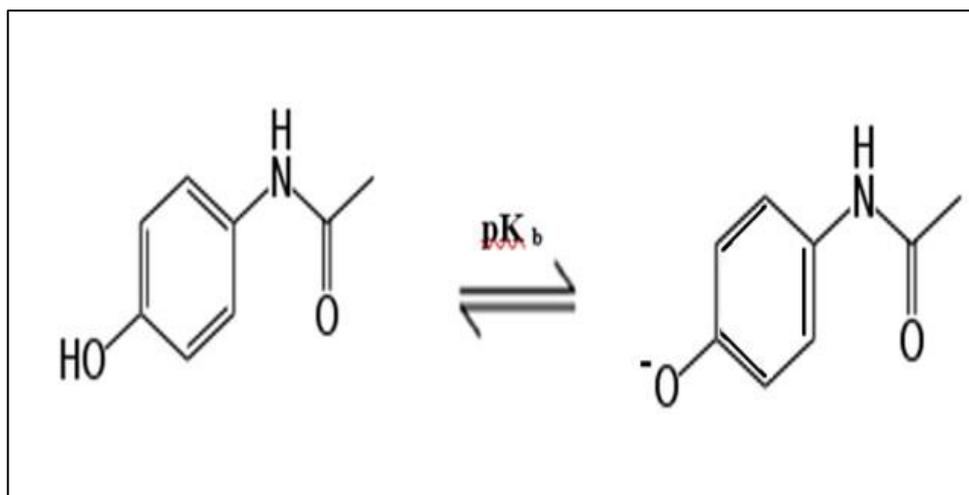


Figure 26 : Structures du PARA en fonction de pH

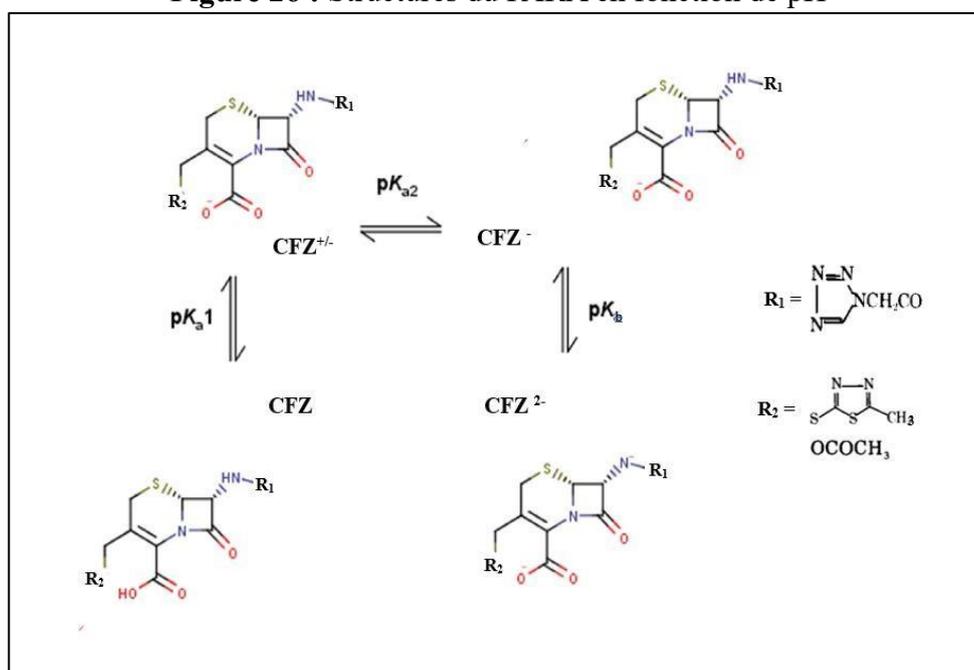


Figure 27 : Structure de CFZ à différents pH

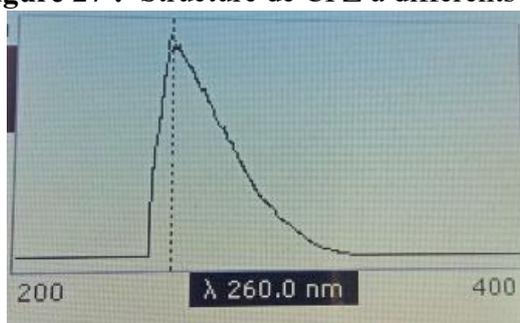


Figure 28 : Balayage spectral de PARA (200 nm - 400nm) à: pH 10, 11 et 12.

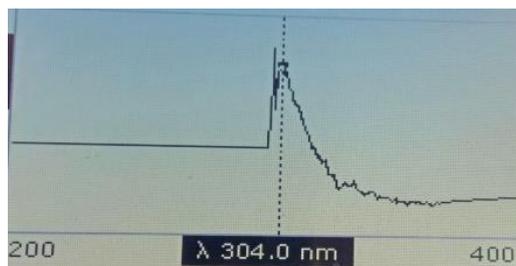


Figure 29 : Balayage spectral de CFZ (200 nm - 400nm) à pH 13

3.3. Effet de concentration initiale :

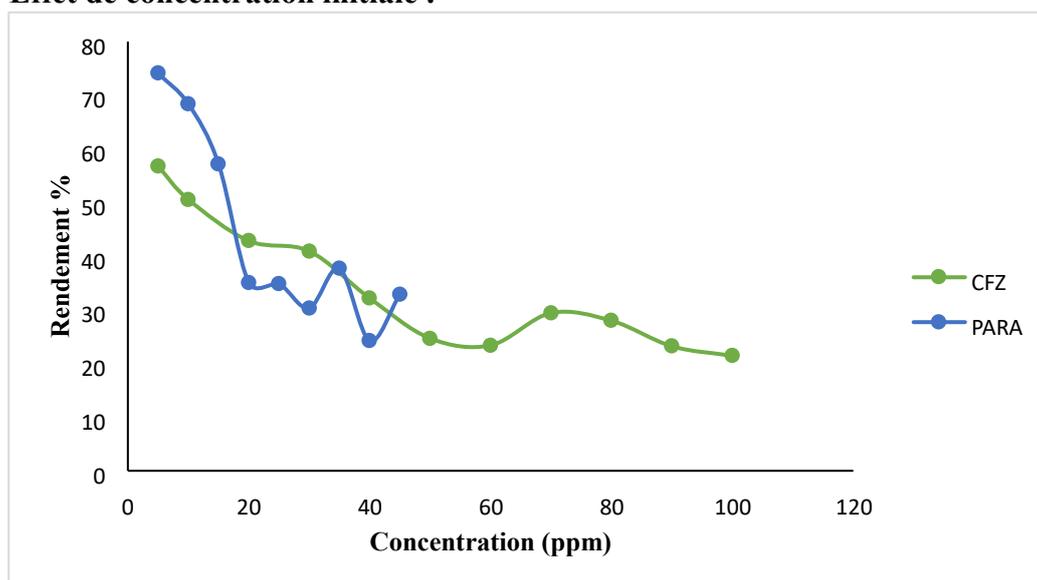


Figure 30 : Rendement d'extraction de PARA et de CFZ en fonction de concentration

D'après les résultats de la figure 30, on constate que le rendement d'extraction de PARA et de CFZ diminue en augmentant la concentration initiale des solutions.

Cet effet peut être expliqué par l'abondance des sites d'adsorption, dans le cas des concentrations faibles de polluant responsables des rendements élevés, cependant à des concentrations plus élevées, il y aura une saturation et occupation des sites actifs, ce qui réduit le taux l'adsorption (Esfandyari et al., 2019 ; Medjdoub, 2018).

Thomas Thiebault a constaté que la concentration initiale affecte le rendement d'extraction de diclofénac sur l'argile, d'après ses résultats, une concentration faible en diclofénac entraîne un potentiel épuratoire allant de 90 à 100%, cependant les concentrations plus élevées défavorise l'extraction du polluant (Thiebault, 2015).

3.4. Effet de la force ionique :

L'effet de la force ionique sur l'adsorption du PARA et du CFZ sur la poudre des noyaux de *chamaerops humilis* a été étudié. Les électrolytes utilisés dans cette expérience étaient le

NaCl et CH₃COONa a trois concentrations différentes 0,01 ; 0,02 et 0,03 M. Les résultats sont représentés par les graphes des figures 31 et 32.

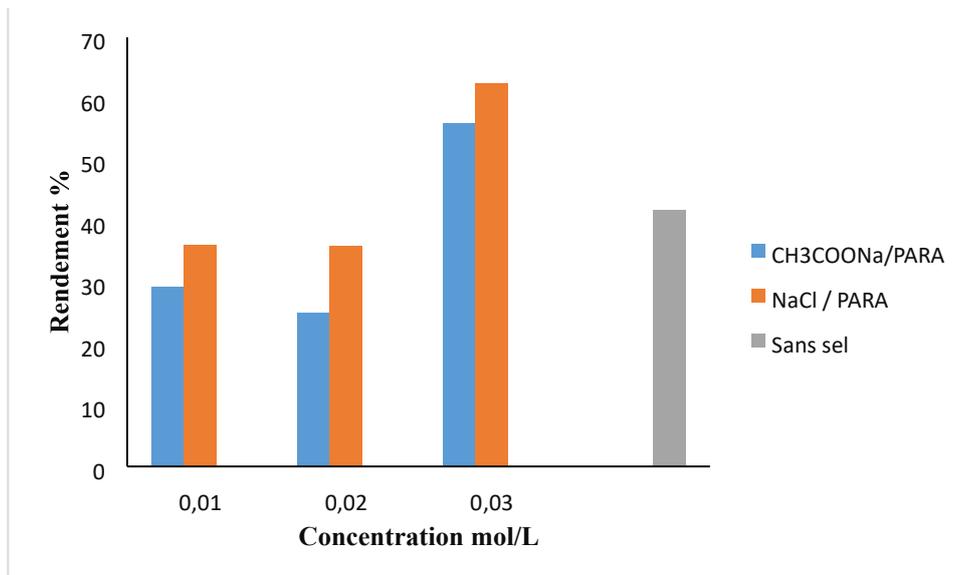


Figure 31 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du PARA par la poudre des noyaux de *chamaerops humilis*

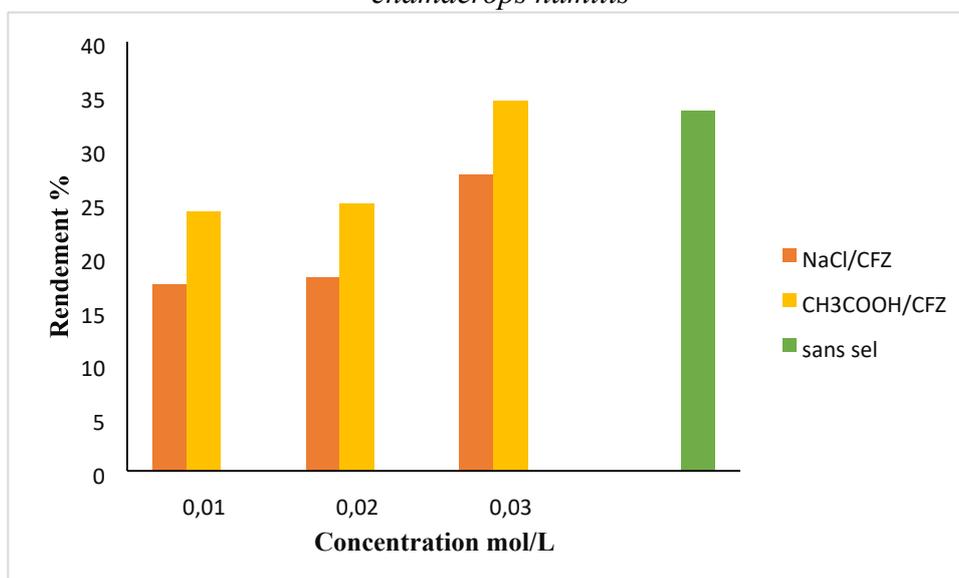


Figure 32: Effet de la force ionique sur l'adsorption du CFZ par la poudre des noyaux de *Chamaerops humilis*

Les figures 31 et 32 montrent que la présence des sels dans la solution a un effet significatif sur la quantité de PARA et de CFZ adsorbée.

Pour le PARA, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la force ionique en utilisant du NaCl, plus la concentration de ce dernier est élevée, plus le rendement d'élimination augmente jusqu'à atteindre une valeur de 62,52% à une concentration en NaCl de 0,03 M.

De même pour l'acétate de sodium, on observe l'augmentation de rétention de PARA en augmentant la concentration de ce sel atteignant une valeur de 55,95% avec $[C] = 0,03$ M.

L'étude de Bernal *et al.*, a montré que la force ionique augmente le taux d'élimination des déchets pharmaceutiques à de faibles concentrations en favorisant la formation des interactions entre le biosorbant et l'entité adsorbée (Bernal *et al.*, 2020).

Pour la CFZ, les résultats montrent une augmentation d'extraction en augmentant la concentration des sels, cependant le taux d'extraction dans le cas de NaCl reste toujours inférieur à celui où il n'y a pas de sel, et il augmente légèrement en présence du sel d'acétate de sodium.

Cet effet pourrait être expliqué par le fait que ces sels entrent en compétition avec CFZ sur les sites de liaison du biosorbent (Abdi & Kazemi, 2015).

3.5. Effet de température :

L'effet de la température sur l'extraction du PARA et du CFZ a été étudié aux températures 18-25-35-45-55- 65°C, les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :

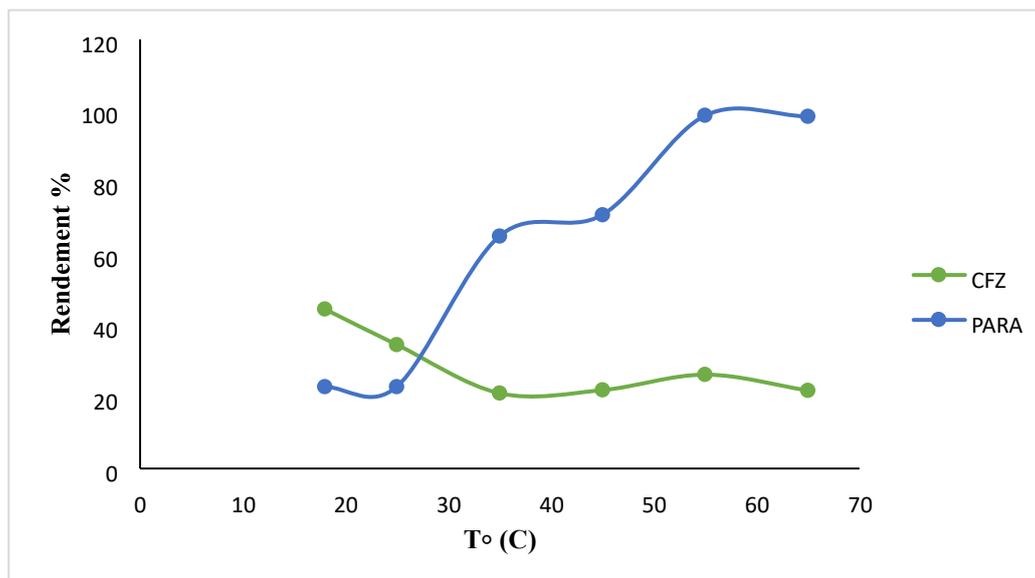


Figure 33 : Rendement d'extraction en fonction de la température.

$V=5$ ml, $m=0.025$ g, $\phi =250$ tr/min, $t=5$ min.

L'analyse des résultats de la figure 33 montre qu'il y a une augmentation significative de taux d'extraction de paracétamol, atteint une valeur maximale de 98,7 % à 55 °C.

On peut également vérifier qu'avec l'augmentation de la température, le processus d'adsorption a été favorisé. Cela démontre que le processus d'adsorption du paracétamol sur notre biosorbant est de nature endothermique (Haro et al., 2021 ; Romdhani et al., 2023). En plus, l'augmentation de l'adsorption du PARA pourrait être le résultat d'une augmentation de la mobilité des molécules PARA en raison de l'énergie acquise dans le système (Mustapha, Shuaib, Ndamitso, Etsuyankpa, Sumaila, Mohammed, & Nasirudeen, 2019), ce qui va être confirmé par l'étude thermodynamique.

Concernant la CFZ, on constate qu'il y a une diminution du taux de rétention en fonction de la température. La valeur maximale détectée est de 44,54 % à T= 18°C. Cette diminution suggère la nature exothermique du processus d'élimination du CFZ par notre biosorbant (Szewczyk et al., 2019), ce qui va être confirmé par l'étude des paramètres thermodynamiques.

4. Etude cinétique de l'adsorption :

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption, deux équations cinétiques simples sont couramment utilisées comme modèles pour connaître les phénomènes qui régissent les processus d'adsorption :

4.1. Modèle de pseudo premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps « t » L'équation suivante exprime la forme linéaire du modèle pseudo premier ordre :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln (Q_e) - K_1 \cdot t \dots \dots \dots (12)$$

Où : K1 (1/min) est la constante de vitesse.

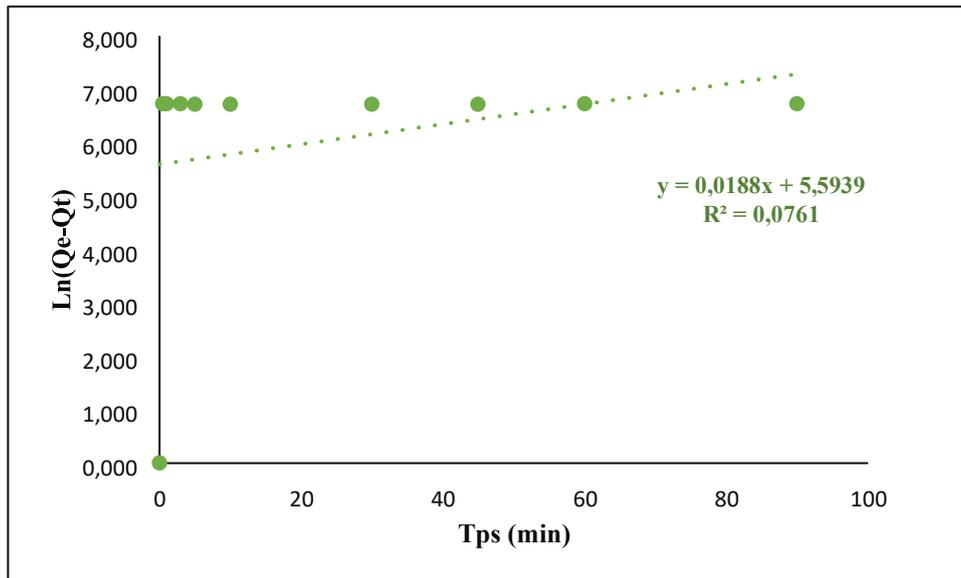


Figure 34 : Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du CFZ.

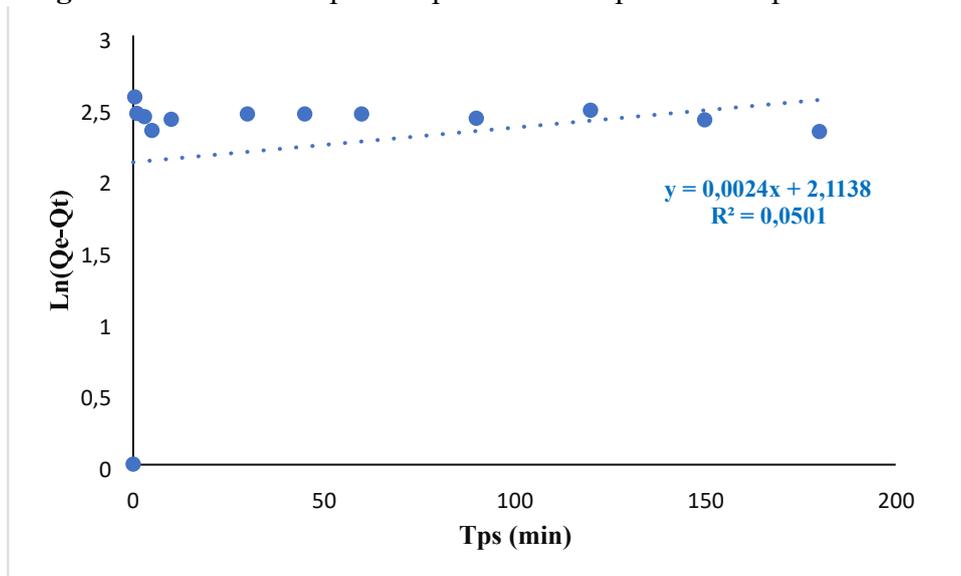


Figure 35 : Modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du PARA.

D'après la valeur du coefficient de corrélation qui est 0,0761 et 0,0501 pour CFZ et PARA, respectivement, cela qui signifie la non linéarité de l'équation du pseudo premier ordre, on constate que cette dernière est n'est pas applicable dans le cas de la rétention du PARA et du CFZ, et cela fait appel à l'application du modèle de pseudo 2^{ème} ordre.

4.2. Modèle de 2ème pseudo ordre :

L'équation 13 : présente l'équation de pseudo-second ordre, et à partir cette dernière on peut calculer la constante de vitesse K₂ graphiquement en traçant t/qt en fonction de t.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right) \dots\dots\dots(13)$$

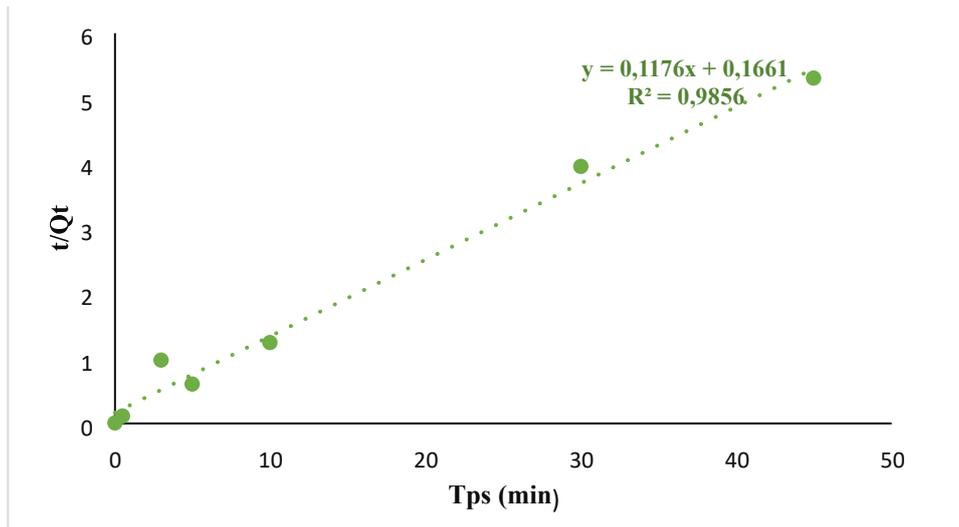


Figure 36 : Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du CFZ

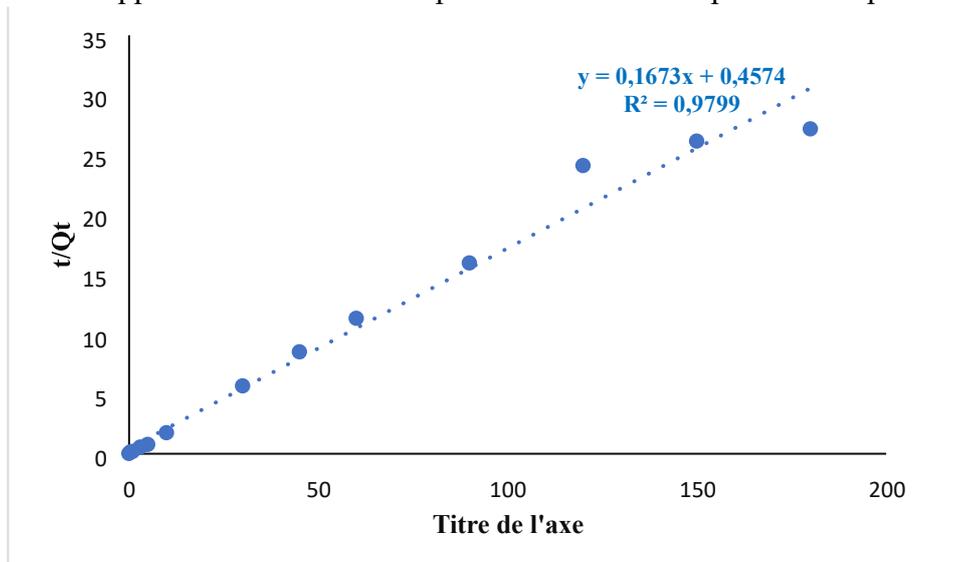


Figure 37 : Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du PARA

La figure ci-dessus montre l'application du modèle de pseudo-second ordre pour la cinétique d'adsorption du PARA et du CFZ où la valeur de R^2 qui pratiquement est égale à 1 (0,9799 pour PARA et 0,9856 pour CFZ) ce qui présente une parfaite linéarité de l'équation du pseudo 2nd ordre.

On peut constater que l'adsorption de PARA et de CFZ sur les noyaux de *C. humilis* suit le modèle de pseudo second ordre dans une plus large mesure par rapport au modèle de pseudo premier ordre. Parce que les valeurs de R^2 pour pseudo second ordre sont très élevées alors qu'il n'y a pas de relation linéaire pour le modèle de pseudo premier ordre (Sajid et al., 2022b).

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 08 : Comparaison des paramètres des deux modèles cinétiques.

Modèles	Paramètres		R ²	Qe (théorique)	Qe (expérimentale)	Constante de vitesse
	PARA	Pseudo-premier ordre		0,0501	5	6,59
Pseudo-second ordre			0,9799	6	6,59	K ₂ = 0,061
CFZ	Pseudo-premier ordre		0,0761	15,05	8,38	K ₁ = -0,019
	Pseudo-second ordre		0,9856	8,62	8,38	K ₂ = 0,081

Qe (mg/g), k₁(min⁻¹) , k₂(g/mg. min)

D’après les résultats obtenus de tableau 08, la capacité d’adsorption du PARA et du CFZ à l’équilibre (Qe) égale à 6 mg/g et 8,62 mg/g, respectivement. Les valeurs trouvées expérimentalement sont égales à 6,59 mg/g pour PARA et 8,38 mg/g pour CFZ. Cette proximité du résultat prédit permet de confirmer l’adéquation du modèle choisie (Afolabi et al., 2020).

5. Les isothermes d’adsorption :

5.1. Isotherme de Langmir :

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

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

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

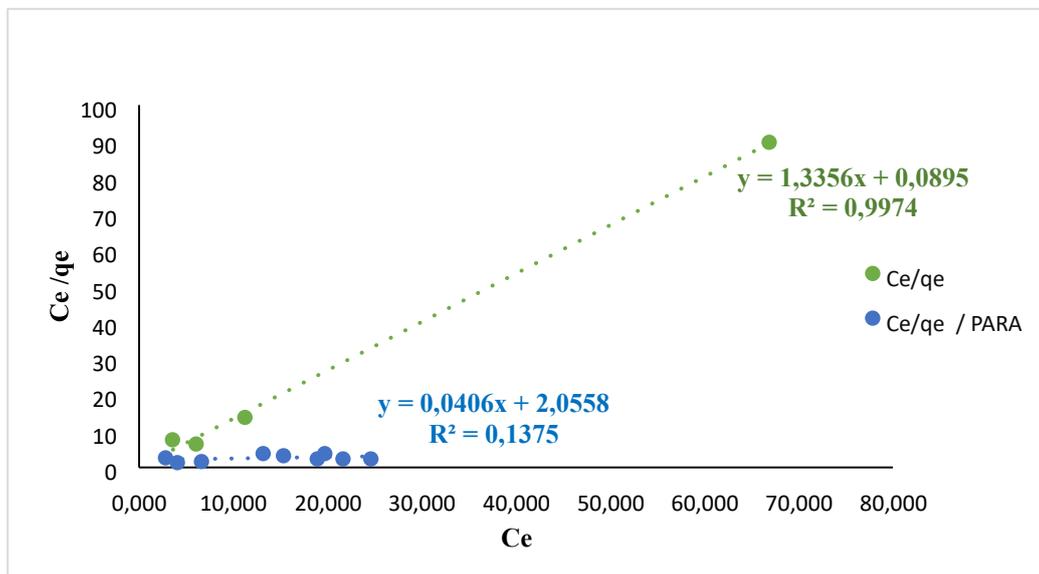


Figure 38 : Isotherme de Langmuir pour l’extraction de PARA et de CFZ par le biosorbant

5.2. L'isotherme de Freundlich

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

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

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

Les résultats sont illustrés dans la figure suivante :

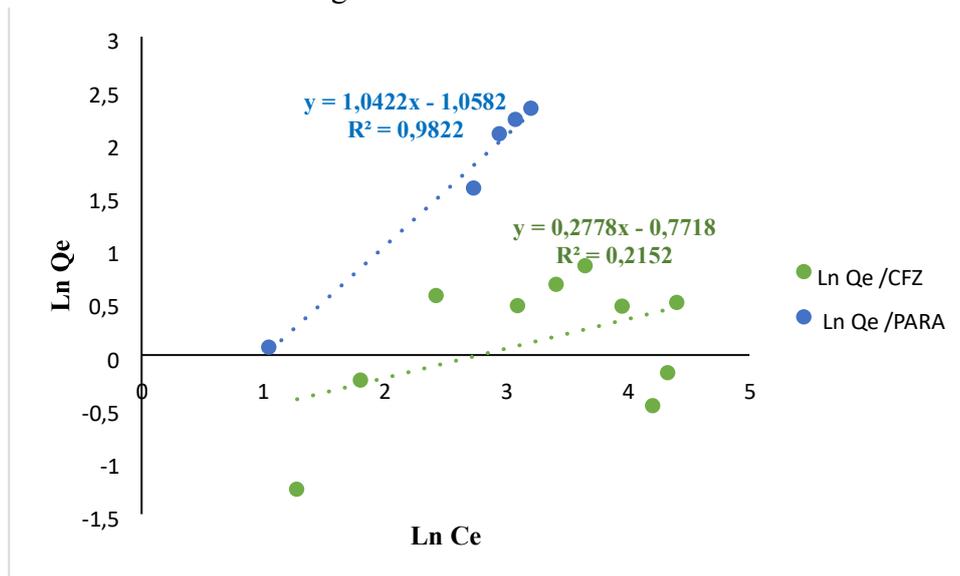


Figure 39 : Isotherme de Freundlich pour l'extraction de PARA et de CFZ par le biosorbant

Selon les résultats montrés ci-dessus, l'application du modèle de Langmuir pour l'absorption de CFZ où la valeur de R^2 est égale à 0,9947 présente une parfaite linéarité pour ce modèle. Tandis que l'application de modèle de Freundlich semblé être défavorable ($R^2=0,2152$).

Comme on peut le voir, l'isotherme de Langmuir a bien décrit l'équilibre d'adsorption du CFZ sur les noyaux de *C. humilis*, ce qui indique l'homogénéité de la surface de notre biosorbant (Escapa et al., 2017).

Dans l'étude de Fakhri *et al.*, sur l'élimination de la céfazoline par le nanocomposite CdSMWCNT (cadmium sulphide – multiwall carbon nanotubes), les résultats ont montré que l'isotherme de Langmuir est un meilleur modèle pour prédire le comportement d'adsorption (Fakhri et al., 2016).

Cependant, Arman *et al.*, ont montré que le modèle de Freundlich est un meilleur modèle pour prédire le comportement d'absorption de la céfazoline sur la résine polyaniline-polyéthylène glycol (Arman et al., 2022).

A propos du PARA, l'isotherme de Langmuir décrit des résultats expérimentaux médiocres avec un coefficient de corrélation faible de l'ordre de 0,2152, indiquant que l'adsorption de PARA sur notre biosorbant en utilisant le modèle de Langmuir étant défavorable. Par contre Les données expérimentales correspondaient bien au modèle de Freundlich ($R^2 = 0,9822$). On constate que l'application de ce modèle pour l'adsorption de PARA sur les noyaux de *C. humilis* est favorable.

Romdhani *et al.*, ont trouvé dans leur étude sur l'élimination du PARA par du carbone activé dérivé de la sciure de bois que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire le comportement de l'adsorption (Romdhani et al., 2023). De même pour l'étude de Kerkhoff *et al.*, qui s'est intéressée à l'extraction du PARA par des charbons poreux dérivés de l'endocarpe de *Butia capitata* (Kerkhoff et al., 2021).

Selon les résultats de la présente étude et d'études similaires, on peut conclure qu'il n'existe pas de modèle unique pour l'adsorption des polluants par les différents adsorbants, et le modèle d'adsorption peut être fonction du type de contaminant et de l'adsorbant utilisé.

Tableau 09 : Constantes isothermes Langmuir et Freundlich pour PARA et CFZ

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			
	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	KL (L.mg ⁻¹)	R ²	1/n	K _f (mg ^{1-1/n} .L ^{1/n} .g ⁻¹)	R ²	n
PARA	24,631	0,016	0,1375	1,042	0,347	0,9822	0,960
CFZ	0,749	14,917	0,9974	0,278	0,462	0,2152	3,597

Les valeurs de n mesurent le caractère favorable du processus d'adsorption. Les n valeurs pour CFZ et PARA correspondent au processus d'adsorption favorable de $0 < n < 10$, cependant le coefficient de corrélation de l'isotherme de Freundlich pour CFZ s'est avéré loin de l'unité par rapport au modèle de l'isotherme de Langmuir (Mustapha, Shuaib, Ndamitso, Etsuyankpa, Sumaila, Mohammed, & Nasirudeen, 2019).

6. Etude des paramètres thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques d'extraction peuvent être déterminés en évaluant l'impact de la température dans des situations opératoires telles que : l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG°). Les paramètres thermodynamiques sont calculés à l'aide des équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \dots \dots \dots (16)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(17)$$

$$\ln Kc = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots(18)$$

Où :

Kc : constante d'équilibre ;

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

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés graphiquement en traçant Ln Kc en fonction de l'inverse de la température (figure 40).

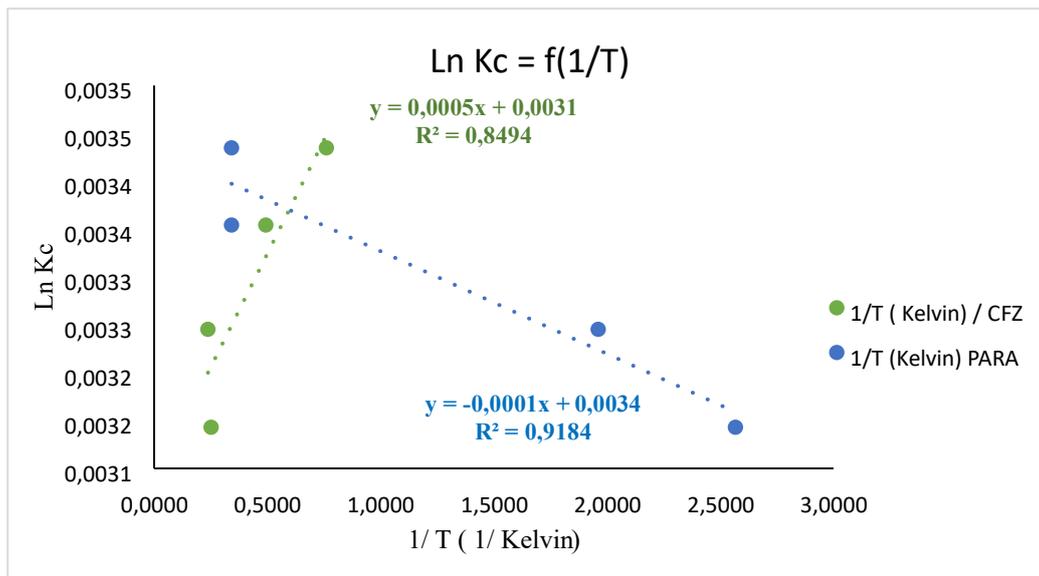


Figure 40 : Variation de Ln Kc en fonction de 1/T.

○ La courbe de CFZ de la (Figure 40) : est une droite d'équation suivante :

$\ln Kc = 0,0005 /T + 0,0031 \dots\dots\dots(19)$. Avec un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,8494.

La comparaison entre l'équation (18) et (19) nous donne :

$-\Delta H^\circ /R = 0,0005$, donc $\Delta H^\circ = - 0,0042$ KJ/mol.

$\Delta S^\circ / R = 0,0031$, donc $\Delta S^\circ = + 0,026$ KJ/mol.K

○ La courbe de PARA de la (Figure 40) : est une droite d'équation suivante :

$\ln Kc = -0,0001 /T + 0,0034 \dots\dots\dots(20)$. Avec un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,9184.

La comparaison entre l'équation (18) et (20) nous donne :

$-\Delta H^\circ / R = -0,0001$, donc $\Delta H^\circ = +0,0008$ KJ/mol.

$\Delta S^\circ / R = 0,0034$, donc $\Delta S^\circ = +0,028$ KJ/mol.K

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau :

Tableau 10 : Evaluation du graphe Ln kc en fonction de 1/T.

	T (K)	ΔH° (KJ /mol)	ΔS° (KJ/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)	R2
PARA	291,15	+0,0008	0,028	-8,225	0,9184
	298,15			-8,423	
	308,15			-8,706	
	318,15			-8,988	
CFZ	291,15	-0,0042	0,026	-7,504	0,8494
	298,15			-7,685	
	308,15			-7,942	
	318,15			-8,200	

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'élimination de la CFZ par l'adsorbant les noyaux de *C. humilis* se produit à des températures plus basses et que le rendement d'adsorption est plus élevé à des températures plus basses (voir effet de température) (Arman et al., 2022 ; Fakhri et al., 2016). Le signe négatif de ΔG° indique aussi la spontanéité du processus d'adsorption (Esfandyari et al., 2019).

Les valeurs négatives de ΔH° pour la CFZ indiquent que le processus est exothermique et que l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température (Arman et al., 2022 ; Fakhri et al., 2016).

La valeur positive obtenue pour ΔS° (0,028 pour PARA et 0,026 pour CFZ) représente la présence de l'attraction de biosorbant pour PARA et CFZ. Il indique également une augmentation du caractère aléatoire à l'interface à solution solide dans le processus d'adsorption (Al-Musawi et al., 2021).

L'enthalpie du PARA a une valeur positive (+0,0008 kJ mol⁻¹), confirmant la nature endothermique du processus d'adsorption, et indiquant que le taux d'extraction de PARA

augmente en augmentant la température (voir effet de température) (García-Mateos et al., 2015 ; Sajid et al., 2022b).

Les valeurs négatives d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) variaient de -8,22 à -8,98 kJ mol⁻¹, confirmant la spontanéité du processus de l'adsorption de PARA sur la surface de notre biosorbant (Kerkhoff et al., 2021).

En général, les valeurs de ΔG° entre -20 KJ/mol et 0 indiquent que le processus d'adsorption est la physisorption, alors que les valeurs comprises entre 80 et 400 KJ.mol⁻¹ correspondent à la chimisorption, alors que les valeurs entre -20 et -80 KJ/mol décrit une chimi-physisorption (Tunali et al., 2006).

L'adsorption du PARA et du CFZ sur les noyaux de *C. humilis* est dite physisorption puisque ΔG est compris entre -20 KJ.mol⁻¹ et 0 ce donc les interactions électrostatiques sont faibles de type de Van Der Waals, les forces dipôle-dipôle et de Londres qui confirme les résultats obtenus par les spectres de l'infrarouge.

Conclusion

Dans ce modeste travail, nous avons essayé d'une manière très concise d'attirer l'attention sur l'utilisation des plantes sauvages qui sont très répandues en Algérie, comme biosorbants à faible coût pour l'extraction des déchets pharmaceutiques.

Nous nous sommes intéressés à la possibilité d'élimination des PP tels que le PARA et la CFZ, et ceci par adsorption en utilisant une biomasse végétale *C. humilis* comme biosorbant et de voir son pouvoir d'élimination dans certaines conditions opératoires de dépollution optimisées.

Les résultats ont montré que l'équilibre d'adsorption a été atteint au bout de 5 min pour les deux déchets pharmaceutiques. On observe que le meilleur rendement est 41,79 % et 33,53 % pour PARA et CFZ, respectivement. L'adsorption maximale pour PARA et CFZ se produit à pH=3 et pH = 7, respectivement avec un effet mésomère qui s'apparait à pH =10 pour PARA et à pH =13 pour CFZ. Les données cinétiques ont été décrites avec succès par un modèle cinétique de pseudo-second ordre pour les deux polluants. On a constaté que le rendement d'extraction est inversement proportionnel avec la concentration. Le taux d'extraction du PARA a augmenté à 62,52% avec 0,03 M de chlorure de sodium, tandis qu'il égale à 33,44% pour CFZ avec 0,03 M d'acétate de sodium. L'application du modèle de Langmuir pour l'absorption du CFZ présente une parfaite linéarité, cependant l'application de modèle de Freundlich pour l'adsorption du PARA est favorable.

Afin de déterminer la spontanéité du processus de l'adsorption, l'enthalpie, l'énergie libre de Gibbs et l'entropie ont été déterminées. Le signe négatif de l'énergie libre de Gibbs indique que l'adsorption du PARA et du CFZ par le biosorbant est spontanée et qu'on est en présence d'une physisorption d'où la possibilité de régénérer notre biosorbant pour plusieurs cycles d'adsorption. Cette physisorption a été confirmée par la caractérisation des groupements fonctionnel de la surface du biosorbant par FTIR. La valeur de l'enthalpie indique que le processus est endothermique pour PARA, mais exothermique pour CFZ. Le signe positif d'entropie indique qu'il y a une amélioration du caractère aléatoire à l'interface de solide dans le processus. Tous les résultats ont montré que les noyaux de *C. humilis* dégraissées utilisées comme biosorbant peuvent être une alternative très prometteuse pour l'élimination du PARA et de la CFZ.

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

Références biobibliographiques

- Abdel Shaheed, C., Ferreira, G. E., Dmitritchenko, A., McLachlan, A. J., Day, R. O., Saragiotto, B., Lin, C., Langendyk, V., Stanaway, F., Latimer, J., Kamper, S., McLachlan, H., Ahedi, H., & Maher, C. G. (2021). The efficacy and safety of paracetamol for pain relief: An overview of systematic reviews. *Medical Journal of Australia*, 214(7), 324-331. <https://doi.org/10.5694/mja2.50992>
- Abdi, O., & Kazemi, M. (2015). A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, 1386-1399.
- Adebowale, K. O., Unuabonah, I. E., & Olu-Owolabi, B. I. (2006). The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1), 130-139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.056>
- Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2019). Biosorption of pollutants by plant leaves : An empirical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103100. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103100>
- 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>
- Aili, D. (2020). *Utilisation d'un biomatériau dans la dépollution*. Université Mouloud MAMMERI de TIZI-OUZOU.
- Akhtar, T., Batool, F., Ahmad, S., Al-Farraj, E. S., Irfan, A., Iqbal, S., Ullah, S., & Zaki, M. E. A. (2022). Defatted Seed Residue of Cucumis Melo as a Novel, Renewable and Green Biosorbent for Removal of Selected Heavy Metals from Wastewater: Kinetic and Isothermal Study. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 27(19), 6671. <https://doi.org/10.3390/molecules27196671>
- Aksas, H. (2012). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES.
- Aksu, Z., & Dönmez, G. (2005). Combined Effects of Molasses Sucrose and Reactive Dye on the Growth and Dye Bioaccumulation Properties of *Candida tropicalis*. *Process Biochemistry -PROCESS BIOCHEM*, 40, 2443-2454. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.09.013>

- 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>
- Aliakbar Ahovan, Z., Esmaeili, Z., Eftekhari, B. S., Khosravimelal, S., Alehosseini, M., Orive, G., Dolatshahi-Pirouz, A., Pal Singh Chauhan, N., Janmey, P. A., Hashemi, A., Kundu, S. C., & Gholipourmalekabadi, M. (2022). Antibacterial smart hydrogels: New hope for infectious wound management. *Materials Today Bio*, 17, 100499. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2022.100499>
- Alighardashi, A., Pons, M.-N., & Potier, O. (2008). Présence et devenir des médicaments dans les eaux usées urbaines, une analyse bibliographique. *Revue Des Sciences De L'Eau*, 21, 413-426. <https://doi.org/10.7202/019164ar>
- Al-Maliky, E. A., Gzar, H. A., & Al-Azawy, M. G. (2021). Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1184(1), 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1184/1/012004>
- Al-Musawi, T. J., Mengelizadeh, N., Taghavi, M., Mohebi, S., & Balarak, D. (2021). Activated carbon derived from Azolla filiculoides fern: A high-adsorption-capacity adsorbent for residual ampicillin in pharmaceutical wastewater. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01962-4>
- Aloui, A., & Zertal, A. (2016). *Étude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieu aqueux.*
- Aloui, A., Bouziane, N., Bendjeffal, H., Bouhedja, Y., & Zertal, A. (2021). Biosorption of some pharmaceutical compounds from aqueous medium by *Luffa cylindrica* fibers: Application of the linear form of the Redlich-Peterson isotherm equation. *Desalination and water treatment*, 214, 367-378. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26736>
- Alqahtani, S. A., Kleiner, D. E., Ghabril, M., Gu, J., Hoofnagle, J. H., & Rockey, D. C. (2015). Identification and Characterization of Cefazolin-Induced Liver Injury. *Clinical*
- Alves, T. C., Mota, J. A. X., & Pinheiro, A. (2020). Biosorption of organic micropollutants onto lignocellulosic-based material. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 82(3), 427-439. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.333>

- Aouacheri, O., Saka, S., Djafer, R., & Lefranc, G. (2009). Protective effect of diclofenac towards the oxidative stress induced by paracetamol toxicity in rats. *Annales de biologie clinique*, 67, 619-627. <https://doi.org/10.1684/abc.2009.0376>
- Aquino, E., Barbieri, C., & Oller Nascimento, C. A. (2011). Engineering Bacteria for Bioremediation. In A. Carpi (Éd.), *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering—From Analysis and Modeling to Technology Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/19546>
- Arman, M., Borghei, S. M., Hessam Hassani, A., & Ehsani, M. (2022). Removal of the Antibiotic Cefazolin Using a Polyaniline-Polyethylene Glycol Resin from the Aqueous Medium.
- Aydin, S., Celik Karakaya, M., Karakaya, N., & Aydin, M. E. (2023). Effective removal of selected pharmaceuticals from sewerage treatment plant effluent using natural clay (Namontmorillonite). *Applied Water Science*, 13(6), 129. <https://doi.org/10.1007/s13201-023-01930-5>
- Azonnakpo, O. V., Azonnakpo, J. P., Agbossou, E. K., & Aminou, T. (2020). Inventaire des Activités Menées dans le Delta de L'Oueme et Sources de Pollution de l'Eau. *International Journal of Progressive Sciences and Technologies*, 20(2), Article 2. <https://doi.org/10.52155/ijpsat.v20.2.1834>
- B, K.-H., Rm, D., & Aj, G. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43(2). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7823-7833. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>
- Balevic, S. J., Smith, P. B., Testoni, D., Wu, H., Brouwer, K. L. R., Zimmerman, K. O., Rivera-Chaparro, N. D., Benjamin, D. K., & Cohen-Wolkowicz, M. (2019). Cefazolin Pharmacokinetics in Premature Infants. *Journal of perinatology: official journal of the California Perinatal Association*, 39(9), 1213-1218. <https://doi.org/10.1038/s41372-019-0368-z>

- Bankole, D. T., Oluyori, A. P., & Inyinbor, Adejumoke. A. (2023). The removal of pharmaceutical pollutants from aqueous solution by Agro-waste. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(5), 104699. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104699>
- Barguil, Y., Chiaradia, L., Mikulski, M., Rabilloud, T., & Duhin, M. (2023). Patients de réanimation – soins-intensifs et importance du suivi thérapeutique pharmacologique (STP) des bêta-lactamines. *Toxicologie Analytique et Clinique*, 35(2, Supplement), S50-S51. <https://doi.org/10.1016/j.toxac.2023.03.073>
- Batana, F. Z. (2009). *Etude de la mobilité du cadmium à travers un sol*. Ecole nationale Polytechnique-ENP.
- Belhaoues, S. (2018). Étude phytochimique et activités biologiques des extraits de feuilles et de fruits de *Chamaerops humilis* L. Université BADJI MOKHTAR - ANNABA.
- Benarchid, K., Khatori, M., & Hilali, S. (2018). Evaluation De La Dégradation De La Chamaerops Du Versant Sud Du Mont « jbelLakraa » (Maroc) Etudes Floristique Et Morphométrique. *European Scientific Journal*, ESJ, 14(14), 76. <https://doi.org/10.19044/esj.2018.v14n14p76>
- Benhachem, F.-Z., & Attar, T. (2019). Comparison studies for the removal of a basic dye from aqueous solution using coffee residues and waste tea. *International Journal of Advanced Chemistry*, 7(1), Article 1. <https://doi.org/10.14419/ijac.v7i1.29596>
- Beninati, S., Semeraro, D., & Mastragostino, M. (2009). Adsorption of Paracetamol and Acetylsalicylic Acid onto Commercial Activated Carbons.
- Benmehdi, H., Okkacha, H., Benali, O., & Salhi, F. (2012). Phytochemical investigation of leaves and fruits extracts of *Chamaerops humilis* L. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3.
- Bentekhici, N., Benkesmia, Y., Berrichi, F., & Bellal, S. (2018). Évaluation des risques de la pollution des eaux et vulnérabilité de la nappe alluviale à l'aide des données spatiales. Cas de la plaine de Sidi Bel Abbès (nord-ouest algérien). *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 31(1), 43-59. <https://doi.org/10.7202/1047052ar>
- Bernal, V., Erto, A., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. (2017a). Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules*, 22(7), 1032. <https://doi.org/10.3390/molecules22071032>

- Bernal, V., Erto, A., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2017b). Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules: A Journal of Synthetic Chemistry and Natural Product Chemistry*, 22(7), 1032. <https://doi.org/10.3390/molecules22071032>
- Bernal, V., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2020). Thermodynamic analysis of acetaminophen and salicylic acid adsorption onto granular activated carbon: Importance of chemical surface and effect of ionic strength. *Thermochimica Acta*, 683, 178467. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178467>
- Bhattacharjee, C., Dutta, S., & Saxena, V. K. (2020). A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. *Environmental Advances*, 2, 100007. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100007>
- Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J.-P. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 70-77. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.009>
- Boudjaber, K., Ben Miri, Y., Benabdallah, A., Bennia, N., Hamadi, C., Soumati, B., Djenane, D., & SimalGandara, J. (2023). Evaluation of Antifungal and anti-aflatoxin B1 efficacy of some crude extracts of *Chamaerops humilis* L. against *Aspergillus flavus* isolated from peanuts (*Arachis hypogea* L.). *Food Control*, 152, 109858. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.109858>
- Bouziane, L. (2018). Elimination des métaux lourds par des déchets solides de faible cout en mode statique et dynamique. Application de différents plans d'expériences. Université BADJI MOKHTAR-ANNABA.
- Bui, T., Patel, P., & Preuss, C. V. (2024). Cephalosporins. In *StatPearls*. StatPearls Publishing. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK551517/>
- Bursztyn Fuentes, A. L., Benito, D. E., Montes, M. L., Scian, A. N., & Lombardi, M. B. (2023). Paracetamol and Ibuprofen Removal from Aqueous Phase Using a Ceramic-Derived Activated Carbon. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(1), 525-537. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07307-1>
- Cadi, H. E., Bouzidi, H. E., Selama, G., Ramdan, B., Majdoub, Y. O. E., Alibrando, F., Arena, K., Lovillo, M. P., Brigui, J., Mondello, L., Cacciola, F., & Salerno, T. M. G. (2021). Elucidation of Antioxidant Compounds in Moroccan *Chamaerops humilis* L. Fruits by

GC–MS and HPLC–MS Techniques. *Molecules*, 26(9), Article 9.
<https://doi.org/10.3390/molecules26092710>

CAMUT, A. (2009). Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz : Aspects analytiques et organisationnels. Université HENRI POINCARÉ - NANCY I.

Castellana, R., Pietra, H., & Tabone, E. (2018). *Les ravageurs émergents des palmiers Rhynchophorus & Paysandisia aux portes du Maghreb. Retours d'expériences sur la lutte en cours sur la Riviera franco italienne et perspectives.*

Castle, S. S. (2007). Cefazolin. In S. J. Enna & D. B. Bylund (Éds.), *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference* (p. 1-5). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-008055232-3.61398-4>

Chaachouay, N., Douira, A., Hassikou, R., Brhadda, N., Dahmani, J., Belahbib, N., Ziri, R., & Zidane, L. (2020). Etude Floristique et Ethnomédicinale des Plantes Aromatiques et Médicinales dans le Rif (Nord du Maroc) [Phdthesis, Département de Biologie - Université Ibn Tofail - Kénitra]. <https://theses.hal.science/tel-03376377>

Chartier, M.-M. (1974). *Les types de pollutions de l'eau*. 82 pp. 183-193.

Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>

Chen, Z., Deng, H., Chen, C., Yang, Y., & Xu, H. (2014). Biosorption of malachite green from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* using Taguchi method. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12, 63. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-63>

Cheng, Y., Yang, C., He, H., Zeng, G., Zhao, K., & Yan, Z. (2016). Biosorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by Waste Biomass from Biotrickling Filters: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. *Journal of Environmental Engineering*, 142(9), C4015001. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000956](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000956)

Chidiac, A. S., Buckley, N. A., Noghrehchi, F., & Cairns, R. (2023). Paracetamol (acetaminophen) overdose and hepatotoxicity: Mechanism, treatment, prevention measures, and estimates of burden of disease. *Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology*, 19(5), 297-317. <https://doi.org/10.1080/17425255.2023.2223959>

- Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C. K., Kim, M., Kim, H. S., & Kim, P. (2008). Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *The Science of the Total Environment*, 405(1-3), 120-128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.038>
- Chouchane, t. (2009). *Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques*. Université BADJI MOKHTAR -ANNABA.
- Çiftçi, T. D. (2017). Adsorption of Cu(II) on three adsorbents, Fe₃O₄/Ni/Ni_x nanocomposite, carob (Ceratonia siliqua), and grape seeds: A comparative study. *TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY*, 41, 760-772. <https://doi.org/10.3906/kim-1701-9>
- Coetsier, C. (2009). Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur : occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination. Université MONTPELLIER II SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC.
- Coulée, F. (2011). Rapport général du droit international de l'eau a la reconnaissance internationale d'un droit a l'eau : les enjeux.
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145-155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Cui, L., Wang, Y., Hu, L., Gao, L., Du, B., & Wei, Q. (2015). Mechanism of Pb(II) and methylene blue adsorption onto magnetic carbonate hydroxyapatite/graphene oxide. *RSC Advances*, 5(13), 9759-9770. <https://doi.org/10.1039/C4RA13009J>
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>
- Dada, E. O. (2021). Application of Agricultural Waste for the Adsorption of Pharmaceutical Pollutants in Wastewater: A Review. *LAUTECH Journal of Civil and Environmental Studies*, 6(1). <https://doi.org/10.36108/laujoces/1202.60.0130>
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M. N. M., & Sulaiman, O. (2014). Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stone biomass. *Biomass and Bioenergy*, 61, 167-178. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.008>

- Dawood, D. H., Elmongy, M. S., Negm, A., & Taher, M. A. (2020). Extraction and chemical characterization of novel water-soluble polysaccharides from two palm species and their antioxidant and antitumor activities. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(1), 141-158. <https://doi.org/10.1080/2314808X.2020.1773126>
- De Sarro, A., De Sarro, G. B., Ascioti, C., & Nisticó, G. (1989). Epileptogenic activity of some β -lactam derivatives: Structure-activity relationship. *Neuropharmacology*, 28(4), 359-365. [https://doi.org/10.1016/0028-3908\(89\)90030-0](https://doi.org/10.1016/0028-3908(89)90030-0)
- Dear, J. W. (2024). Poisoning by paracetamol. *Medicine*. <https://doi.org/10.1016/j.mpmed.2024.03.013>
- Delaunay, C., Bellouard, R., Wargny, M., Leroy, A., Boutoille, D., Gregoire, M., & Le Turnier, P. (2023). Concentrations plasmatiques des β -lactamines dans le traitement des endocardites infectieuses, doit-on faire mieux ? Plaidoyer pour le développement d'outils d'ajustement posologique a priori. *Médecine et Maladies Infectieuses Formation*, 2(2, Supplement), S19-S20. <https://doi.org/10.1016/j.mmifmc.2023.03.048>
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : Cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement*, Volume 7 Numéro 2, Article Volume 7 Numéro 2. <https://doi.org/10.4000/vertigo.2171>
- Djebiha, S., & Mahyadine, D. (2023). Elaboration et caractérisation d'un matériau mésoporeux à base d'argile et de zéolithe locales. Application à l'adsorption de l'IBUPROFENE® et de produits pharmaceutiques des effluents de NEUROVIT ® et de DIAPHAG® [Working Paper]. University of Guelma. <http://dspace.univ-guelma.dz/jspui/handle/123456789/15011>
- Dognon, S. R., Douny, C., Salifou, C. F. A., Ahouou, S., Dougnon, J., Sessou, P., Karim, A. Y. A., Karim, I. Y. A., & Scippo, M.-L. (s. d.). Qualité des antibiotiques vétérinaires utilisés en Afrique de l'Ouest et méthodes de détection de leurs r siduals dans les denrées alimentaires. . . *Vol.*, 2.
- Dransfield, J., Uhl, N., Lange, C., Baker, W., Harley, M., & Lewis, C. (2005). A new phylogenetic classification of the palm family, Arecaceae. *Kew Bulletin*, 60, 559-569.
-  chaubard, M. (1994). Effets des pollutions sur les peuplements entomologiques. 99(1) pp. 19-38.

- Eddahhaoui, F. Z., Boudalia, M., Harhar, H., Chahboun, N., Tabyaoui, M., Guenbour, A., Zarrouk, A., & Bellaouchou, A. (2022). Effect of the extraction technique on the bioactive compounds and the antioxidant capacity of the *Chamaerops humilis* L. fruit (pulp and seeds). *Chemical Data Collections*, 40, 100882. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100882>
- Edwards, A. A., & Alexander, B. D. (2017). UV-Visible Absorption Spectroscopy, Organic Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (p. 511-519). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00013-3>
- el Cadi, H., El Bouzidi, H., Selama, G., Btissam, R., Majdoub, Y., Alibrando, F., Arena, K., Lovillo, M., Brigui, J., Mondello, L., Cacciola, F., & Salerno, T. (2021). Elucidation of Antioxidant Compounds in Moroccan *Chamaerops humilis* L. Fruits by GC-MS and HPLC-MS Techniques. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 26. <https://doi.org/10.3390/molecules26092710>
- Escapa, C., Coimbra, R. N., Nuevo, C., Vega, S., Paniagua, S., García, A. I., Calvo, L. F., & Otero, M. (2017). Valorization of Microalgae Biomass by Its Use for the Removal of Paracetamol from Contaminated Water. *Water*, 9(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/w9050312>
- Esfandyari, Y., Saeb, K., Tavana, A., Rahnavard, A., & Fahimi, F. G. (2019). Effective removal of cefazolin from hospital wastewater by the electrocoagulation process. *Water Science and Technology*, 80(12), 2422-2429. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.003>
- Esfandyari, Y., Saeb, K., Tavana, A., Rahnavard, A., & Fahimi, F. G. (2020a). Effective removal of cefazolin from hospital wastewater by the electrocoagulation process. *Water Science and Technology*, 80(12), 2422-2429. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.003>
- Esfandyari, Y., Saeb, K., Tavana, A., Rahnavard, A., & Fahimi, F. G. (2020b). Effective removal of cefazolin from hospital wastewater by the electrocoagulation process. *Water Science and Technology*, 80(12), 2422-2429. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.003>
- European fan palm, *Chamaerops humilis* Arecales : *Arecaceae*. (s. d.). Consulté 20 mai 2024, à l'adresse <https://www.invasive.org/browse/subinfo.cfm?sub=18598>
- Fakhri, A., Rashidi, S., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2016). Dynamic adsorption behavior and mechanism of Cefotaxime, Cefradine and Cefazolin antibiotics on CdS-MWCNT nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 269-275. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.033>

- Fandougouma, O. (2023). Production du Biodiesel à Partir des Noyaux de Quatre Variétés de Palmiers Dattiers (*H'mira, Takerbouchet, Tegazza et Tinaceur*) de la Région d'Adrar.
- Fantin, B. (2006). 05 – Diffusion sérique et respiratoire des antibiotiques. Analyse critique des paramètres prédictifs d'efficacité clinique. *Médecine et Maladies Infectieuses*, 36(11), 599-613. <https://doi.org/10.1016/j.medmal.2006.05.010>
- Feijoo, S., Kamali, M., & Dewil, R. (2023). A review of wastewater treatment technologies for the degradation of pharmaceutically active compounds: Carbamazepine as a case study. *Chemical Engineering Journal*, 455, 140589. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140589>
- Ferreira, R. C., Couto Junior, O. M., Carvalho, K. Q., Arroyo, P. A., & Barros, M. a. S. D. (2015). Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 29(1), 47-53. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2115>
- Ferreira, R. C., de Araújo, T. P., Dias, D., Bernardo, M., Lapa, N., Fonseca, I. M., & de Barros, M. A. S. D. (2023). Removal of Paracetamol and Cu²⁺ from Water by Using Porous Carbons Derived from Agrowastes. *Processes*, 11(7), Article 7. <https://doi.org/10.3390/pr11072146>
- Gaamoussi, F., Israili, Z. H., & Lyoussi, B. (2010). Hypoglycemic and hypolipidemic effects of an aqueous extract of *Chamaerops humilis* leaves in obese, hyperglycemic and hyperlipidemic Meriones shawi rats. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 23(2), 212-219.
- Gadd, G. (2009). Biosorption: Critical Review of Scientific Rationale, Environmental Importance and Significance for Pollution Treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28. <https://doi.org/10.1002/jctb.1999>
- García-Castaño, J., Terrab, A., Ortiz, M., Stuessy, T., & TALAVERA, S. (2014). Patterns of phylogeography and vicariance of *Chamaerops humilis* L. (Palmae). *Turkish Journal of Botany*, 38, 1132-1146. <https://doi.org/10.3906/bot-1404-38>
- García-Mateos, F. J., Ruiz-Rosas, R., Marqués, M. D., Cotoruelo, L. M., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2015). Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chemical Engineering Journal*, 279, 18-30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.144>

- Gardiner, L., & Véla, E. (2017). *Chamaerops humilis*. 2017, e.T13164373A95532812. <https://doi.org/10.2305/IUCN.UK.2017-3.RLTS.T13164373A95532812>. En *Gastroenterology and Hepatology*, 13(7), 1328-1336.e2. <https://doi.org/10.1016/j.cgh.2014.11.036>
- Ghoualem, H., & Naitali, F. (2013, novembre 1). Impact Environnemental de Rejets Pharmaceutiques (Ambroxol-Codéine-Paracétamol) dans les Eaux Usées Urbaines.
- Gibernau, M., Chartier, M., & Quilichini, A. (2014). Évolution des systèmes de pollinisation chez les Aracées. *Espèces*, 11, 20-29.
- Gómez, M. J., Martínez Bueno, M. J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A. R., & Agüera, A. (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66(6), 993-1002. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.051>
- Gonçalves, S., Medronho, J., Moreira, E., Grosso, C., Andrade, P., Valentão, P., & Romano, A. (2018). Bioactive properties of *Chamaerops humilis* L.: Antioxidant and enzyme inhibiting activities of extracts from leaves, seeds, pulp and peel. *3 Biotech*, 8. <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1110-9>
- Gouri, S. (2017). Caractérisation physicochimique et microbiologique des eaux de l'Oued de Seybouse et leur impact sur la qualité biochimique du persil « *Pétroselinum crispum* » var *néapolitanum*. Université BADJI MOKHTAR – ANNABA.
- Graham, J. P., & Polizzotto, M. L. (2013). Pit Latrines and Their Impacts on Groundwater Quality: A Systematic Review. *Environmental Health Perspectives*, 121(5), 521-530. <https://doi.org/10.1289/ehp.1206028>
- Grich, A., Bouzid, T., Naboulsi, A., Regti, A., Tahiri, A. A., El Himri, M., & El Haddad, M. (2024a). Préparation du charbon actif à faible coût à partir de la fibre de Doum (*Chamaerops humilis*) pour l'élimination du bleu de méthylène: Processus d'optimisation par conception, caractérisation et mécanisme DOE / FFD. *Journal of Molecular Structure*, 1295, 136534. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136534>
- Grich, A., Bouzid, T., Naboulsi, A., Regti, A., Tahiri, A. A., El Himri, M., & El Haddad, M. (2024b). Preparation of low-cost activated carbon from Doum fiber (*Chamaerops humilis*) for the removal of methylene blue: Optimization process by DOE/FFD design,

- characterization, and mechanism. *Journal of Molecular Structure*, 1295, 136534. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136534>
- Guedidi, H. (2015). Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : Molécules pharmaceutiques et liquides ioniques.
- Gueye, M. (s. d.). (30 Mar 2018). Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : Cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).
- Gupta, G., Chellappan, D. K., Kikuchi, I. S., Pinto, T. de J. A., Pabreja, K., Agrawal, M., Singh, Y., Tiwari, J., & Dua, K. (2017). Nephrotoxicity in Rats Exposed to Paracetamol: The Protective Role of Moralbosteroid, a Steroidal Glycoside. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology: Official Organ of the International Society for Environmental Toxicology and Cancer*, 36(2), 113-119. <https://doi.org/10.1615/JEnvironPatholToxicolOncol.2017019457>
- H. Nekhla, L. El Ghadraoui, L. Iahrizi, L. El Hanafi, A. Zahri, A. Harrach & F.-E. Saouab Fruit phenotypic diversity in *Chamaerops humilis* (Arecaceae), in semiarid and sub-humid regions of Morocco. (2023). *Flora Mediterranea*, 33. <https://doi.org/10.7320/FIMedit33.067>
- Haguenoer, J.-M. (2010). Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique ? *Santé Publique*, 22(3), 325-342. <https://doi.org/10.3917/spub.103.0325>
- Hajahmadi, Z., Younesi, H., Bahramifar, N., Khakpour, H., & Pirzadeh, K. (2015). Multicomponent isotherm for biosorption of Zn(II), CO(II) and Cd(II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass. *Water Resources and Industry*, 11, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.07.003>
- Hama Aziz, K. H., Mustafa, F. S., Hassan, M. A., Omer, K. M., & Hama, S. (2024). Biochar as green adsorbents for pharmaceutical pollution in aquatic environments: A review. *Desalination*, 583, 117725. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117725>
- Haro, N. K., Dávila, I. V. J., Nunes, K. G. P., de Franco, M. A. E., Marcilio, N. R., & Féris, L. A. (2021). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column. *Applied Water Science*, 11(2), 38. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01346-5>

- Hasnaoui, O., Bouazza, M., Benali, O., & Thinon, M. (2011). Ethno Botanic Study of *Chamaerops humilis* L. Var. *Argentea* Andre (Arecaceae) in Western Algeria. *Agricultural Journal*, 6(1), 1-6. <https://doi.org/10.3923/aj.2011.1.6>
- Hasnaoui, O., Gacemi, B., & Hamdane, F. (2011). Extraction des huiles essentielles du palmier nain (*chamaerops humilis* l.) et contribution à l'étude de leur effet antibactérien sur certaines souches pathogènes.
- Hilton, M. J., & Thomas, K. V. (2003). Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A*, 1015(1-2), 129-141. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(03\)01213-5](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(03)01213-5)
- Hu, A., Li, M., Chang, C., & Mao, D. (2007). Preparation and characterization of a titanium-substituted hydroxyapatite photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 267(1), 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.11.038>
- Hu, X., Cao, J., Yang, H., Li, D., Qiao, Y., Zhao, J., Zhang, Z., & Huang, L. (2020). Pb²⁺ biosorption from aqueous solutions by live and dead biosorbents of the hydrocarbon-degrading strain *Rhodococcus* sp. HX-2. *PLoS ONE*, 15(1). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0226557>
- Imededdine, N., Mokbli, S., Sbihi, H., Tan, C., & Al-Resayes, S. (2014). *Chamaerops humilis* L. var. *argentea* Andre Date Palm Seed Oil: A Potential Dietetic Plant Product. *Journal of food science*, 79. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12420>
- Jaeschke, H., & Ramachandran, A. (2024). Acetaminophen Hepatotoxicity: Paradigm for Understanding Mechanisms of Drug-Induced Liver Injury. *Annual Review of Pathology: Mechanisms of Disease*, 19(Volume 19, 2024), 453-478. <https://doi.org/10.1146/annurevpathmechdis-051122-094016>
- Jellouli Ennigrou, D., Gzara, L., Ramzi Ben Romdhane, M., & Dhahbi, M. (2009). Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration. *Desalination*, 246(1), 363-369. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.053>
- Jiang, R., Tian, J., Zheng, H., Qi, J., Sun, S., & Li, X. (2015). A novel magnetic adsorbent based on waste litchi peels for removing Pb(II) from aqueous solution. *Journal of environmental management*, 155, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.009>

- Jouet, L. (2014). Toxicité du paracétamol : Résultats d'une étude multicentrique relative aux intoxications volontaires au paracétamol dans les SAU adultes français. Université d'Angers.
- Kapdan, I. K., & Kargi, F. (2002). Simultaneous biodegradation and adsorption of textile dyestuff in an activated sludge unit. *Process Biochemistry*, 37(9), 973-981. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00309-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00309-0)
- Kaushik, P., & Malik, A. (2009). Fungal dye decolourization : Recent advances and future potential. *Environment International*, 35(1), 127-141. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.05.010>
- Kavitha, G., Sridevi, V., Venkateswarlu, P., & Babu, N. C. (2016). Biosorption of Chromium from Aqueous Solution by *Gracilaria corticata* (Red Algae) and Its Statistical Analysis Using Response Surface Methodology. *Open Access Library Journal*, 3(9), Article 9. <https://doi.org/10.4236/oalib.1102968>
- Kenaip, J. (2023). Intoxications au paracétamol chez le chien et le chat : Bilan des pratiques thérapeutiques vétérinaires.
- Kerkhoff, C. M., Boit Martinello, K. da, Franco, D. S. P., Netto, M. S., Georgin, J., Foletto, E. L., Piccilli, D. G. A., Silva, L. F. O., & Dotto, G. L. (2021). Adsorption de kétoprofène et de paracétamol et traitement d'un mélange synthétique par de nouveaux carbones poreux dérivés de *Butia capitata* endocarpe. *Journal of Molecular Liquids*, 339, 117184. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117184>
- Khadivinia, E., Sharafi, H., Hadi, F., Zahiri, H. S., Modiri, S., Tohidi, A., Mousavi, A., Salmanian, A. H., & Noghabi, K. A. (2014). Cadmium biosorption by a glyphosate-degrading bacterium, a novel biosorbent isolated from pesticide-contaminated agricultural soils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4304-4310. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.037>
- Khouchlaa, A. (2023). Ethnomedicinal use, phytochemistry, pharmacology, and toxicology of *Chamaerops humilis* : A review. *Notulae Scientia Biologicae*, 15, 11630. <https://doi.org/10.55779/nsb15311630>
- Khoudali, S., Benmessaoudleft, D., Essaqui, A., Zertoubi, M., Mohammed, A., & Benaissa, B. (2014). Study of antioxidant activity and anticorrosion action of the methanol extract of dwarf palm leaves (*chamaerops humilis* l.) from morocco. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, 887-898.

- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., & Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, *41*(5), 1013-1021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.034>
- Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, S., Kim, P.-G., & Park, J. (2007). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International*, *33*(3), 370-375. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.017>
- Kismir, Y., & Aroguz, A. Z. (2011). Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklikent mud. *Chemical Engineering Journal*, *172*(1), 199-206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.090>
- Kleywegt, S., Pileggi, V., Yang, P., Hao, C., Zhao, X., Rocks, C., Thach, S., Cheung, P., & Whitehead, B. (2011). Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada—Occurrence and treatment efficiency. *The Science of the Total Environment*, *409*(8), 1481-1488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.010>
- Knani, S. (2007). Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique [These de doctorat, Reims]. <https://theses.fr/2007REIMS032>
- Kosmulski, M. (2020). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update. *Advances in Colloid and Interface Science*, *275*, 102064. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102064>
- Kowanga, K. D., Gatebe, E., Mauti, G. O., & Mauti, E. M. (2016). Kinetic, sorption isotherms, pseudofirst-order model and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted Moringa oleifera seed powder. *The Journal of Phytopharmacology*, *5*(2), 71-78. <https://doi.org/10.31254/phyto.2016.5206>
- Kristianto, H., Rahman, H., Prasetyo, S., & Sugih, A. K. (2019). Removal of Congo red aqueous solution using Leucaena leucocephala seed's extract as natural coagulant. *Applied Water Science*, *9*(4), 88. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0972-2>
- Ku, Y., & Jung, I.-L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, *35*(1), 135-142. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00098-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00098-1)

- Kumar, M., Borah, P., & Devi, P. (2020). Chapter 3—Priority and emerging pollutants in water. In P. Devi, P. Singh, & S. K. Kansal (Éds.), *Inorganic Pollutants in Water* (p. 33-49). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00003-2>
- Kuypers, D. R. J., & Claes, K. (2002). Intracerebral haemorrhage caused by cefazoline-induced hypoprothrombinaemia in a renal transplant recipient. *Nephrology Dialysis Transplantation*, *17*(3), 532-533. <https://doi.org/10.1093/ndt/17.3.532>
- Lachkar, N., Lamchouri, F., & Toufik, H. (2020). Socioeconomic position of *Chamaerops humilis* L. var. *Argentea* Andre in the province of Taza (North East Morocco) and impact of the new Moroccan law n° 77-15 (Moroccan Official Bulletin N° 6422) on the preservation of the environment. *Ethnobotany Research and Applications*, *20*, 1-14.
- Lachkar, N., Lamchouri, F., & Toufik, H. (2022a). Ethnopharmacological Survey, Mineral and Chemical Content, In Vitro Antioxidant, and Antibacterial Activities of Aqueous and Organic Extracts of *Chamaerops humilis* L. var. *Argentea* Andre Leaves. *BioMed Research International*, *2022*, 1091247. <https://doi.org/10.1155/2022/1091247>
- Lachkar, N., Lamchouri, F., & Toufik, H. (2022b). In Vitro Antimitotic and Hypoglycemic Effect Study and Acute Toxicity Assessment of the Aqueous and Organic Extracts of *Chamaerops humilis* L. var. *Argentea* Andre. *BioMed Research International*, *2022*, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2022/4303506>
- Lakhani, S., Acharya, D., Sakariya, R., Sharma, D., Patel, P., Shah, M., & Prajapati, M. (2022). A comprehensive study of bioremediation for pharmaceutical wastewater treatment. *Cleaner Chemical Engineering*, *4*, 100073. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100073>
- Landrigan, P. J., Fuller, R., Fisher, S., Suk, W. A., Sly, P., Chiles, T. C., & Bose-O'Reilly, S. (2019). Pollution and children's health. *The Science of the Total Environment*, *650*(Pt 2), 2389-2394. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.375>
- Lerner, P. I., & Lubin, A. (1974). Letter : Coagulopathy with cefazolin in uremia. *The New England Journal of Medicine*, *290*(23), 1324. <https://doi.org/10.1056/NEJM197406062902317>
- Letsoalo, M. R., Sithole, T., Mufamadi, S., Mazhandu, Z., Sillanpaa, M., Kaushik, A., & Mashifana, T. (2023). Efficient detection and treatment of pharmaceutical contaminants to produce clean water for better health and environmental. *Journal of Cleaner Production*, *387*, 135798. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135798>

- Li, L., Wei, D., Wei, G., & Du, Y. (2013). Transformation of cefazolin during chlorination process: Products, mechanism and genotoxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 48-54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.029>
- Li, Y., Wang, Z., Xie, X., Zhu, J., Li, R., & Qin, T. (2017). Removal of Norfloxacin from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from potato stem and natural attapulgite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514, 126-136. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.064>
- Lin, L., Yang, H., & Xu, X. (2022). Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Frontiers in Environmental Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>
- Lladó, J., Solé-Sardans, M., Lao-Luque, C., Fuente, E., & Ruiz, B. (2016). Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal-based activated carbons. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 294-303. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.009>
- Loilier, M., Lelong-Boulouard, V., Bourguine, J., Allouche, S., Le Roux, C., & Cesbron, A. (2020). Vous avez dit toxicité hépatique du paracétamol? *Toxicologie Analytique et Clinique*, 32(4, Supplement), S48. <https://doi.org/10.1016/j.toxac.2020.09.018>
- Ma, L., Li, D., Chen, X., Xu, H., & Tian, Y. (2024). A sustainable carbon aerogel from waste paper with exceptional performance for antibiotics removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, 474, 134738. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134738>
- Meddour, R. (2021). Etude de la Biosorption du Plomb ou/et du Cadmium par la poudre de la Plante Aquatique *Lemna gibba*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20957.13289>
- Medjdoub, F. (2018). Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels. Université MHAMED BOUGARA BOUMERDES.
- Mhanni, D., Habsaoui, A., Boussalem, O., Doumane, G., & Touhami, M. E. (2023). Characterization, phytochemical study and evaluation of the antioxidant power of certain polar and apolar extracts of *Chamaerops humilis* L fruit (pericarp, seed and mixture) from western Morocco. *Chemical Data Collections*, 44, 101012. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2023.101012>
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the Art for the Biosorption Process—A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389-1416. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0269-0>

- Miglione, A., Raucci, A., Cristiano, F., Mancini, M., Gioia, V., Frugis, A., & Cinti, S. (2024). Paper-based 2D configuration for the electrochemical and facile detection of paracetamol in wastewaters. *Electrochimica Acta*, 488, 144255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144255>
- Mokbli, S., Sbihi, H. M., Nehdi, I. A., Romdhani-Younes, M., Tan, C. P., & Al-Resayes, S. I. (2018). Characteristics of *Chamaerops humilis* L. var. *Humilis* seed oil and study of the oxidative stability by blending with soybean oil. *Journal of Food Science and Technology*, 55(6), 2170-2179. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3134-x>
- Moyna, P., & Di Fabio, J. (1984). Seed polysaccharides in *Chamaerops humilis* and *Washingtonia robusta*. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 56, 261-263.
- Mustapha, S., Shuaib, D., Ndamitso, M., Etsuyankpa, B., Sumaila, A., Mohammed, U., & Baba, N. (2019). Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using *Albizia lebbek* pods. *Applied Water Science*, 9. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1021-x>
- Nabil, M., Kassem, I. A. A., Ghaly, N. S., El-Manawaty, M. A., El-Sayed, A. F., Melek, F. R., & Raslan, M. A. (2024). Potentiel antidiabétique de *Chamaerops humilis* L. parties aériennes : Les composés phénoliques avec des activations inhibitrices de l' α -amylase et de l' α -glucosidase *in vitro*, *in vivo* et *in-silico* études. *Journal of Molecular Structure*, 1312, 138550. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138550>
- Nadjat, M., Okkacha, H., Babali, B., & Hachemi, N. (2019). Ethnobotanical investigation of « *Chamaerops humilis* » in the area of Beni Snous (Western of Algeria). *Mediterranean Botany*, 40, 177-184. <https://doi.org/10.5209/mbot.60127>
- Nekhla, H., Atmani, M., El Hanafi, L., Rhioui, W., Goubi, A., Squalli, W., Zahri, A., Harrach, A., & El Ghadraoui, L. (2023). Biological Properties of *Chamaerops Humilis* L.: Antioxidant and Antibacterial Activities of Leaf, Fruit and Pulp Extracts. *Ecological Engineering & Environmental Technology*, 24(8), 346-356. <https://doi.org/10.12912/27197050/171868>
- Ngiam, J. N., Liong, T. S., Tham, S. M., Pramotedham, T., AlAgha, R., Yong, J., Tambyah, P. A., & Lum, L. H. W. (2021). Deranged Coagulation Profile Secondary to Cefazolin Use : Case Report. *Infectious Disease Reports*, 13(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/idr13010021>

- Nguyen, D. T. C., Tran, T. V., Kumar, P. S., Din, A. T. M., Jalil, A. A., & Vo, D.-V. N. (2022). Invasive plants as biosorbents for environmental remediation : A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(2), 1421-1451. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01377-7>
- Nguyen MK, Lin C, Bui XT, Rakib MdRJ, Nguyen HL, Truong QM, et al.(1 avr 2024). Occurrence and fate of pharmaceutical pollutants in wastewater: Insights on ecotoxicity, health risk, and state-of-the-art removal. *Chemosphere.*;354:141678.
- Nordine, N. (2018). Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. Université Djillali Liabes-Sidi Bel Abbès.
- Nouacer, I., Hammadi, S., Benalia, M., Djedid, M., & Bencheikh, S. E. (2023). Biosorption d'ions métalliques cancérigènes à l'aide de la microalgue *Auxenochlorella protothecoides* immobilisée sur une matrice lignocellulosique : Optimisation, cinétique, isotherme et mécanisme. *South African Journal of Botany*, 157, 297-313. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2023.02.023>
- Panizza, M., Barbucci, A., Ricotti, R., & Cerisola, G. (2007). Electrochemical degradation of methylene blue. *Separation and Purification Technology*, 54(3), 382-387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.10.010>
- Park, D., Yun, Y.-S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86-102. <https://doi.org/10.1007/s12257-009-0199-4>
- Pedroso, T. M., & Salgado, H. (2013). Validation of cefazolin sodium by UV-spectrophotometric method. *Physical Chemistry*, 3. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20130301.03>
- Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuño, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 122-131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008>
- Prieto Santamaría, L., Díaz Uzquiano, M., Ugarte Carro, E., Ortiz-Roldán, N., Pérez Gallardo, Y., & Rodríguez-González, A. (2022). Integrating heterogeneous data to facilitate COVID-19 drug repurposing. *Drug Discovery Today*, 27(2), 558-566. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2021.10.002>
- Quesada, H. B., Baptista, A. T. A., Cusioli, L. F., Seibert, D., de Oliveira Bezerra, C., & Bergamasco, R. (2019). Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of

- removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere*, 222, 766-780.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>
- Ramlawi, M., Marti, C., & Sarasin, F. (2013). Intoxication aiguë au paracétamol. *Rev Med Suisse*, 394(27), 1478-1482.
- Rattie, E. S., Guttman, D. E., & Ravin, L. J. (1978). Kinetics of degradation of cefazolin and cephalexin in aqueous solution. *Arzneimittel-Forschung*, 28(6), 944-948.
- 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), Article 3. <https://doi.org/10.3390/su15032516>
- Rosin, C., Py, J.-S., Rimlinger, N., Pallez, C., Colin, A., Vo Van Regnault, G., & Munoz, J.-F. (2018). État de la contamination des eaux de consommation humaine : Présentation d'une approche globale. *Environnement, Risques & Santé*, 17(Hors-serie), 15-21.
- Ru, J., Wang, X., Wang, F., Cui, X., Du, X., & Lu, X. (2021). UiO series of metal-organic frameworks composites as advanced sorbents for the removal of heavy metal ions : Synthesis, applications and adsorption mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111577. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111577>
- Sajid, M., Bari, S., Saif Ur Rehman, M., Ashfaq, M., Guoliang, Y., & Mustafa, G. (2022a). 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>
- Sajid, M., Bari, S., Saif Ur Rehman, M., Ashfaq, M., Guoliang, Y., & Mustafa, G. (2022b). Caractéristiques d'adsorption de paracétamol sur charbon actif préparées à partir de *Cannabis sativum* Hemp. *Alexandria Engineering Journal*, 61(9), 7203-7212. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.12.060>
- Samal, K., Mahapatra, S., & Hibzur Ali, M. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC) : Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*, 6, 100076. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>
- Sanders, P. (2010). Résistance aux antibiotiques chez les bactéries d'origine animale— Actions en cours dans le secteur vétérinaire. *médecine/sciences*, 26(11), Article 11. <https://doi.org/10.1051/medsci/20102611930>

- Sao, K., Khan, F., Pandey, P., & Pandey, M. (s. d.). *A Review on Heavy Metals Uptake by Plants through Biosorption*. Consulté 28 avril 2024, à l'adresse <https://www.semanticscholar.org/paper/A-Review-on-Heavy-Metals-Uptake-by-Plantsthrough-Sao-Khan/dfa946678939167c8faef811bf53a34508f6c12d>
- Seirafi, M., Iten, A., & Hadengue, A. (2007). Paracétamol : Toxicité hépatique aux doses thérapeutiques et populations à risque. *Rev Med Suisse*, 129, 2345-2349.
- Sims, R. A., Harmer, S. L., & Quinton, J. S. (2019). The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. *Polymers*, 11(3), 410. <https://doi.org/10.3390/polym11030410>
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M., Martin, S., Bruchet, A., Coquery, M., & Budzinski, H. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques : Présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences Méthodes*, 1/2, 63-77. <https://doi.org/10.1051/tsm/201101063>
- Spaltro, A., Pila, M., Colasurdo, D., Grau, E., Román, G., Simonetti, S., & Ruiz, D. (2021). Removal of paracetamol from aqueous solution by activated carbon and silica. Experimental and computational study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 236, 103739. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103739>
- Spaoloni, M. P., de Farias, M. B., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2022). Adsorption of cefazolin on organoclay : Experimental design, characterization, and a complete batch study. *Environmental Science and Pollution Research International*, 29(46), 70209-70227. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20830-w>
- Szewczyk, A., Prokopowicz, M., Sawicki, W., Majda, D., & Walker, G. (2019). Aminopropylfunctionalized mesoporous silica SBA-15 as drug carrier for cefazolin : Adsorption profiles, release studies, and mineralization potential. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 113-126. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.046>
- T., Malafaia, G., & Idris, A. M. (2024). Occurrence and fate of pharmaceutical pollutants in wastewater : Insights on ecotoxicity, health risk, and state-of-the-art removal. *Chemosphere*, 354, 141678. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141678>
- Taşar, Ş., Kaya, F., & Özer, A. (2014). Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells : Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1018-1026. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.015>

- Thambiratnam, K., Reduan, S. A., Tiu, Z. C., & Ahmad, H. (2020). Chapter 9—Application of twodimensional materials in fiber laser systems. In S. Thomas, Y. Grohens, G. Vignaud, N. Kalarikkal, & J. James (Éds.), *Nano-Optics* (p. 227-264). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818392-2.00009-3>
- Thiebault, T. (2015). L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : Processus et Applications environnementales. Université D'ORLÉANS.
- Tocchi, C., Federici, E., Fidati, L., Manzi, R., Vincigurerra, V., & Petruccioli, M. (2012). Aerobic treatment of dairy wastewater in an industrial three-reactor plant : Effect of aeration regime on performances and on protozoan and bacterial communities. *Water Research*, 46(10), 3334-3344. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.032>
- Tunali, S., Ozcan, A. S., Ozcan, 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>
- Tune, B. M., & Fravert, D. (1980). Cephalosporin nephrotoxicity. Transport, cytotoxicity and mitochondrial toxicity of cephaloglycin. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 215(1), 186-190.
- Vijayaraghavan, K., & Balasubramanian, R. (2015). Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, 160, 283-296. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.030>
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26(3), 266-291. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.02.002>
- Vijayaraghavan, K., Lee, M. W., & Yun, Y.-S. (2008). Évaluation des déchets de fermentation (*Corynebacterium glutamicum*) comme biosorbant pour le traitement des solutions contenant du nickel(II). *Biochemical Engineering Journal*, 41(3), 228-233. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.04.019>
- 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>

- Villarante, N. R., Tumpalan, J. J. D., & Sumalapao, D. E. P. (2019). Preliminary Column Study and Biosorption Kinetic Profile of Cadmium (II) by Epichlorohydrin-Crosslinked Lumbang (Aleurites Molucanna) Chitosan Composite. *Oriental Journal of Chemistry*, 35(1), 207-215.
- Viot, M., Tomao, V., Colnagui, G., Visinoni, F., & Chemat, F. (2007). New microwave-integrated Soxhlet extraction. *Journal of Chromatography A*, 1174(1-2), 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.067>
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., & Grenier-Loustalot, M.-F. (2009). Occurrence of Pharmaceuticals and Hormones in Drinking Water Treated from Surface Waters. *Environ. Chem. Lett.*, 9, 103-114. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>
- Wanleenuwat, P., Suntharampillai, N., & Iwanowski, P. (2020). Antibiotic-induced epileptic seizures : Mechanisms of action and clinical considerations. *Seizure*, 81, 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.seizure.2020.08.012>
- Wasewar, K. L., Singh, S., & Kansal, S. K. (2020). Chapter 13—Process intensification of treatment of inorganic water pollutants. In P. Devi, P. Singh, & S. K. Kansal (Éds.), *Inorganic Pollutants in Water* (p. 245-271). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00013-5>
- Wei, W., Wang, Q., Li, A., Yang, J., Ma, F., Pi, S., & Wu, D. (2016). Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by extracellular polymeric substances extracted from Klebsiella sp. J1 : Adsorption behavior and mechanism assessment. *Scientific Reports*, 6, 31575. <https://doi.org/10.1038/srep31575>
- Wood, T. P., Du Preez, C., Steenkamp, A., Duvenage, C., & Rohwer, E. R. (2017). Database-driven screening of South African surface water and the targeted detection of pharmaceuticals using liquid chromatography—High resolution mass spectrometry. *Environmental Pollution*, 230, 453-462. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.043>
- Xu, A., Hyman, D., & Lu, L. B. (2018). Cefazolin-Related Acute Interstitial Nephritis with Associated Nephrotic-Range Proteinuria : A Case Report. *Drug Safety - Case Reports*, 5, 16. <https://doi.org/10.1007/s40800-018-0080-5>
- Xu, X., Weng, Y., Zhuang, J., Pei, H., Wu, B., Wu, W., Yang, J., Wang, B., & Huang, T. (2024). Enhanced adsorption capacity of antibiotics by calamus-biochar with phosphoric acid

- modification : Performance assessment and mechanism analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 161, 105541. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105541>
- Yamana, T., & Tsuji, A. (1976). Comparative Stability of Cephalosporins in Aqueous Solution : Kinetics and Mechanisms of Degradation. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 65(11), 1563-1574. <https://doi.org/10.1002/jps.2600651104>
- Yanan, C., Srour, Z., Ali, J., Guo, S., Taamalli, S., Fèvre-Nollet, V., da Boit Martinello, K., Georgin, J., Franco, D. S. P., Silva, L. F. O., Dotto, G. L., Erto, A., Louis, F., Bakali, A. E., & Sellaoui, L. (2023). Adsorption of paracetamol and ketoprofen on activated charcoal prepared from the residue of the fruit of *Butiacapitate* : Experiments and theoretical interpretations. *Chemical Engineering Journal*, 454, 139943. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139943>
- Yang, K., Moga, T., Nallapeta, N. S., Duve, R., Miranda, C. J., Ismail, M., & Mahl, T. (s. d.). (2022 Dec 6). Severe Cholestatic Drug-Induced Liver Injury With Cephalosporin Use. *Cureus*, 14(12), e32262. <https://doi.org/10.7759/cureus.32262>
- Zhang, J., Qian, J., Tong, J., Zhang, D., & Hu, C. (2013). Toxic Effects of Cephalosporins with Specific Functional Groups as Indicated by Zebrafish Embryo Toxicity Testing. *Chemical Research in Toxicology*, 26(8), 1168-1181. <https://doi.org/10.1021/tx400089y>
- Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P., & Cravedi, J. P. (2006). Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water Research*, 40(20), 3793-3799. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.011>
- Zuercher, B. (2022). Impact des médicaments sur l'environnement. *Revue Médicale Suisse*, 18(790-2), 1471-1473. <https://doi.org/10.53738/REVMED.2022.18.790-2.1471>

ملخص

المستحضرات الصيدلانية هي مركبات نشطة بيولوجيًا تستخدم على نطاق واسع لتعزيز صحة الإنسان ورفاهيته. ومع ذلك، فإن هذا الاستخدام الواسع يسمح لها بأن ينتهي بها الأمر كنفائيات في مياه الصرف الصحي، وللأسف، غالبًا ما تفشل المعالجات التقليدية لمياه الصرف الصحي في إزالة هذه الملوثات الناشئة بشكل فعال. يعتبر الفلك الحيوي طريقة بديلة للتخلص من هذه النفائيات من مياه الصرف الصحي.

في هذه الأطروحة، ركزنا على القضاء على الباراسيتامول والسيفازولين عن طريق نوى تمر الدوم كمدرّي حيوي. لهذا الغرض، تمت دراسة تأثير بارامترات تشغيل معينة على كمية الامتصاص ووقت التلامس، درجة حموضة المحلول، درجة الحرارة، التركيز والقوة الأيونية (.) كانت

الحركية سريعة حوالي 5 دقائق، وتم تعديلها جيدًا مع ترتيب الثانية الزائفة لكل من المستحضرات الصيدلانية، وكانت سعة الامتصاص القصوى 56.6 مجم/جم لبراستامول و 8، 38 مجم/جم لسيفازولين

أفضل مردود هو 41,79% و 33,53% لبراستامول و سيفازولين، على التوالي. إن تطبيق نموذج لانغموير لامتصاص سيفازولين له خطية مثالية، ومع ذلك فإن تطبيق نموذج فروندليش على امتصاص براستامول مفيد. بعد الدراسة الديناميكية الحرارية، تبين أن العملية كانت عفوية

و ذات طبيعة فيزيائية لبراستامول وطاردة للحرارة لسيفازولين. وتبين النتائج التي تم ($\Delta H > 0$) و ممتصة للحرارة ($\Delta G_0 < 0$) الحصول عليها أن الاحتفاظ بهذه المادة الخضراء الجديدة التي تم الحصول عليها من المصنع تمر الدوم أثبت أنه بديل فعال واقتصادي وصديق للبيئة لتنقية المياه الملوثة من براستامول و سيفازولين

Résumé :

Les produits pharmaceutiques sont des composés à activité biologique très employé pour Promouvoir la santé et le bien-être des humains. Cependant, Cette large utilisation leurs permet de se retrouver comme déchets dans les eaux usées et malheureusement les traitements conventionnels de ces eaux ne parviennent souvent pas à éliminer efficacement ces contaminants émergents. La biosorption est considérée comme une méthode alternative pour l'élimination de ces déchets des eaux usées.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élimination du paracétamol (PARA) et de la céfazoline (CFZ) par les noyaux de *Chameropes humilis* comme biosorbant. Pour cela, on a étudié l'effet de certains paramètres opératoires sur la quantité d'adsorption (temps de contact, pH de solution, température, concentration et force ionique). La cinétique était rapide de l'ordre de 5 min, et bien ajustée avec le pseudo-second ordre pour les deux produits pharmaceutiques, et la capacité d'adsorption maximale était de 6,56 mg/g pour PARA et 8, 38 mg/g pour CFZ. Le meilleur rendement 41,79 % et 33,53 % pour PARA et CFZ, respectivement. L'application du modèle de Langmuir pour l'absorption du CFZ présente une parfaite linéarité, cependant l'application de modèle de Freundlich pour l'adsorption de PARA étant favorable. Après l'étude thermodynamique, on a constaté que le processus était spontané ($\Delta G_0 < 0$) et endothermique ($\Delta H > 0$) et de nature physique pour PARA et exothermique pour CFZ. Les résultats obtenus montrent que la rétention du PARA et du CFZ par ce nouveau matériau vert obtenu à partir de la plante *C. humilis* s'est avérée être une alternative efficace, économique et respectueuse de l'environnement pour la purification des eaux contaminées par le PARA et CFZ.

Abstract:

Pharmaceuticals are biologically active compounds widely used to promote human health and well-being. However, this wide use allows them to end up as waste in wastewater and, unfortunately, conventional wastewater treatments often fail to effectively remove these emerging contaminants. Biosorption is considered an alternative method for the disposal of this waste from wastewater.

In this thesis, we focused on the elimination of paracetamol (PARA) and cefazolin (CFZ) by the nuclei of *Chameropes humilis* as biosorbent. For this purpose, the effect of certain operating parameters on the adsorption quantity (contact time, pH of solution, temperature, concentration and ionic strength) was studied. Kinetics were fast about 5 min, and well-adjusted with the pseudo-second order for both pharmaceuticals, and the maximum adsorption capacity was 6.56 mg/g for PARA and 8, 38 mg/g for CFZ. Best performance 41.79% and 33.53% for PARA and CFZ, respectively. The application of the Langmuir model for CFZ absorption has perfect linearity, however the application of the Freundlich model for PARA adsorption is favorable. After the thermodynamic study, it was found that the process was spontaneous ($\Delta G_0 < 0$) and endothermic ($\Delta H > 0$) and of a physical nature for PARA and exothermic for CFZ. The obtained results show that the retention of PARA and CFZ by this new green material obtained from the plant *C. humilis* proved to be an effective alternative, economical and environmentally friendly for the purification of water contaminated by PARA and CFZ.