

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MHAMED BOUGARA BOUMERDES



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

THÈSE DE DOCTORAT

Présenté Par

FATMA MEDJDOUB

EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLOME DE **DOCTORAT LMD**
(3^{EME} CYCLE)

Filière : Génie de l'Environnement
Option : Génie de l'Environnement

TITRE

**Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation Des Différents
Types D'adsorbants Naturels.**

Devant le jury composé de :

Mr	BENRACHEDI	Khaled	Professeur (UMBB)	Président
Mr	SELATNIA	Amar	Professeur (ENP)	Examinateur
Mr	NASRALLAH	Noureddine	Professeur (USTHB)	Examinateur
Mr	AKSAS	Hamouche	MCA (UMBB)	Examinateur
Mr	LOUHAB	Krim	Professeur (UMBB)	Directeur de thèse

Année Universitaire 2017/2018

Fatma MEDJDOUB

ادمصاص الباراسيتامول عن طريق استخدام أنواع مختلفة من الممتزات الطبيعية

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانات تقييم المخلفات الطبيعية الموجودة في الجزائر مثل (نواة الزيتون ونواة التمر) وتطبيقه في إزالة الباراسيتامول الموجود في مياه الصرف الصحي عن طريق ادمصاص. الخطوات الزمنية للحصول على الكربون هي: التنظيف، التزيت، التجفيف، الطحن وفي الاخير المعالجة الحرارية بالكربنة عند 500 درجة مئوية، 600 درجة مئوية و 700 درجة مئوية. توصيف للكربون المتحصل عليه بالطرق التحليلية الروتينية وهي: التحليل الأولي، تحليل العناصر المعدنية بواسطة التآلق الدقيق للأشعة السينية، الفحص المجهرى للألكترونيك، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

أعطت اختبارات ادمصاص الباراسيتامول في الوضع الثابت على الكربونات التي تم الحصول عليها، قدرة امتصاص قصوى (عند 20 درجة مئوية، تركيز أولي من الباراسيتامول: 100 ميكرومول و 180 دقيقة من وقت التلامس) من 37,12 ملغ / غ و 29,24 ملغ / غرام لكربون نواة الزيتون ونواة التمر المنشطين عند 700 درجة مئوية. أظهرت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني (pH) ودرجة حرارة الوسط أن ادمصاص الباراسيتامول لا يتأثر بشكل كبير بتغيير pH من 2 إلى 11 عند درجة الحرارة المحيطة 20 درجة مئوية. وتؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى إعاقة الامتزاز وتقلل من قدرة الإدمصاص. إن ادمصاص الباراسيتامول يتناسب بشكل مناسب مع نماذج Langmuir و D-R، فحركية الإدمصاص هي نوع ثنائية النظام، ودراسة ديناميكية حرارية سمحت لنا أن نلاحظ أن عملية الإدمصاص هي طريقة طاردة للحرارة عفوية.

أظهرت الدراسة الديناميكية لادمصاص الباراسيتامول لأفضل الكربونات التي تم الحصول عليها (نواة الزيتون ونواة التمر المنشطين عند 700 درجة مئوية) كفاءة ادمصاص أفضل عند معدل تدفق منخفض قدره (3 مللي / دقيقة) كما أن قدرة ادمصاص الباراسيتامول تزداد مع زيادة في ارتفاع السرير العمود من 1 سم إلى 3 سم.

الكلمات المفتاحية: الباراسيتامول، نواة الزيتون، نواة التمر، ادمصاص، المعالجة الحرارية.

Adsorption of paracetamol by the use of different types of natural adsorbents .

Abstract

The objective of this work is to study the potential of valorization of lignocellulosic natural residues commonly found in Algeria, like (the olive stones and date pits) and its application in the elimination by paracetamol adsorption contained in waste water.

The chronological steps for obtaining carbon were: cleaning, drying, grinding and finally, heat treatment by carbonization at 500 °C, 600 °C and 700 °C. The characterization of the carbons obtained by the routine analytical methods such as: elementary analysis, analysis of metal elements by micro-fluorescence of X-rays, surface area, electronic scanning microscopy (MEB) and the infrared spectroscopy (FTIR).

The static adsorption tests of paracetamol on the obtained carbons, gave a maximum adsorption capacity (at 20 C, initial paracetamol concentration: 100 Mμ and 180 minute of contact time) of 37,12 mg/g and 29,24 mg/g for carbons of GO and ND treated at 700 C. The study of the influence of pH and the environment temperature has shown that the absorption of paracetamol is not greatly affected by pH variation from 2 to 11 at the ambient temperature of 20 ° C and the increase in temperature hinders adsorption and decreases the adsorption capacity. Paracetamol adsorption suitably follows Langmuir and D-R models, the kinetics of adsorption are pseudo-second order type, thermodynamic study allowed us to note that the adsorption process is spontaneous exothermic.

The dynamic study of the paracetamol adsorption of the best carbons obtained (OS700 °C and DP700 °C), showed a better efficiency of the adsorption at low flow rate of (3 ml / min) and the Paracetamol adsorption capacity also increases with the increase in bed height from 1 cm to 3 cm.

Keywords: Paracetamol, olive stones, date pits, adsorption, thermal activation.

Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'étudier le potentiel de valorisation des résidus naturels lignocellulosiques communément trouvés en Algérie, à savoir « les grignons d'olives et les noyaux de dattes » et son application dans l'élimination par adsorption de paracétamol contenu dans les eaux usées. Les étapes chronologiques d'obtention du charbon ont été : le nettoyage, le déshuilage, le séchage, le broyage et enfin un traitement thermique par carbonisation à 500°C, 600°C et 700°C.

Une caractérisation des charbons obtenus par les méthodes analytiques de routine à savoir : Analyse élémentaire, analyses des éléments métalliques par la Micro fluorescence par des rayons X, Surface spécifique, Microscopie à balayage électronique et la spectroscopie infra rouge (FTIR).

Les essais d'adsorption en mode statique de paracétamol sur les charbons obtenus, ont donné une capacité maximale d'adsorption (à 20°C, concentration initiale en paracétamol : 100µM et 180 minutes de temps de contact) de l'ordre de 37.12 mg/g et de 29.74 mg/g pour les charbons de GO et de ND traités à 700°C. L'étude de l'influence du pH et de la température du milieu, a montré qu'à l'adsorption du paracétamol n'est pas grandement affectée par les changements de pH de 2 à 11 à la température ambiante 20°C et l'augmentation de la température défavorise l'adsorption et diminue la capacité d'adsorption. L'adsorption de paracétamol suit convenablement les modèles de Langmuir et de D-R, la cinétique d'adsorption est de type pseudo-second ordre, l'étude thermodynamique nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané, exothermique.

L'étude dynamique de l'adsorption de paracétamol sur les meilleurs charbons obtenus (GO700°C et ND 700°C), a montré un meilleur rendement de l'adsorption à faible débit (3ml/min) et la capacité d'adsorption de paracétamol augmente également avec l'augmentation de la hauteur du lit de 1cm à 3cm.

Mots clés: Grignons d'olives, noyaux de dattes, paracétamol, traitement thermique, adsorption.

DEDICACE

J'adresse mon infinie reconnaissance à toute ma famille :

À la mémoire de mon très cher père, à ma chère mère,

Très facile pour moi de ne pas oublier les encouragements, les soutiens, les conseils, l'ouverture d'esprit, la disponibilité . . . l'amour de mes parents. Mais très difficile pour moi de leur rendre ne serait-ce qu'une infime partie de leurs efforts, aussi je souhaiterais qu'ils soient fières de leur fille et par la même apprécier le fruit de leur dur labeur, le fruit de leur éducation. Vous m'avez aidée à me construire dans mon quotidien,

Papa (repose en paix), maman, merci et merci je vous aime.

A mon petit frère Fateh pour son soutien et aide, à mes chères sœurs les deux Fatima et Zohra, pour leur amour, leur aide et leur soutien. Sans qui je n'aurais pas trouvé le courage de continuer et de finaliser ce mémoire de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à mon proche ami, mon fiancé KENTOUCHE Amar pour son soutien, sa présence et son encouragement qui m'ont permis d'avancer, il m'a été d'une aide précieuse. Un grand Merci.

A tous mes amis et amies surtout BELKBIR Ahlem .

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

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est effectuée au sein du Laboratoire de recherche en technologie alimentaire (L.R.T.A), de l'université M'Hamed BOUGARA Boumerdes.

*Je souhaite en premier lieu remercier Mr le professeur **K. LOUHAB**, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant d'effectuer cette thèse dans de bonnes conditions et ce, jusqu'à la soutenance.*

Je souhaite également remercier Mr le professeur K. BENRACHEDI pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger et de présider le jury de cette Thèse de doctorat.

Je remercie vivement Mr N. NASRALLAH, professeur à l'USTHB de s'être intéresser à ce travail et pour sa participation au jury.

Je remercie également Mr A. SELATENIA, professeur à l'ENP d'avoir accepter d'être membre de jury de cette thèse.

Ma reconnaissance à Mr H. AKSAS, Maitre de conférences à l'université de Boumerdes d'avoir accepté d'être membre de jury.

Un grand merci aux ingénieurs de laboratoire, notamment : HIDOUS K, ZOUGAB N, HADBI F pour la vie quotidienne au labo, leur soutien et leur aide, sans oublier les thésards au laboratoire : LADJI H, DJOUMAD S, RAHMI S, BENALI A, BOUGHERARA S, BABAKHOYA N, BOUHADI N, BENSMAIL S, KHEMMARI F., DJEZIRI M, je les remercie pour l'ambiance chaleureuse et conviviale et pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans le cadre de cette thèse et dont j'ai l'honneur de faire connaissance au laboratoire.

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, un grand grand merci à ma famille, qui m'a fait confiance, m'a attendu avec la patience et leur amour.

Table des Matières

Table des Matières
Liste des Figures
Liste des Tableaux

Introduction Générale1

1. Etude Bibliographique

Chapitre I : le Paracétamol : généralités et impact sur l'environnement aqueux

I.1. Introduction	4
I.2. Généralités	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Structure et propriétés physico-chimiques	5
I.2.3. Usage et consommation	6
I.2.4. Origine et occurrence dans l'environnement	7
I.2.4.1. Origine	7
I.2.4.2. Occurrence	9
I.3. Impact éco toxicologiques sur l'environnement	10

Chapitre II : Valorisation des grignons d'olive et des noyaux de dattes

II.1. Introduction	14
II.2. Importance de l'olivier et de palmier dattier pour la l'Algérie	14
II.2.1. Olivier	14
II.2.2. Palmier dattier	15
II.3. Généralités sur l'olive et la datte	17
II.3.1. L'olive	17
II.3.1.1. Définition	17
II.3.1.2. Propriétés nutritionnelles	17
II.3.1.3. Composition chimique	17
II.3.2. les sous-produits oléicoles	18
II.3.2. 1 Composition chimique de grignons d'olives	19
II. 3.3 La datte	19
II. 3.3.1 Définition	19
II. 3.3.2 Composition biochimique de la datte	20
II. 3.4 les noyaux de datte	20
II. 3.4.1 Définition	20
II. 3.4.1 Composition biochimique du noyau de datte	20
II.4 valorisation des sous produits oléicultures et phoeniciculture	21
II.4.1 Grignons d'olives	21
II.4.2 Noyaux de dattes	22

Chapitre III : Généralités sur l'adsorption de paracétamol

III.1 Introduction.....	24
III. 2 Types d'adsorption.....	24
III. 2.1 Adsorption physique (physisorption).....	24
III. 2.2 Adsorption chimique (chimisorption).....	24
III. 3 Mécanisme d'adsorption.....	24
III. 4 Modèles d'adsorption	25
III.4.1 Etude de l'adsorption en statique.....	25
III.4.1.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	25
III.4.1.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	27
- Isotherme de Langmuir	28
- Isotherme de Freundlich	28
- Isotherme de D-R	29
- Isotherme de Temkin	30
III.4.1.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption	31
- Pseudo premier ordre.....	31
- Pseudo second ordre	32
- Diffusion intra particulaire	32
III.4.1.4 Thermodynamique d'adsorption et modélisation.....	33
III.4. 2 Etude de l'adsorption dynamique	34
- Modèle De Thomas	35
III.4. 3 Désorption	36

2. Etude Expérimentale

Chapitre I : Matériel et méthodes

I. 1 Introduction.....	42
I.2 Préparation des échantillons (GO et ND)	42
I.3. Descriptions des techniques expérimentales	44
I.3.1. Caractérisation des échantillons	44
3.1.1. Analyse par des éléments métalliques par la Micro fluorescence à rayons X.....	44
3.1.2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF)	45
3.1.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec un analyseur EDAX.....	45
3.1.4. Mesure de la surface spécifique et le volume poreux.....	45
I.3.2. Quantification du Paracétamol par spectroscopie Ultra Violet (UV) -Visible.....	46
I.3.3. Essais d'adsorption du paracétamol en système statique (batch)	46
I.3.4. Essais de désorption	48
I.3.5. Essais d'adsorption du paracétamol en système dynamique (colonne)	48

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Caractérisations des charbons préparés (GO ET ND)	49
II.1.1. Analyse des éléments métalliques par la Micro fluorescence à rayons X	49
II.1.2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF)	53

II.1.3. Analyse élémentaire et structure morphologique par microscope électronique à balayage (MEB/EDS)	62
II.1.4. Mesure de la surface spécifique et le volume poreux.	68
II.2. Etude de l'adsorption en statique	69
II.2.1. Effet des paramètres d'adsorption.....	69
II .2.1.1. Effet du dosage adsorbant	69
V.2.1.2. Effet du temps de contact	70
II.2.1.3. Effet de la concentration initiale.....	72
II.2.1.4. Effet du pH initial de la solution.....	75
II.2.1.5. Effet de la température	77
II.2.2. Isothermes d'adsorption	80
II.2.2.1 Isotherme de Langmuir.....	82
II.2.2.2 Isotherme de Freundlich.....	83
II.2.2.2 Isotherme de Temkin.....	84
II.2.2.4 Isotherme Dubinin et Radushkevich (D-R)	85
II.2.3 Cinétiques d'adsorption	88
II.2.3.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	88
II.2.3.2.Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	90
II.2.3.3.Diffusion intra particulaire	92
II.2.4. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	95
II.3. Désorption du paracétamol	98
II.4. Etude de l'adsorption dynamique.....	99
II. 4.1. Effet du débit.....	100
II. 4.1.1. Application du modèle de Thomas	101
II.4.2. Effet de la hauteur du lit	102
Conclusion Générale	104
Références bibliographiques	
Publications	

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de paracétamol

Tableau 2: Exemples de concentrations (ng / L) de paracétamol détectées dans différents milieux aquatiques

Tableau 3 : Répartition de la production mondiale d'huile d'olive (campagne 2009/2010) (COI, 2009)

Tableau 4 : Composition chimique des composants de l'olive.

Tableau 5 : Composition chimique indicative de grignons d'olives.

Tableau 6 : Composition des noyaux de dattes.

Tableau 7 : Utilisation des différents adsorbants naturels comme un charbon actif pour l'adsorption de paracétamol

Tableau 8 : Analyse chimique des adsorbants par micro fluorescence X

Tableau 9 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de GO.

Tableau 10 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de ND.

Tableau 11 : Résultats de l'analyse élémentaire des échantillons de GO, ND et de CAC (% massique) par EDAX.

Tableau 12 : Propriétés poreuses des charbons étudiés (N₂, 77 K)

Tableau 13 : Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich, Temkin et D-R) pour l'adsorption de paracétamol sur les charbons préparés.

Tableau 14 : Paramètres cinétiques du model pseudo premier ordre, pseudo-second-order et le model diffusion intra-particules d'adsorption de paracétamol par les GO et les ND.

Tableau 15 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de paracétamol sur les grignons d'olive et les noyaux de dattes

Tableau 16: Différents paramètres expérimentaux des courbes de percée et des paramètres caractéristiques du modèle Thomas, ainsi que les coefficients de détermination (R).

Tableau 17: Différents paramètres expérimentaux des courbes de percée relatives à l'influence du la hauteur du lit.

Liste des Figures

Figure 1 : formule chimique du paracétamol

Figure 2 : sources et voies d'introduction de résidus de produit pharmaceutique dans l'environnement aquatiques

Figure 3 : Les principaux pays producteurs de dattes en quantité moyenne (2009-2013) .

Figure 4: Distribution géographique du palmier dattier dans le monde

Figure 5 : Composition de l'olive.

Figure 6 : Le fruit de datte et le noyau.

Figure 7 : Datte et noyau du palmier dattier .

Figure 8 : Différentes filières de valorisation des grignons d'olives .

Figure 9 : Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif .

Figure 10 : les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll..

Figure 11 : Courbe de saturation ou de percée.

Figure 12 : Flow-Sheet de la préparation des charbons à base de grignons d'olive et de noyaux de dattes.

Figure 13 : Microscope Electronique à Balayage

Figure 14 : Spectres d'analyse chimique par micro Fluorescence X de noyau de datte naturel.

Figure 15 : Spectres d'analyse chimique par micro Fluorescence X de GON et traité à 500°C, 600°C et 700°C respectivement.

Figure 16 : Spectres d'analyse chimique par micro Fluorescence X de noyau de datte traité à 500°C, 600°C et 700°C respectivement.

Figure 17 : Spectres d'analyse chimique par micro Fluorescence X de noyau de datte traité à 500°C, 600°C et 700°C respectivement.

Figure 18 : Spectre de FTIR de Paracétamol (PAC).

Figure 19 : Spectre de FTIR de charbon actif commercial (CAC).

Figure 20 : Spectre de FTIR de grignon d'olive naturel (GON).

Figure 21 : Spectre de FTIR de noyau de datte naturel (NDN).

Figure 22.a : Spectres de FTIR des échantillons du grignon d'olive avant adsorption à différentes températures de traitement.

Figure 22.b : Spectres de FTIR des échantillons du grignon d'olive après adsorption à différentes températures de traitement. .

Figure 23.a : Spectres de FTIR des échantillons du noyau de dattes avant adsorption à différentes températures de traitement.

Figure 23.b : Spectres de FTIR des échantillons du noyau de dattes après adsorption à différentes températures de traitement.

Figure 24.a : Spectres de FTIR de grignon d'olive traité à 500°C avant et après adsorption, respectivement.

Figure 24.b : Spectres de FTIR de grignon d'olive et traité à 600°C avant et après adsorption, respectivement.

Figure 24.c : Spectres de FTIR de grignon d'olive et traité à 700°C avant et après adsorption, respectivement.

Figure 25.a : Spectres de FTIR de noyau de datte traité à 500°C avant et après adsorption, respectivement.

Figure 25.b : Spectres de FTIR de noyau de datte traité à 600°C avant et après adsorption, respectivement

Figure 25.c : Spectres de FTIR de noyau de datte traité à 700°C avant et après adsorption, respectivement.

Figure 26 : Spectre EDS de grignons d'olive naturel (GON), de noyau de datte (NDN) et de charbon actif commercial (CAC), respectivement.

Figure 27 : Spectres EDS de grignon d'olive traité à 500°C, 600°C et 700°C respectivement.

Figure 28 : Spectres EDS de noyau de datte traité à 500°C, 600°C et 700°C respectivement

Figure 29: image MEB de charbon actif commercial (CAC) .

Figure 30.a: image MEB: noyau de datte naturel (NDN).

Figure 30.b : images MEB des charbons traités : ND500 (a), ND600 (b), ND700 (c) avant et après adsorption, respectivement.

Figure 31.a: image MEB: grignon d'olive naturel (GON).

Figure 31.b : images MEB des charbons traités : GO500 (a), GO600 (b), GO700 (c) avant et après adsorption, respectivement.

Figure 32 : effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du paracétamol sur les charbons préparés ((a) : Grignons D'olive, (b) : Noyaux De Dattes). ($C_0= 100\mu\text{M}$, $t=180$ min, $\text{pH} = 6$, $T=20^\circ\text{C}$, $W=300\text{tr}/\text{min}$).

Figure 33 : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du paracétamol sur les différents charbons traités à 500°C , 600°C et à 700° , (Dose d'adsorbant= 10 mg/25ml, $\text{pH}=6$, $C_0=100$ μM , $W=300\text{tr}/\text{min}$, $T=20^\circ\text{C}$).

Figure 34 : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du Paracétamol par CAC à différentes concentrations initiales. ($\text{pH}=6$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W= 300$ tr/min).

Figure 35: Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du Paracétamol par le GO et ND respectivement, à différentes concentrations initiales. ($\text{pH}=6$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W= 300$ tr/min).

Figure 36 : Effet du pH initial de la solution sur la capacité d'adsorption du paracétamol par le grignon d'olive et le noyau de datte, respectivement ($\text{pH} =$ de 2 à 10, dose d'adsorbant= 10 mg/25ml, $\text{pH}=6$, $C_i= 100$ μM , $W=300\text{tr}/\text{min}$, $T=20^\circ\text{C}$)

Figure 37 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Paracétamol par les GO et ND. ($T=20^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C , $\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $W=300\text{tr}/\text{min}$, $C_i= 100\mu\text{M}$, Dose d'adsorbant= 10 mg/25ml).

Figure 38: Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Paracétamol par les grignons d'olive et les noyaux de dattes. ($T= 20^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C , $\text{pH}=6$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W= 300$ tr/min, $C_i = 100\mu\text{M}$, Dose d'adsorbant= 10 mg/25ml).

Figure 39.a : Isothermes d'adsorption du Paracétamol par les GO. ($\text{pH} =6$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W= 300$ tr/min). (a) : GO 500°C , (b) : GO 600°C , (c) : GO 700°C , (d) : l'ensemble des GO.

Figure 39.b : Isothermes d'adsorption du Paracétamol par les ND. ($\text{pH}=6$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W= 300$ tr/min). (a) : ND 500°C , (b) : ND 600°C , (c) : ND 700°C , (d) : l'ensemble des ND.

Figure 40 : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir des différents charbons préparés (GO et ND) à 25°C .

Figure 41 : Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich des différents charbons préparés (GO et ND) à 25°C .

Figure 42 : Représentation linéaire de l'isotherme Temkin des différents charbons préparés (GO et ND) à 25°C.

Figure 43: Représentation linéaire des isothermes de D–R des différents charbons actifs à la température de 25°C.

Figure 44 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de paracétamol sur les charbons préparés ensemble. Conditions : $C_0=100 \mu\text{M}$, $\text{pH}= 5.6$, $W= 300\text{tr}/\text{min}$, $T= 20^\circ\text{C}$.

Figure 45 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de paracétamol sur les charbons préparés à différentes températures de traitement. Conditions : $C_0=100 \mu\text{M}$, $\text{pH}= 5.6$, $W= 300\text{tr}/\text{min}$.

Figure 46: Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de paracétamol sur les charbons préparés ensemble (GO et ND). Conditions : $C_0=100 \mu\text{M}$, $\text{pH}= 5.6$, $W= 300\text{tr}/\text{min}$, $T= 20^\circ\text{C}$.

Figure 47: Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de paracétamol sur les charbons préparés à différentes températures du système. Conditions : $C_0=100 \mu\text{M}$, $\text{pH}= 5.6$, $W= 300\text{tr}/\text{min}$.

Figure 48 : Graphiques de la cinétique d'adsorption du paracétamol suivant le modèle de diffusion intra particulaire pour les charbons de GO et ND traités de 500°C à 700°C.

Figure 49 : Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K$) et la température d'adsorption de paracétamol sur GO et ND à 500°C , 600°C et à 700°C ($C_0=100 \mu\text{M}$, $\text{pH}= 5.6$, $W= 300\text{tr}/\text{min}$, $T=20^\circ\text{C}$).

Figure 50.a : Etude de la cinétique de la désorption du paracétamol sur GO700.

Figure 50.b : Etude de la cinétique de la désorption du paracétamol sur ND 700.

Figure 51.b: Effet du débit sur les courbes de percée de GO 700. $C_i= 100 \mu\text{M}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 5,6$, débit : (\blacklozenge 3 ml/min, \blacksquare 5ml/min).

Figure 51.b: Effet du débit sur les courbes de percée de ND 700. $C_i= 100 \mu\text{M}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 5,6$, débit : (\blacklozenge 3 ml/min, \blacksquare 5ml/min).

Figure 52 : Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de courbe de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation. Conditions : $C_i= 100 \mu\text{M}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 5,6$.

Figure 53.a: Effet de la hauteur du lit sur les courbes de percée de GO 700. $C_i= 100 \mu\text{M}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 5,6$, débit =3ml/min : (\blacklozenge 3cm , \blacksquare 1cm).

Figure 53.b: Effet de la hauteur du lit sur les courbes de percée de ND 700. $C_i= 100 \mu\text{M}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 5,6$, débit =3ml/min : (\blacksquare 3cm, \blacklozenge 1cm).

INTRODUCTION GENERALE

L'Algérie est confrontée à des défis écologiques complexes, liés à son développement rapide, qui constitue une menace pour la santé, la salubrité publique, la pérennité des écosystèmes fragiles et la capacité des générations futures à disposer des ressources nécessaires pour satisfaire leurs besoins socioéconomiques [1].

Au rythme de croissance actuelle, la consommation mondiale d'eau atteindrait 4,7 milliards de m³ par an d'ici 2020, ce qui est supérieure aux capacités de renouvellement des réserves. Aujourd'hui, l'agriculture, développée afin de répondre aux besoins nutritionnels de la population mondiale, nécessite des apports en eau douce correspondant à environ 70 % de la consommation mondiale [2].

A ce problème de pénurie d'eau s'ajoute celui de la pollution par les matières organiques et métaux lourds. En effet, les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. En Algérie, On estime que les entreprises industrielles génèrent annuellement plus de 220 millions de m³ d'eaux usées à l'échelle nationale avec des capacités d'épuration d'environ 20 millions de m³/an, soit 10% du volume d'eaux résiduaires générées [3].

Selon l'organisation mondiale de la santé (O.M.S), 3,4 millions de personnes décèdent chaque année de la pollution aquatique, 2,6 milliards de personnes ne disposent pas de sanitaires, 3.1% des décès dans le monde sont expliqués par une mauvaise qualité de l'eau de l'assainissement et de l'hygiène.

Parmi les polluants organiques émergents, on trouve les résidus de produits pharmaceutiques, la préoccupation mondiale concernant la présence de ces derniers dans l'eau a considérablement augmenté ces dernières années [4] qui comportent un des problèmes environnementaux les plus importants dans les domaines de l'environnement et de la santé publique [5] qui sont détectés dans les eaux usées et les eaux de surface à des concentrations très faibles à des niveaux de ng/L à µg / L [6-11] et qui reste même dans les eaux potables [12,13], conçues pour être biologiquement actives, cette activité biologique peut avoir un impact négatif sur la faune et la flore et altérer la santé des écosystèmes[14]. Le paracétamol, molécule pharmaceutique la plus consommée au monde, est aussi celle que l'on retrouve le plus dans les milieux aquatiques et

dans les effluents de stations d'épuration urbaines, ce qui a motivé notre choix pour ce polluant type.

Donc, il est impératif de rechercher des procédures efficaces et économiquement réalisables pour améliorer le traitement des eaux. Dans ce contexte, différentes technologies avancées utilisant des processus chimiques et physiques comme la filtration à travers des membranes denses (osmose inverse), ozonation [15,16], l'adsorption sur le charbon actif [17-20] ou des processus d'oxydation avancée [21]. Par ailleurs, le charbon actif obtenu à partir des déchets agro-industries, étant abondants dans la nature, sont de bonnes alternatives à être utilisés dans l'adsorption, qui ont certains avantages de points de vue économiques et environnementaux, tels que la diminution des coûts de traitement, applicabilité à des concentrations très faibles, le caractère renouvelable du matériau adsorbant et la facilité d'utilisation [20-22]. Aussi est une stratégie intéressante qui permet en outre de traiter le problème d'élimination des déchets et le recyclage. [23,24].

Cette étude a deux objectifs aussi importants l'un que l'autre, dans une démarche de recherche applicable au traitement des eaux usées en utilisant les matériaux naturels valorisés localement et issus de l'activité agricole. Le premier objectif, d'ordre environnemental et économique, il s'agit de valoriser les déchets agro-alimentaires (grignons d'olives et noyaux de dattes) qui sont produits sur une grande échelle en Algérie (100 kg d'olive produisent en moyenne 35 kg de grignons et 100 L de margines [25]) dont les quantités sont appelées à augmenter au vu de la politique nationale agricole en matière de valorisation de la culture de l'olivier et de dattier. Le deuxième objectif, c'est d'étudier le potentiel d'utilisation de matériaux naturels (grignons d'olives et noyaux de dattes) pour le traitement des rejets pharmaceutiques à savoir le paracétamol.

Au cours des différents chapitres de ce travail, et dans une première partie consacrée à l'étude bibliographique, il sera donné et expliqué quelques généralités sur le paracétamol et leur impact sur l'environnement (chapitre I), les grignons d'olives et les noyaux de dattes: leurs origines et leurs différentes utilisations avec un intérêt particulier pour la valorisation (chapitre II) avec une description de l'adsorption en système statique et dynamique ainsi que les différents

modèles théoriques (isothermes d'équilibre et cinétiques) utilisés pour décrire nos résultats expérimentaux qui sont également décrits (chapitre III).

Dans la deuxième partie consacrée à l'étude expérimentale, dans laquelle sera présenté les protocoles expérimentaux et les méthodes analytiques utilisés (chapitre I), suivi de présentation des résultats expérimentaux concernant les analyses de caractérisation des charbons préparés avec l'étude des mécanismes d'adsorption du paracétamol par les charbons préparés, la détermination des paramètres d'équilibres, cinétiques et thermodynamiques en batch, l'étude des mécanismes d'adsorption en colonne et une étude de désorption ont été étudiées.

PARTIE I
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

LE PARACETAMOL : GENERALITES ET

IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT

I.1. INTRODUCTION

Le terme «produits pharmaceutiques» couvre une classe complexe des composés largement utilisés dans la médecine moderne et traditionnelle. Actuellement des milliers de molécules actives sont utilisées pour traiter ou pour prévenir les maladies [26]. La problématique environnementale concernant les médicaments est liée au fait qu'ils soient développés pour avoir des effets sur l'être vivant puis rejetés même en faible quantité dans l'environnement. En effet ces molécules sont nécessairement absorbables, hydrosolubles ou liposolubles et plus ou moins persistantes dans l'organisme afin de produire un effet [27].

Les médicaments sont utilisés par les animaux et les humains, mais ne sont pas totalement métabolisés dans leur corps. Par conséquent, ils sont excrétés dans l'urine ou les fèces et collectivement avec les produits de la métabolisation, ils entrent dans les eaux usées en tant que substances biologiquement actives. En outre, ils sont déchargés pendant la fabrication, ainsi que par le rejet de médicaments inutilisés ou expirés [28]. Le paracétamol est également connu en tant que composé pharmaceutiquement actif, qui est trouvé dans l'environnement à des quantités très faibles; il est souvent détecté à l'état de traces (ng / L) [29]. Néanmoins, à long terme, leur libération continue pourrait entraîner un danger potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres.

La recherche sur la pollution de l'eau par les résidus de produits pharmaceutiques est l'un des aspects importants de la recherche actuelle sur l'environnement en raison de leurs effets physiologiques sur les animaux et les personnes à très faible concentration (traces) [30-31], Il a été révélé qu'ils peuvent provoquer une toxicité aquatique, développer une résistance aux microbes pathogènes et avoir une génotoxicité et la perturbation endocrinienne [28].

1.2. GENERALITES

1.2.1. Définition

Le paracétamol (Figure 1) est un médicament parmi les plus consommés dans le monde. C'est un analgésique et un antipyrétique particulièrement bien toléré et possédant peu d'effets secondaires. Il est, par exemple, un des rares médicaments autorisés pour les femmes enceintes ou chez les enfants en bas âges [32-33]. La dénomination commune internationale (DCI) recommandée par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) est « Paracétamol », mais au National Formulary¹³ (U.S.A), figure l'appellation : « Acétaminophène ». Dans la littérature, on le désigne aussi par acétamidophénol, acétyl-aminophénol, hydroxy-4-acétamilide, parahydroxy-acétanilide ou encore N-acétyl-para aminophénol.

1.2.2. Structure et propriétés physico-chimiques

D'un point de vue chimique, le paracétamol a un cycle aromatique sur lesquels sont fixés divers groupements fonctionnels azotés, phénoliques (figure 1), ou acides. Le tableau 1 résume les principales propriétés physico-chimiques de paracétamol.

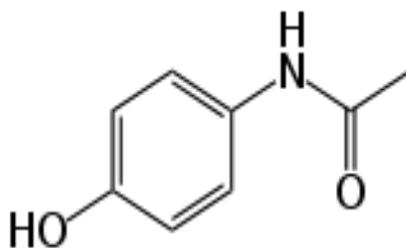


Figure 1 : formule chimique du paracétamol.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de paracétamol.

Propriétés physico-chimiques
<ul style="list-style-type: none">• Formule brute : $C_9H_8NO_2$• Masse molaire : 151,2 g/mol• Point de fusion à : 168-172°C

- Solubilité :
 - Eau : assez soluble.
 - Alcool : facilement soluble.
 - Ether et chloroforme : .très peu soluble. [34].
- Densité (masse volumique) : 1.293g /ml à 21°C
- Constant de dissociation : pKa = 9.5 ;
- Hydrophobicité : Log K_{ow} = 0.46
- Analyse élémentaire : C : 63,56 %, H : 6 %, N : 9,27%, O : 21,17 % [35].
- Caractères organoleptiques : se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, inodore, de saveur amère [36].

1.2.3. Usage et consommation

Le paracétamol, découvert il y a plus d'un siècle, a été synthétisé pour la première fois par Morse en 1878. Il est l'analgésique et l'antipyrétique le plus couramment consommé [37-39], avec ou sans prescription médicale [40] et certainement le plus utilisé par la population mondiale dans différentes spécialités médicamenteuses au monde [41] pour le soulagement de la fièvre, des maux de tête et de certaines douleurs mineures [42-43]. L'effet secondaire le plus important du paracétamol est l'altération du foie et des reins par la formation de métabolites hépatotoxiques tels que la N-acétyl-p-benzoquinone imine [44-45] avec un risque potentiel de développement de l'hépatite [46].

Plus de 160 spécialités pharmaceutiques commercialisées en France sont à base de paracétamol [34]. Le paracétamol est disponible sous différentes formes posologiques telles que les comprimés, les gélules, les gouttes, les élixirs, les suspensions et les suppositoires. Il est présent notamment dans le Doliprane, l'Efféalgan et le Dafalgan qui occupent les trois premières places des ventes en quantités [47].

De ce fait la production actuelle mondiale de paracétamol est très importante : près de 150 000 t/an [48] avec une progression annuelle de 2 à 3 % [49], sa consommation à travers le monde a augmenté aussi. Les taux dans certains pays développés ont dépassé 20 g / personne / an. Les français sont de très grands consommateurs de paracétamol (47 g / personne / an) avec une

consommation totale de (3303 tonnes) [50] en comparaison avec des anglais (16 g / personne / an), des allemands (4,5 g / personne / an) et des espagnols (3,6 g / personne / an) [51]. Au Royaume-Uni, une estimation de la consommation plus récente, y compris le paracétamol et la combinaison de comprimés de paracétamol et acheté sans ordonnance prescrits, est de 3,5 milliards de comprimés de 500 mg en 2000 [52]. Le paracétamol a été distribué en 2006 au Pays de Galles (population d'environ 3 millions) au niveau de plus de 140 tonnes, plus de 45 g / personne / an [53]. En Italie, la consommation par habitant est beaucoup plus faible, environ 9 g / personne / an, mais la consommation totale est encore considérable à 500 tonnes / an [54] et avec une consommation totale de 295 tonnes /an en Australie [55].

1.2.4. Origine et occurrence dans l'environnement :

1.2.4.1. Origine

La présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement est due aux différentes sources: humaines (l'excrétion de médicaments ou de leurs métabolites qui ne sont pas absorbés par le corps humain via les toilettes) [56], l'agriculture (médicaments vétérinaires et de l'aquaculture) [57], et de l'industrie (résidus de fabrication de produits pharmaceutiques) [58,59]. Les résidus ainsi que les métabolites sont rejetés dans l'environnement par différentes voies de transfert décrites dans la Figure 2 [60].

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites via l'urine et les fèces [61,62] puis dirigés dans les réseaux d'assainissement par les eaux usées municipales (et sur les sols en ce qui concerne la plupart des médicaments vétérinaires) [63-67]. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent aussi une source non négligeable [68]. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable [69-72]. En outre, les résidus de médicaments à usage vétérinaire sont rejetés directement sur le sol via les excréments des animaux. Ils vont ensuite rentrer dans les eaux de surface par entraînement avec les eaux de ruissellement ou bien migrer en

profondeur dans le sol. Dans le cas de l'aquaculture, les résidus de médicaments sont directement placés dans les eaux d'élevage [73].

En plus, il existe aussi des voies d'introduction supplémentaires des résidus de médicaments dans l'environnement comme des fuites des égouts, les épandages de boues d'épuration contaminées sur les sols (pour les résidus de médicaments qui seraient piégés dans ces boues) peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement ou bien le rejet des médicaments non utilisés avec les déchets ménagers pouvant ainsi polluer les sols et les eaux souterraines en cas d'enfouissement en décharge[56,74]. La source majeure de la pollution des eaux de surface par le paracétamol provient des effluents de stations d'épuration [75,76] , lorsqu'il est évacué ou rejeté dans le sol et dans les égouts, ou lorsqu'il est jeté dans les ordures, la fosse septique ou les eaux usées [77] , polluant les plans d'eau, tandis que la pollution des sols et des eaux souterraines est plus limitée [78].

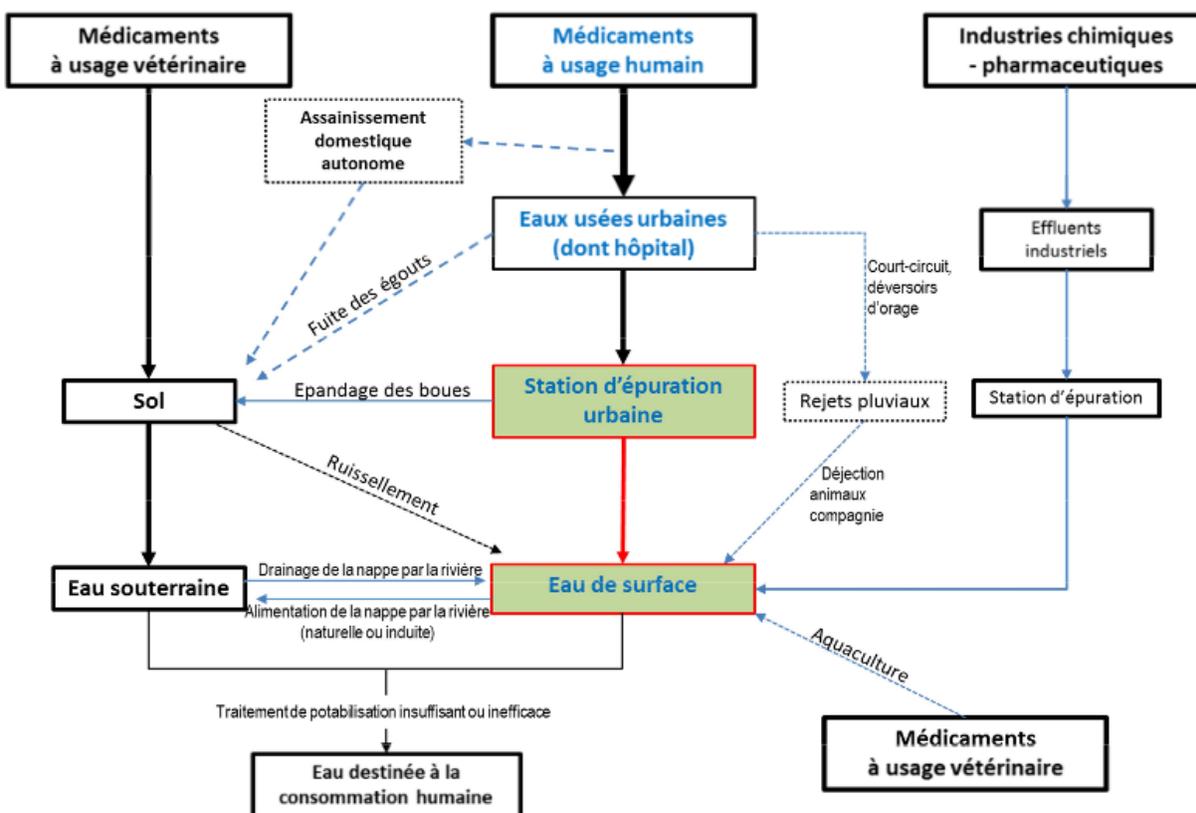


Figure 2 : sources et voies d'introduction de résidus de produit pharmaceutique dans l'environnement aquatiques.

1.2.4.2. Occurrence :

La présence des médicaments dans l'environnement aquatiques est devenue un enjeu mondial [79] qui présente des effets potentiels sur les systèmes vivants [80-84], n'est pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance [85,86] et à leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction et la bioaccumulation dans la chaîne alimentaire) [87]. Les eaux de surface et les eaux souterraines sont les principales ressources pour la production d'eau potable en Europe et dans le monde (par exemple en France, 67% de l'eau distribuée provient des eaux souterraines et 33% des eaux de surface [88]). Le paracétamol, composé très utilisé également, est trouvé dans tous les milieux aquatiques [89,90], que ce soient les effluents de stations d'épuration urbaines, où on le trouve toujours dans les entrées de STEP à haut niveau de concentrations et plus particulièrement de 32 ng/L jusqu'à 127 µg/L en France [73], jusqu'à 150 µg/L aux Etats Unis [91]; 218 µg/L en Chine [92]; 246 µg/L en Angleterre [93]; 85 µg/L en Suède [94].

Dans les effluents de station d'épuration, le paracétamol présente des variations de concentration très importantes : il est parfois mesuré à quelques dizaines de ng/L [46, 95,96] mais des concentrations ont été relevées jusqu'à des dizaines de µg/L [97,98] voire des centaines de µg/L [99]. Détecté à une concentration de 670 µg/L dans une station d'épuration du Michigan aux états unis [100] et jusqu'à 6 µg/L dans les effluents des stations de traitement des eaux usées en Europe [75], Par exemple, un prélèvement à la STEP Tancarville en France au mois de juin 2011 est exceptionnel car la concentration cumulée présente une valeur très élevée. De plus, la concentration de paracétamol est particulièrement forte : 70 µg/L. Ceci semble indiquer un dysfonctionnement de la station car ces concentrations élevées sont plutôt rencontrées dans le cas d'eaux d'entrée de STEP [72]. [97] et [99] ont également trouvé du paracétamol dans des eaux de sortie de STEP jusqu'à 250 µg/L et 201 µg/L.

Selon des documents publiés, Le paracétamol se trouve dans les eaux de surface à des concentrations très variables : 14,7 ng/L en France [88] (0,11 µg/L dans les eaux de rivières françaises [101] et il est aussi le plus fréquemment retrouvé dans les fleuves français, avec des concentrations de l'ordre de centaine de ng/L mais jusqu'à 250 µg/L dans la Mer Méditerranée

aux environs de Marseille [102]) , de 24-435 ng/L en Thaïlande [103] , de 1968 ng/L en Espagne [99], jusqu'à 13,2 µg/L au Costa Rica [104] et jusqu'à 10 µg/L aux Etats-Unis [101] . Aussi bien détectés dans les eaux souterraines avec une concentration maximale de 1890 ng/L aux états unis [105] et 5.3 ng/L en France [106] et de l'ordre de quelques dizaines de ng/l du bassin Loire-Bretagne [97]. Il est retrouvé aussi dans les eaux potables de l'ordre 210,1 ng/L [97].

1.3. IMPACT ECOTOXICOLOGIQUES SUR L'ENVIRONNEMENT

Ces dernières années, les chercheurs ont orienté leurs efforts vers une évaluation plus complète du risque que les résidus des produits pharmaceutiques peuvent causer sur l'environnement, ils ont pris en compte le métabolisme, la toxicité et la biodégradabilité des médicaments [48]. D'après des études réalisées au Danemark et en Angleterre, le paracétamol est parmi les molécules les plus préoccupantes pour l'environnement [107] qui présente un danger pour l'environnement aquatique [108].

L'efficacité de traitement de paracétamol dans les stations d'épurations varie de 38 à 100% dont les abattements sont en moyenne de 87,3 % [109], environ de 80% et de 86% dans les stations d'épuration de traitement des eaux usées des hôpitaux et municipales respectivement [110-112]. Ce qui justifie leur occurrence dans tous les milieux aquatiques à un niveau de concentration plus faible [102]. Cependant, sous l'influence des eaux mal traitées voire non traitées dans les STEP [104, 113] , leur effets indésirables dans les différents organismes ont été observés par les quantités élevées de DBO₅ , DCO et DCO/DBO₅ [114, 115].

Le paracétamol, hautement prescrit est un inhibiteur faible de l'enzyme cyclo-oxygénase, dont les effets secondaires à forte dose sont principalement associés à la formation de métabolites hépatotoxiques en métabolites sulfates et glucuroconjugués [116] et induit la prolifération des cultures de cellules cancéreuses via les récepteurs œstrogéniques, mais n'a pas d'activité œstrogénique chez les rongeurs [117].

Dans le traitement secondaire, où les substances sont transformées par dégradation biologique par boues activées et sédimentation secondaire, peuvent être transformés en sous-produits

toxiques par les traitements tertiaires [118, 119]. C'est le cas du paracétamol, biodégradable pendant le traitement des eaux [13] d'après des études de laboratoire et en station [120, 121], il est transformé par la chloration des eaux potables et des effluents en formes de N-acétyl-p benzoquinone et 1,4-benzoquinone imine lorsque le taux du glutathion est diminuée dans les cellules hépatiques [122], la première molécule est toxique pour le foie tandis que la seconde est suspectée d'être génotoxique et mutagène [123, 124]. Des études cinétiques sur la stabilité du paracétamol dans les boues activées d'Al-Quds ont démontré que le paracétamol subissait une biodégradation en moins d'un mois pour fournir du p-aminophénol avec des rendements élevés, il a été constaté que *Pseudomonas aeruginosainin* est la bactérie la plus responsable de la biodégradation du paracétamol en p-aminophénol et en hydroquinone [125].

Dans des études de toxicité, [126] a suggéré que le paracétamol à faible concentration inférieure à quelques ng / L peut perturber les systèmes vitaux tels que le système endocrinien (réduction/augmentation de la fertilité, augmentation de l'incidence des cas d'hermaphrodisme, perturbations du métabolisme stéroïdien) dans les organismes aquatiques, des tests ont été effectués sur les algues, les flocons d'eau, les embryons de poisson, les bactéries luminescentes et les ciliés, l'espèce la plus sensible est de crustacés (*Daphnia magna*) pour laquelle les valeurs de la Dose Létale 50% (DL_{50}) (La est la concentration létale qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes exposée [109]) de 30,1 mg/L [127], de 50 mg/L [128] et de 11,85 mg/L [129]. Aussi une étude coréenne confirme les risques écologiques potentiels du paracétamol après des tests effectués sur *Vibrio fischeri* et *Daphnia magna* [130].

Un homologue de l'isoforme COX 2, une des cibles du paracétamol, a été découverte chez les poissons, dans les macrophages de la truite (*Oncorhynchus mykiss*) [131] et une homologie de récepteur chez la truite arc-en-ciel suggère une sensibilité des poissons à cette molécule [132]. Une autre étude a montré que 0,05 M (7,5 mg.l-1) de paracétamol inhibe 50 % de la production de vitellogénine sur des cellules isolées de foie de truite [133], des effets sublétaux (sub lethal) significatifs importants ont été observés sur la moule zébrée (*Dreissena polymorpha*) lorsqu'elle est exposée à un mélange de diclofénac, d'ibuprofène et de paracétamol [133].

Une étude sur l'utilisation du paracétamol comme poison contre les serpents, entraîne l'exposition d'espèces non cibles à de fortes concentrations via des tablettes cachées dans des

souris, consommées par les serpents. Les espèces non cibles potentiellement affectées sont celles qui vont consommer les carcasses contaminées de souris et de serpents morts. Les dosages effectués dans les serpents montrent une accumulation de 30 % de la dose ingérée, soit entre 200 et 600 $\mu\text{g/g}$ poids sec. Il n'y a malheureusement pas eu de mesures dans les consommateurs (corbeaux, crabes, lézards...), mais la mortalité de ces espèces ne semble pas significativement différente entre période de traitement et période précédant l'utilisation du paracétamol comme poison [134], par conséquent, le paracétamol pourrait représenter une menace pour les organismes non ciblés [135].

Tableau 2: Exemples de concentrations (ng / L) de paracétamol détectées dans différents milieux aquatiques.

Pays	Echantillons	C (ng/l)	Ref	Taxon	Espèce	Données d'écotoxicité (mg/l)	Ref
Espagne	• eaux d'effluents de STEP	32-4300	[136]	Bactérie	V. fischerie	2.68	[137]
	• eaux d'effluents hospitaliers	500-29000	[138]	Poisson	O. latipes	267.5	[46]
	• eaux de surface	2-112	[139]	/	/	> 160	[46]
Royaume-Uni	• eaux d'effluents de STEP	< 50	[140]	Celiales	Tetrahymena pyriformis	112	[141]
	• eaux de surface	299	[93]	Poisson	B. rerio (zebra fish)	378	
Serbie	• eaux de rivières (Danube)	78.17	[142]	Bactérie	V.fischerie	650	[141]
France	• eaux de surface	10	[88]	/	/	/	/
	• eaux potables	103 45 210	[143] [143] [144-145]				

Taiwan	<ul style="list-style-type: none"> • eaux d'effluents hospitaliers • eaux d'effluents d'industrie pharmaceutique 	62.25 124	[146]	Crustacé	D. magna	26.6	[46]
Coréen du sud	<ul style="list-style-type: none"> • eaux de surface • eaux de rivière Han • eaux d'effluents de STEP 	5-127 129 4.1-73 < 5-9 < 5-127 1.8-19	[146] [72] [147] [147] [95]	Crustacé Algue	D. magna Scenedesmus subspicatus	50 134	[141]
Canada	<ul style="list-style-type: none"> • eaux potables 	17	[148]	/	/	/	/
Etats-Unis	<ul style="list-style-type: none"> • eaux de surface • eaux souterraines 	380 10 µg 180	[149] [150] [105]	Crustacé	D. magna	30.1	[46]

CHAPITRE II
VALORISATION DES GRIGNONS
D'OLIVE ET DES NOYAUX DE DATTE

II.1. INTRODUCTION

L'Algérie fait partie des pays du pourtour méditerranéen dont le climat est le plus favorable à la culture de l'olivier et du dattier. Elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie qui sont, par ordre d'importance, les plus gros producteurs au monde d'huile d'olive et se place au 4^{ème} rang des pays producteurs de datte après l'Egypte, l'Iran et l'Arabie- Saoudite durant la période (2009-2013) [151].

Les huileries et les industries de production des dattes produisent, mis à part la noble «huile d'olives», les dattes et/ou pâte à datte, des sous-produits tels que les margines (eau de végétation), les grignons d'olives et les noyaux de dattes, respectivement. En Algérie, les quantités de l'huile triturées ont augmenté générant une production annuelle d'une moyenne de 200 à 250 00 tonnes de grignons [152].

II.2. IMPORTANCE DE L'OLIVIER ET DE PALMIER DATTIER POUR L'ALGERIE

II.2.1. Olivier

La culture des oliviers, ainsi que la production et l'utilisation d'huile d'olive ont été des pratiques bien connues et établies dans la région méditerranéenne il y a plus de 7000 années [153]. D'après le Conseil Oléicole International (COI, 2004), on peut compter environ 750 millions d'oliviers plantés par le monde, dont 98% qui sont répartis autour du bassin méditerranéen où plus de 97% d'huile d'olive est produite [154].

L'Algérie un des pays producteurs d'huile d'olive, dispose actuellement d'un patrimoine oléicole évalué à plus de 32 millions d'oliviers [155,156], occupants environs 328.884 hectares [157], et représente près de 37 % de la surface arboricole nationale [156]. Selon le C.O.I [158], l'Algérie a produit environs de 50 000 tonnes et représente 1.7 % de la production mondiale. Les variétés principales rencontrées sont : le Chemlal (50%), l'Azeradg (5%), le Bouchouk et le Limli (2%), sont cultivés en Kabylie. Dans l'Oranie, la Sigoise (20%) est la variété prépondérante. A côté de ces variétés locales, on dénombre aussi des espèces introduites d'Espagne, de France et d'Italie, comme le Cornocobra, le Luque et le Frantoïo [159]. Cette culture constitue dans la plupart des régions arides et semi-arides la composante principale des

systemes de culture qui y sont développés et joue un rôle économique, social et environnemental incontestable [160].

Tableau 3 : Répartition de la production mondiale d'huile d'olive (campagne 2009/2010) (COI, 2009) [158].

Pays	Production (1000 tonnes)	Production (% total Monde)
Espagne	1200	41,6
Italie	540	18,7
Grèce	348	12,1
Portugal	50	17
France	5	0,2
Total Europe	2148,4	74,6
Syrie	150	5,2
Turquie	147	5,1
Tunisie	140	4,9
Maroc	95	3,3
Algérie	50	1,7
Total Monde	2881,5 tonnes	

II.2.2. Palmier dattier

Le palmier dattier joue un rôle économique, social et écologique très important pour les populations des régions arides et semi-arides. Il est directement ou indirectement source de vie, En effet, les palmiers apportent de la nourriture (fruits, sucres, boissons), certains matériaux de construction (stipe, feuilles) et des fibres à utilisation diverses (habillement, objets de décors,...)[161].

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars de dattes [162], les principales variétés cultivées sont : Deglet Nour est la variété commerciale par excellence. Les autres variétés communes sont : Ghars, Degla Beida et Mech Degla qui présentent une importance économique majeure. Selon la 1ère édition du Salon International de la Datte de Biskra « **SIDAB** », en Algérie les régions

phoenicicoles se situent généralement au sud de l'Atlas Saharien et couvrent 16 wilayas, la wilaya de Biskra étant la première région phoenicicole. Le nombre de palmiers a été estimé en 2015 à 15 508 590 d'arbre avec une production près de 790.000 tonnes de dattes [156,163] dont plus de 10% sont des dattes molles destinées surtout à la transformation industrielle en pâte de datte, vinaigre et jus de datte [164]. Les principaux producteurs de dattes dans le monde sont situés dans le Moyen-Orient et l'Afrique du Nord (Figure 3 et 4).



Figure 3 : Les principaux pays producteurs de dattes en quantité moyenne (2009-2013) [151].

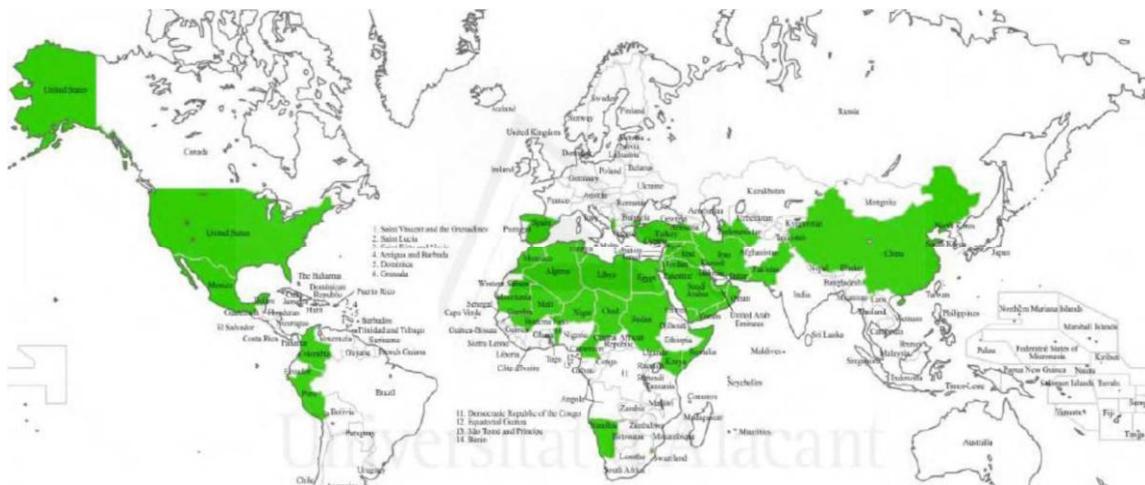


Figure 4: Distribution géographique du palmier dattier dans le monde [165].

II.3 GENERALITES SUR L'OLIVE ET LA DATTE

II.3.1 L'olive

II.3.1.1 Définition

L'olive fruit de l'olivier, est une drupe plus ou moins ellipsoïdale de taille variable (Figure 5). Sa composition dépend de sa variété, du sol et du climat. Le contenu de l'olive est composé du noyau (17,3%-23%*m*), d'amandon (2%-5,5%*m*), d'épicarpe (2%2,5%*m*) et de la pulpe (71,5%-80,5%*m*) [166].

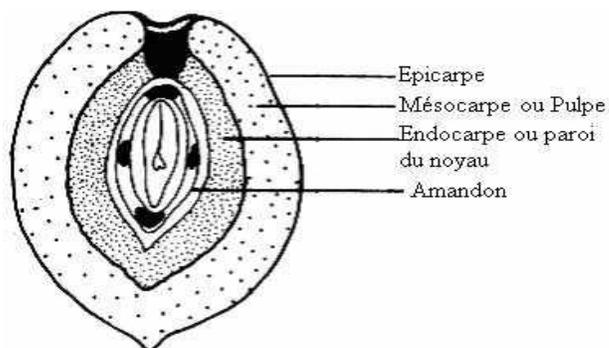


Figure 5 : Composition de l'olive.

II.3.1.2 Propriétés nutritionnelles :

L'olivier présente une très forte teneur en calcium et en vitamine « A ». Par contre, l'huile d'olive est un stimulant hépatique. Elle est conseillée pour les digestions difficiles [167].

II.3.1.3 Composition chimique :

La composition chimique de l'huile d'olive change selon la variété, les conditions climatiques et l'origine géographique. Le tableau 4 donne la composition chimique des différents composants de l'olive.

Tableau 4 : Composition chimique des composants de l'olive [168].

Constitution %	Matière azotée totale	Matière grasse	Cellulose brute	Matière minérale	Extractif non azoté
Partie					
Epicarpe	9.8	3.4	2.4	1.6	82.8
Mésocarpe	9.6	51.8	12.0	2.3	24.2
Endocarpe (noyau et amande)	1.2	0.8	74.0	1.2	22.7

Il est clair que la partie la plus riche en huile est le mésocarpe (ou pulpe) et celle plus riche en cellulose brute, l'endocarpe (ou noyau).

II.3.2 Les sous-produits oléicoles

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile (l'huile d'olive vierge et l'huile de grignon) laisse deux résidus : l'un solide (les grignons) et l'autre liquide (les margines).

a. Grignons d'olive: Il existe plusieurs types de grignons d'olive, parmi eux on distingue :

Les grignons bruts : renferment la coque du noyau, réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyée de l'olive, environ 25% d'eau et encore une certaine quantité d'huile qui favorisent leur altération rapide.

Les grignons épuisés : diffèrent essentiellement par une plus faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'ils ont été déshydratés au cours du processus de l'extraction.

Les grignons épuisés : partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe (mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent être séparées complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation utilisés. [168,25].

b. Les margines : Les margines ont une couleur brune à brune-rougeâtre, d'aspect trouble. Ces effluents ont une forte charge saline (des sels de potassium (17,10 g/l) et des phosphates) et sont acides (pH de 4,5 à 5), riches en matières organiques et en poly phénols peu biodégradables [169].

II.3.2.1 Composition chimique de grignons d'olives

La composition chimique de grignons varie en fonction des variétés d'olives triturées [166]. Le tableau 5 donne une indication sur cette composition.

Tableau 5 : Composition chimique indicative de grignons d'olives.

Matière sèche	Matières minérales	Matières azotées totales	Cellulose brute	Matières grasses
75-80%	3-5%	5-10%	35-50%	8-15%

Plus simplement, on peut considérer que le grignon est composé par une fraction riche en lignine provenant des fragments de noyaux, et l'autre renfermant principalement des glucides [166].

II. 3.3 La datte :

II. 3.3.1 Définition

La datte, fruit du palmier dattier, est une baie, généralement de forme allongée, oblongue ou arrondie. Elle est composée d'un : [170]

- Noyau (huile, amidon résistant, protéines)
- Pulpe (fibres, sucres, pectine)



Figure 6 : Le fruit de datte et le noyau.

II. 3.3.2 Composition biochimique de la datte

La composition chimique montre une richesse de la pulpe de dattes en sucres (81,61 - 88,64%) et en eaux (13,70-27,70) [171,172].

- Les dattes contiennent une grande quantité de vitamines (B6, C), de minéraux (calcium, phosphore, fer, magnésium et potassium), de fibres et de cellulose (noyaux).
- Les dattes constituent l'ingrédient de base du diaphoenix, remède contre le mal de mer.
- Riches en graisse et en protéines, elles sont très calorifiques car leur taux de sucres (glucose, fructose et saccharose) avoisine les 70%.

II. 3.4 Les noyaux de datte

II. 3.4.1 Définition

Le noyau de dattes est une graine de forme allongée de grosseur variable dont le poids oscille autour d'un gramme. Le poids du noyau représente 1/5 du poids total de la datte [173], 10-15% du poids total de fruit [174], Ce rapport est de l'ordre de 8 à 12 % pour les dattes de Deglet Nour [173]. Il est constitué d'un albumen corné, de consistance dure et protégé par une enveloppe cellulosique.

Ces derniers sont faciles à récupérer dans les industries de transformations technologiques ou biologiques des dattes ou à partir des écarts de triage.

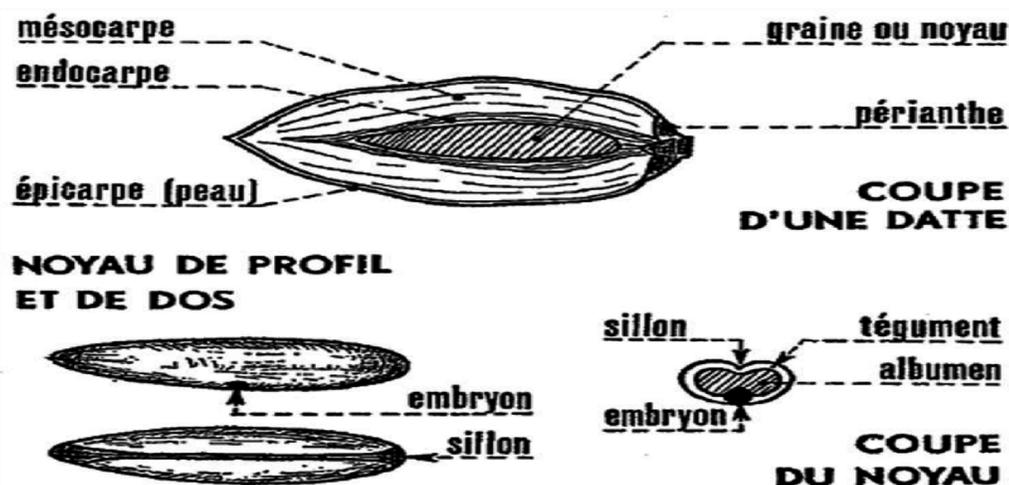


Figure 7 : Datte et noyau du palmier dattier [175].

II. 3.4.1 Composition biochimique du noyau de datte

Les analyses chimiques des noyaux révèlent que le noyau est plutôt riche en fibres (64,5-75%) et en lipides (6,73-13,20%) [151, 176,177]. Selon Besbes et al, l'analyse des éléments minéraux, montre que le potassium est le plus abondant dans le noyau de dattes suivi par le Phosphore, le Magnésium puis le Calcium et enfin le Sodium. Alors que parmi les micro - éléments, le Fer a la teneur la plus élevée [161].

Tableau 6 : Composition des noyaux de dattes [178,179].

Matière sèche	Matières minérales	Protéines brutes	Fibres brutes	Lipides	Glucides
90-95 %	1-2 %	5-7 %	10-20 %	7-10 %	55-65

II.4 VALORISATION DES SOUS PRODUITS OLEICULTURES ET PHOENICICULTURE

Le rejet de ces sous-produits constitue une véritable perte économique puisqu'ils sont riches en éléments nobles pouvant être valorisés.

II.4.1 Grignons d'olives

L'utilisation des grignons d'olive comme combustible a représenté dans la majorité des pays, l'application la plus courante. En réalité le grignon d'olive est un combustible de valeur calorifique moyenne (2950 kcal/kg).

Les grignons d'olive sont utilisés :

- Comme fertilisants dans le domaine agricole [28] et dans l'alimentation du bétail et l'utilisation comme combustible dans les huileries (chauffer l'eau) [180].
- Production d'une panoplie de composés d'arômes d'intérêt dans les domaines agroalimentaire, cosmétique et même pharmaceutique par la fermentation des grignons d'olives en milieu solide par des champignons thermophiles et filamenteux [181].

- Production du méthane qui est utilisé comme une source d'énergie pour le chauffage de l'eau et en production de l'électricité à usage domestique à partir d'une fermentation anaérobie des lisiers de vaches avec des grignons d'olives [182].
- La préparation des grignons d'olive en charbon actif a fait l'objet de plusieurs recherches, l'utilisation de ce charbon dans tous les secteurs de l'industrie pour de nombreux procédés de filtration et d'adsorption des molécules organiques (traitement des eaux usées, décoloration, raffinage des produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques...etc.) et même a été beaucoup étudiée pour l'adsorption des métaux lourds [183,184].
- Aux USA, les grignons d'olive sont utilisés principalement pour le nettoyage de certaines surfaces métalliques par sablage.

II.4.2 Noyaux de dattes

Les noyaux comme sous-produits sont dans la plupart des pays producteurs de dattes jetés ou partiellement incorporés dans :

- L'alimentation animale [186, 187].
- Sont un excellent combustible utilisé par les boulangers, les potiers et dans les briqueteries artisanales [188].
- Les noyaux des dattes renferment des composants extractibles à valeur ajoutée élevée. Ils sont aussi riches en protéines, fibres alimentaires, composés phénoliques, antioxydants et peuvent être utilisés pour l'amélioration de la valeur nutritionnelle des produits incorporés [189,190].
- La valorisation des noyaux des dattes permet d'élaborer plusieurs produits et dérivés entre autres: café, produits cosmétiques (huile et khôl) et aliments pour bétail [191].
- Comme un charbon actif dans le traitement des eaux usées. [36, 192,193,194].

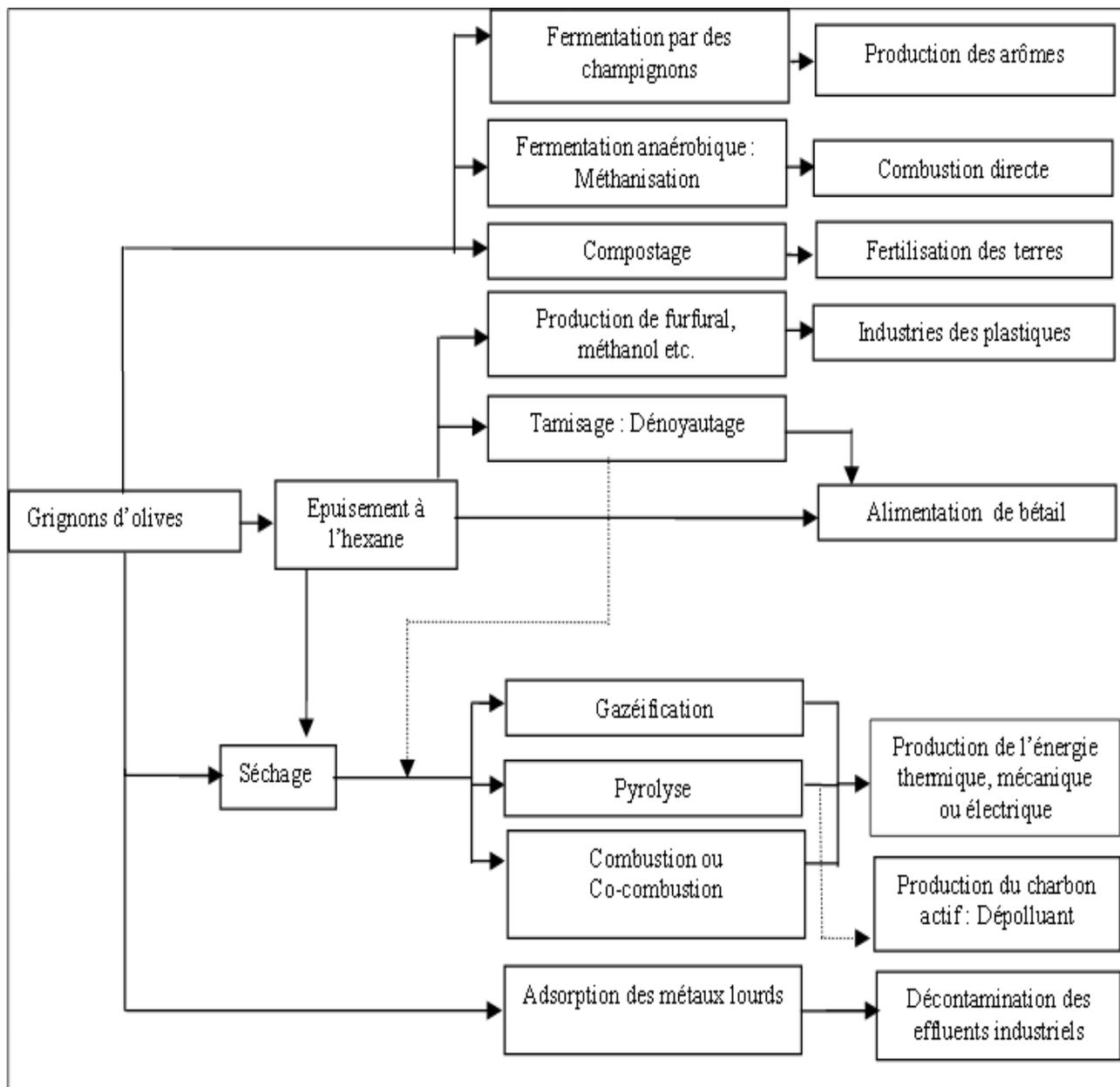


Figure 8 : Différentes filières de valorisation des grignons d'olives [185].

CHAPITRE III
GENERALITES SUR L'ADSORPTION

III.1 INTRODUCTION

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé adsorbé est appelé adsorbat. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La concentration du soluté adsorbé, est donc liée à la concentration résiduelle du soluté. L'adsorption peut être effectuée avec du charbon actif en poudre qui est mélangé, flocculé et décanté avec l'eau à traiter ou avec du charbon en grains disposé dans des colonnes ou avec des lits fluidisés à contre courant.

III. 2 TYPES D'ADSORPTION

Selon la nature des forces impliquées, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

III. 2.1 Adsorption physique (physisorption):

Est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation. Ce type d'adsorption est, en général, facilement réversible, l'adsorption se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième) [195, 196].

III. 2.2 Adsorption chimique (chimisorption) :

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [197]. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/Mol [198]. Il y a formation d'une seule couche (monocouche) et ce type d'adsorption est généralement irréversible.

III. 3 MECANISME D'ADSORPTION

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules de l'adsorbat au travers du film liquide entourant les particules de charbon actif.

- Transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion le long des parois des macropores.
- Diffusion lente du soluté des macropores vers les micropores.
- Fixation sur les sites actifs.
- Les trois premières étapes se déroulent pratiquement vite, contrairement aux deux dernières qui sont beaucoup plus lentes [199].

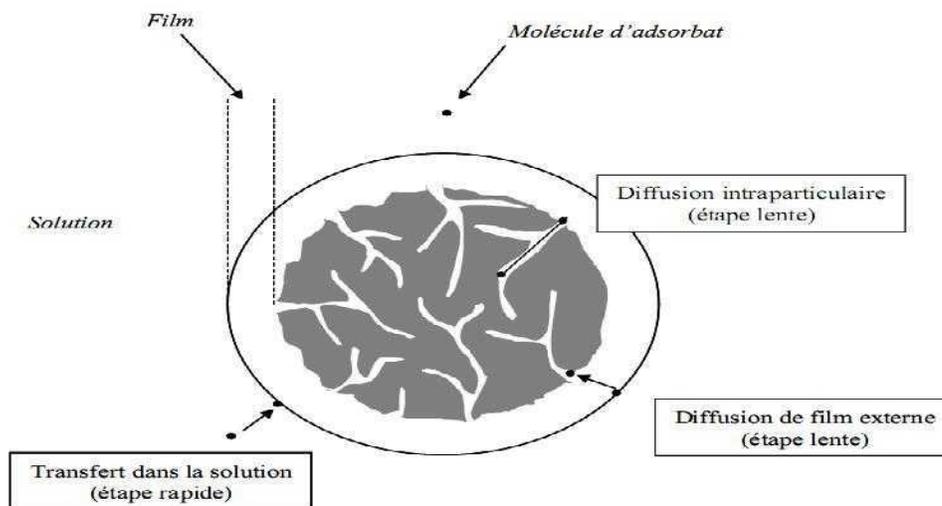


Figure 9 : Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif [200].

III. 4 MODELES D'ADSORPTION

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques et un bon accord entre les deux indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet aussi de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu. Toutefois, plusieurs modèles partiels ont été proposés par différents auteurs pour des conditions statiques ou dynamiques.

III.4.1 Etude de l'adsorption en statique

III.4.1.1 Classification des isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbat. La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les isothermes ont été classées en quatre types par Giles [201] : type-C, type-L, type-H et type-S (**Figure 10**). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

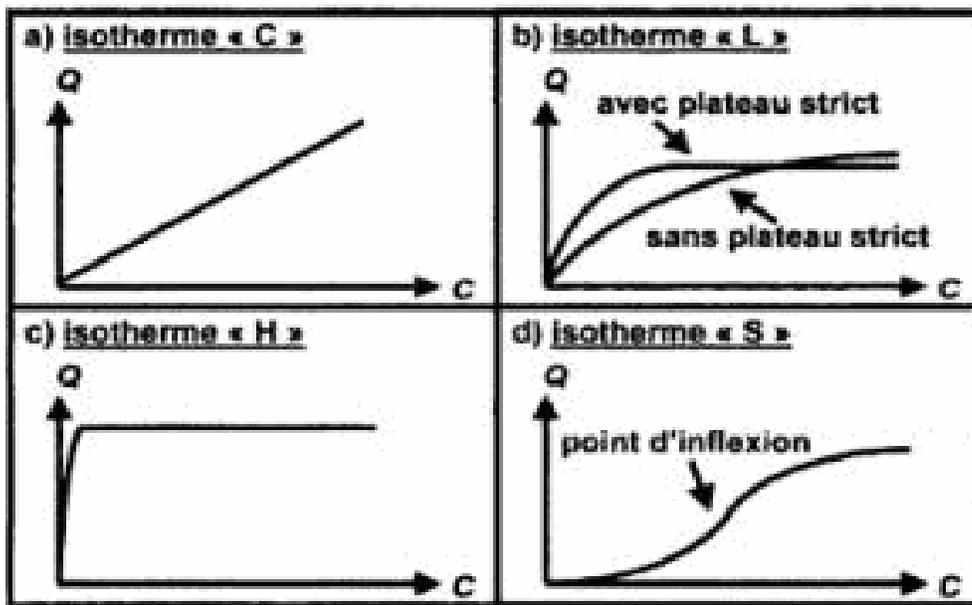


Figure 10 : les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll. [201].

▪ ***Isotherme de type «C»***

L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (**Figure 10a**). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration.

▪ ***Isotherme de type «L»***

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave (**Figure 10b**). Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation).

- ***Isotherme de type «H»***

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbant et adsorbé et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée (**Figure 10c**). Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [202].

- ***Isotherme de type «S»***

La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion (**Figure 10d**). Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires sont un cas typique, ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [203, 204], ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbé-adsorbé est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbé [205].

III.4.1.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un transfert) des molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide, en considérant que la concentration du soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec celle accumulée dans le solide. L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer des isothermes d'adsorption, qui sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'adsorption des adsorbés sur des adsorbants.

En mode statique, l'adsorption liquide ou gazeuse sur des matériaux adsorbants, peut être modélisée par plusieurs modèles, les plus couramment utilisés sont ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et l'équation D-R. Ils permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant (les GO et ND) et l'élément adsorbé (le paracétamol).

▪ **Modèle de Langmuir**

Langmuir [206] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. L'équation de Langmuir est fondée sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme ;
- Une seule molécule peut s'adsorber par un site ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir s'écrit [207] :

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{Eq. 1})$$

où q_{eq} est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g) ; q_{max} , la capacité maximale d'adsorption (mg/g) ; K_L , la constante de Langmuir (L.mg⁻¹) et C_{eq} , la concentration du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (\text{Eq. 2})$$

Les valeurs de K_L et q_{max} peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite de $(\frac{1}{q_e}) = f(\frac{1}{C_e})$.

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L , qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable" [208, 209]. Le facteur de séparation, R est défini par l'équation suivante [210]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

C_0 est la concentration initiale maximale en corps dissous «paracétamol» (mg/L) et K_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg). L'isotherme est défavorable lorsque R_L

> 1, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible $R_L = 0$.

▪ **Modèle de Freundlich**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich [211, 212], repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents,
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules,
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique (Eq.4) de Freundlich est aisément linéarisable (Eq. 5) [213,214]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 5})$$

K_F (L/g) et n (sans dimension) étant deux constantes ($n < 1$).

Le graphe décrivant $(\log q_e) = f(\log C_e)$ donne une droite de pente $1/n$, dont l'ordonnée à l'origine est $\log K_F$. Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. Le paramètre n dans l'équation (Eq.4) de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple charbon/polluant : Pour $n > 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible [215].

▪ **Modèle de Temkin**

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich) et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [216-218]. Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante [216, 219] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A C_e) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{Eq. 7})$$

Où

$B = (RT/b)$, q_e (mg/g) et C_e (mg/l), sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre, T (K) est la température absolue et R la constante des gaz parfaits : 8.314 (J/mol K).

La constante B est liée à la chaleur d'adsorption [220, 221]. Plusieurs auteurs [222], proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e en fonction de $\ln C_e$.

▪ **Modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R)**

Dubinin et Radushkevich (D-R) ont développé une équation empirique applicable au remplissage des volumes microporeux du charbon [223,224]. En dérivant cette équation pour l'adsorption en phase liquide, la quantité adsorbée correspondant à la concentration en adsorbant est supposée obéir à une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi ε [225,226]. L'isotherme de D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel constant d'adsorption [227]. L'équation de D-R. est :

$$q_e = q_{DR} \exp(-B \varepsilon^2) \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Eq. 9})$$

Où q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_{DR} est la quantité maximale d'adsorbant (la capacité théorique de saturation) qui peut être adsorbé dans des micropores du charbon, B est une constante liée à l'énergie d'adsorption, C_e , est la concentration d'équilibre en (mg/L) et ε est le potentiel de Polanyi.

Par conséquent, l'équation de D-R peut être utilisée pour estimer non seulement la capacité maximale d'adsorption, mais également une valeur moyenne unique d'énergie libre au système d'adsorbant. L'équation (Eq. 8) peut être linéarisée et exprimée comme suite :

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - B \varepsilon^2 \quad (\text{Eq. 10})$$

Un graphe linéaire de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 donne les valeurs de q_{DR} et B à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

III.4.1.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Trois étapes limitantes sont généralement considérées dans la littérature:

- Le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant (diffusion externe)
- La diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs (diffusion interne)
- La réaction d'adsorption elle-même.

Les données expérimentales peuvent être modélisées par des équations mathématiques. De nombreux modèles cinétiques sont reportés dans la littérature, les trois plus fréquents sont les modèles du pseudo-premier et du second ordre, le modèle cinétique de sorption de Weber et Morris, etc [228].

▪ **Le modèle de Lagergren (modèle pseudo- cinétique d'ordre 1)**

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [229, 230]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 11})$$

q_t , q_e : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

En appliquant les conditions limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, puis en intégrant l'équation (Eq. 11), nous obtenons :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq. 12})$$

La constante de vitesse k_1 , et la quantité d'équilibre d'adsorption, q_{th} , peuvent être obtenues, respectivement, à partir de la pente et de l'interception entre $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t).

▪ **Le modèle de Ho et Mckay (modèle pseudo-cinétique d'ordre 2)**

De nombreux auteurs ont également utilisé ce dernier modèle pour déterminer la cinétique de sorption de paracétamol en utilisant différents adsorbants [231-233]. Ce modèle [234,235] est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 13})$$

q_t , q_e : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t et k_2 est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre (g/.mg.min)

En séparant les variables et en intégrant l'équation aux conditions limite, $t=0$, $q_t = 0$ et $t=t$, $q_t=q_t$; on obtient l'expression suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 14})$$

On peut déterminer les valeurs de k_2 , q_e , en traçant la courbe de t/q en fonction de t .

▪ **Le modèle de Weber et Morris (modèle de diffusion interparticulaire)**

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [236]. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 15})$$

Où :

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2}) ;

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite ;

t : temps (min).

La constante k est déduit de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Le coefficient de diffusion intra-particule D (cm² min⁻¹) est déduit de la formule suivante [237]:

$$D = \frac{\pi}{8640} \left(\frac{dp.K_i}{q_e} \right)^2 \quad (\text{Eq. 16})$$

K_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg/g min}^{1/2}$) ;

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

dp : diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

III.4.1.4 Thermodynamique d'adsorption et modélisation

D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre, est la mesure essentielle de spontanéité [238] qui en résulte peut s'écrire selon l'équation [239,240] :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (\text{Eq. 17})$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation thermodynamique (Eq. 17) associé à la relation de Vant'Hoff [241] :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K \quad (\text{Eq. 18})$$

Qui nous a permet d'aboutir à l'équation [242] :

$$\ln K = \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} \quad (\text{Eq. 19})$$

Où R (8.314 J / mol K) est la constante de gaz parfaits, T (K) est la température absolue, et K (L / g) est la constante d'équilibre thermodynamique standard. Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont obtenus à partir de la courbe de Van't Hoff : $\ln(K)$ en fonction ($1/T$), estimées à partir des pentes et des intersections [243]. La gamme de la variation de l'énergie libre d'une physisorption est de -20 à 0 kJ / mol alors que celle d'une chimisorption est comprise entre (-80) et $(-398) \text{ kJ/mol}$ [244].

III.4. 2 Etude de l'adsorption dynamique

Les essais d'adsorption en batch donnent des informations fondamentales liées à la performance d'adsorption de soluté sur un adsorbant donné, cependant, dans la plupart des unités de traitement des eaux usées industrielles, un mode de fonctionnement continu est préféré, de nombreux auteurs ont étudiés l'adsorption en conditions dynamiques. Pour cela l'adsorbat percole en continu à travers un lit de charbon actif, contenu soit dans un filtre industriel soit dans des mini-colonnes de laboratoire. En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend de nombreux paramètres, telles que : la vitesse de percolation, les cinétiques de diffusion, adsorption-désorption, entre autres.

La performance du lit de la colonne est habituellement décrite à travers le concept d'une courbe de percée (**Figure 11**) [192], qui est obtenue en traçant la concentration mesurée divisée par la concentration d'entrée (C / C_0) en fonction de temps (t).

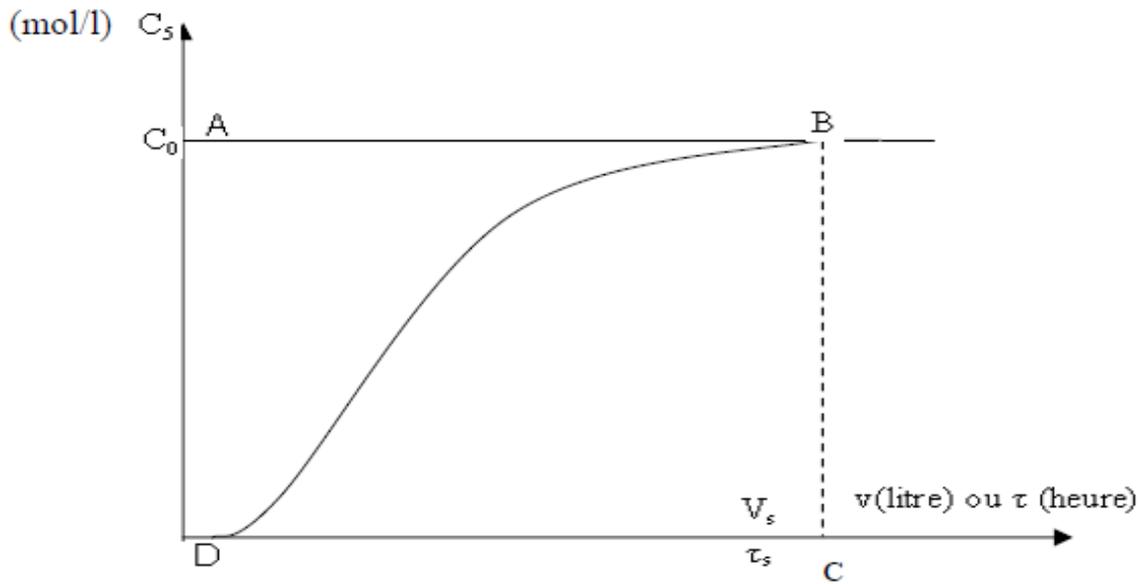


Figure 11 : Courbe de saturation ou de percée.

Le temps de percée et de saturation, rendement d'adsorption (%), et la quantité d'adsorbat retenue sur le charbon sont des paramètres pertinents qui peuvent être obtenus à partir de la courbe de percée comme suit:

- Temps de percée (t_p , min) est représenté comme le moment où la ration de concentration finale de l'effluent sur la concentration initiale de l'effluent atteint 0,001 ($C_f / C_i = 0,001$).
- Temps de saturation (t_s , min) est pris en compte lorsque la concentration d'effluent reste proche de la concentration influente pendant une longue période, lorsque la ration de concentration finale de l'effluent sur la concentration initiale atteint 1 ($C_f / C_i = 1$).
- La capacité d'absorption (q_{ads} , mg / g) est obtenue en divisant la quantité d'adsorbat adsorbée (m_{ads}) par la masse de l'adsorbant (m) par la relation suivante [245-247]:

$$q_{ads} = \frac{m_{ads}}{m} \quad (\text{Eq. 20})$$

Où la quantité totale de l'adsorbat adsorbée dans la colonne (m , mg) est calculée à partir de la surface au-dessus de la courbe de percée multipliée par le débit (D_p , L/ min).

$$m_{ads} = D_p \cdot \int_0^{t_p} (C_0 - C) \cdot dt \quad (\text{Eq. 21})$$

Où

D_p : Débit de percolation (l/h).

C_0 : Concentration du soluté en amont du lit de charbon (mg/l).

▪ **Modèle De Thomas**

Divers modèles mathématiques simples ont été développés pour décrire les courbes de percée ou cinétiques d'adsorption à travers une colonne à lit fixe en faisant varier les différents paramètres opératoires à savoir: la hauteur de lit, le débit d'alimentation, la concentration initiale et le pH de la solution à traiter. L'un des modèles les plus utilisés dans la littérature pour les conditions de flux continu est le modèle de Thomas, qui est un modèle simple et largement utilisé par plusieurs chercheurs [248,249] pour l'adsorption des composés organiques, inorganiques [250]. Le modèle de Thomas, qui suppose une cinétique de sorption-désorption de

Langmuir sans aucune dispersion axiale, est dérivé de l'hypothèse que la force motrice d'adsorption obéit à la cinétique de réaction réversible de second ordre [251].

Le modèle de Thomas suppose également un facteur de séparation constant mais il est applicable aux isothermes favorables ou défavorables [252]. Le modèle Thomas a la forme suivante [253] :

$$\left(\frac{C_0}{C}\right) = 1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{D} (q_0 \cdot M - C_0 \cdot V_{eff})\right) \quad (\text{Eq. 22})$$

(Eq. 22) peut être exprimé sous forme linéaire :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot M}{D} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t \quad (\text{Eq. 23})$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg/l).

C : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne (mg/l)

M : Masse de l'adsorbant (g).

K_{Th} : Constant de Thomas (l/mg. h).

q_0 : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg/g).

D : Débit d'alimentation en solution de la colonne (l/h)

t : Temps de percée relative à la concentration C en sortie de la colonne (h).

En traçant la courbe $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ en fonction du temps (t), nous déduisons les paramètres du modèle de Thomas à savoir les constantes K_{th} et q_0 .

III.4. 3 Désorption

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat. La saturation de la surface d'un charbon actif par adsorption d'un soluté limite sa durée d'utilisation. Il est possible alors : soit de le remplacer ou le traiter par l'un des procédés de désorption ou de régénération : régénération chimique [254], le procédé électrochimique [255,256], le traitement thermique [257,258], biologique [259] et la régénération micro-ondes

[260-263] , pour lui redonner tout ou partie de sa capacité d'adsorption. La régénération constitue une partie importante des coûts d'exploitation des procédés d'épuration par charbon actif et pour but de la réutilisation dans plusieurs cycles d'adsorption-désorption.

Le tableau 6 est une synthèse bibliographique de différentes études qui ont été réalisés dans le domaine d'adsorption de paracétamol sur des matériaux d'origine naturels.

Tableau 7 : Utilisation des différents adsorbants naturels comme un charbon actif pour l'adsorption de paracétamol.

Adsorbant	conditions Experimentales	Capacité d'adsorption q_e	Modèles	Refs
<p>Coal –B: obtenu a partir d'une activation chimique.</p> <p>Box : obtenu par une activation chimique avec persulfate d'ammonium.</p>	<p>T= 30 °C</p> <p>$C_0= 120 \text{ mg dm}^3$</p> <p>Dose de CA: 10mg/15cm³.</p>	<p>171 mg /g</p> <p>87 mg /g</p>	<p>diffusion</p> <p>Intraparticle</p>	[264]
<ul style="list-style-type: none"> • grape stalk (tige de raisin), • cork bark (écorce de liège) • yohimbe bark (écorce de yohimbe) <p>Sont des déchets végétaux avant d'être écrasés et tamisés à une taille de particule de 0,63-0,75 mm. les adsorbants ont été utilisés sans aucun prétraitement physique ou chimique.</p>	<p>$[C_0]= 20 \text{ mg /l}$</p> <p>T= 22 ± 2 °C</p> <p>V= 15ml</p> <p>Dose de CA= 100 mg</p> <p>pH= 6</p> <p>temps de contact= 2h</p>	<p>2 mg /g</p> <p>0.77 mg/ g</p> <p>0.99 mg /g</p>	Langmuir	[265]
<ul style="list-style-type: none"> • sugar cane bagasse SCB (Bagasse de canne à sucre) • vegetable sponge VS (éponge végétale) <p>Les déchets végétaux ont été lavés avec de</p>	<p>pH= 7.0</p> <p>$C_0= 5 \mu\text{M}$</p> <p>Dose de CA : 3 g</p> <p>Debit = 30 ml/ min</p>	<p>120,5 $\mu\text{g /g}$</p> <p>37,5 $\mu\text{g /g}$</p>	Langmuir	[266]

<p>l'eau (pH 7,0) et ensuite séchés dans un four de laboratoire (60 ° C) pendant 15 heures. Après le matériau est passé à un mélangeur industriel avec un tamis pour obtenir des tailles de particules comprises entre 1,19 mm et 4,76 mm pour SCB et VS, respectivement.</p>				
<p>Les déchets de sisal ont été utilisés comme précurseur pour préparer les charbons par activation chimique avec K_2CO_3 à différentes températures de traitement thermique (700 et 800 ° C).</p> <ul style="list-style-type: none"> • S/0.5:1/700 • S/0.5:1/800 	<p>T= 30 °C $C_0 = 120 \text{ mg/dm}^3$ Dose de CA: 10mg/15cm³.</p>	<p>120.5mg/g 124.5mg/g</p>	<p>/</p>	<p>[267]</p>
<p>Carbon replica a obtenu par l'activation physique suivie par une activation chimique avec H_2SO_4.</p>	<p>$C_0 = 20\text{ppm}/500 \text{ ml}$ 200 rpm Dose de CA: 0.920 mg.</p>	<p>2.989 mg/g</p>	<p>/</p>	<p>[268]</p>
<p>Le mésocarpe de noix de coco Dende (Dende Coconut Mesocarp) a été préalablement lavé avec de l'eau chaude (50 ° C), séché dans un incubateur pendant 24 h à 60 ° C, broyé et tamisé avec un diamètre moyen de 0,180 mm. Aucun traitement chimique ou physique préalable n'a été fait.</p>	<p>T= 25 °C and 200 rpm $C_0 = 20 \text{ cm}^3$ Dose de CA: 10mg.</p>	<p>64.65 mg/g</p>	<p>Langmuir</p>	<p>[269]</p>
<p>Charbon préparé à partir de grignon d'olive qui est activé chimiquement avec H_3PO_4, ration de 3/1 (H_3PO_4/GO) suivie d'une activation thermique à 500°C sous N_2 /2h.</p>	<p>200 rpm $C_0 = 7\text{mg/L}$ Dose de CA: 10mg . T= 15, 25 et 35 °C</p>	<p>59.83 mg/g 57.85 mg/g 53.16 mg/g</p>	<p>Langmuir</p>	<p>[270]</p>

Le carbone est un matériau de type charbon actif (SBC) obtenu à partir des boues provenant d'une Station d'épuration urbaine.	T= 25 °C C ₀ = 40 mg dm ³ Dose of AC: 50mg/ 250 ml.	53.75 mg/g	Langmuir	[271]
Des cendres volantes produites à partir de déchets de gazéification de pin ont été utilisées comme précurseur pour préparer des charbons par activation chimique avec K ₂ CO ₃ suivie d'une activation physique sous N ₂ à 800 et 900 ° C. Pi-fa/1:1/800 Pi-fa/1:3/800 Pi-fa/1:1/900 Pi-fa/1:3/900	C ₀ = 120 mg /L 6 mg / 20 MI solution). T= 30°C	180 mg/g 212 mg/g 222 mg/g 208 mg/g	pseudo- second order Langmuir	[272]
Posidonia oceanica : est lavé à l'eau du robinet, puis séché au soleil. Le matériau obtenu est broyé en petits morceaux, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau filtrée soit claire. Enfin, il est séché dans un four à 50 C pendant 24 heures.	T=25C C ₀ : de 0 à 100 mg/L Dose de CA : 0.1 mg / 25 ml solution). p H (5. 7), après l'équilibre, l'adsorbant est centrifugé à 20 00 tr / min à 10 min.	1.638 mg/g	Langmuir	[273]
Carbone activé dérivé de la lingo cellulose activé par l'acide phosphorique	pH 2–11 C ₀ = 0.04–0.4 mmol /mol	59.9 mg/g	Freundlich Pseudo second	[274]
Graphène nanoplatelets carbone	pH 2–12 T = 296–323K, C ₀ : 20 mg/L, Dose de CA: 200 mg/200 ml	18.06 mg/g	Pseudo second	[275]

<p>Déchets de noyau de pêche et de liège obtenus par activation chimique</p> <p>Déchet de PET obtenu par activation physique à 925 ° C sous CO₂</p>	<p>C₀ : 20–180 mg dm solution volumes (15, 30 cm⁻³),</p> <p>Dose of AC: (5–10 mg)</p>	<p>204 mg/g</p> <p>200 mg/g</p> <p>113 mg/g</p>	<p>Langmuir</p> <p>Pseudo second</p>	<p>[276]</p>
<p>Les cosses de riz (Oryza glaberrima) ont été récoltées dans la région de Charehwa Nord Mashonaland, à Mutoko, Est de Zimbabwe.</p> <p>Les enveloppes de riz ont été lavées avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés, puis séchées à 110 ° C pendant 8 heures. Ceci a été suivi par un broyage et un tamisage à une taille de particule de 1-2 mm.</p>	<p>C₀ : 100 mg/L</p> <p>Volumes de la solution (15, 30 cm³),</p> <p>Dose de CA : (0.5 g / 50 cm³)</p>	<p>169.49 mg/g</p>	<p>Langmuir</p> <p>Pseudo second</p>	<p>[277]</p>
<p>Les feuilles de thé usées ont été nettoyées à l'eau chaude et séchées au soleil pendant 24 h. Le matériau a ensuite carbonisé à 700°C dans un four à moufle pendant 1 heure. Après, le charbon préparé (C700N) a été activé dans un four à micro-ondes pendant 5 minutes. Le charbon actif développé par cette méthode a été désigné comme AC700NMW5.</p>	<p>Dose de CA : 0,1 g /100 ml de solution</p> <p>les échantillons ont été recueillis à des intervalles de temps préfixés.</p> <p>Les échantillons ont ensuite été centrifugés pendant 5 min.</p>	<p>99.42 mg/g</p>	<p>Langmuir</p> <p>Pseudo second</p>	<p>[278]</p>
<p>Charbon préparé à partir des déchets des os de poulet, collecté à la cafétéria.</p> <p>Les os ont été lavés avec de l'eau bouillis pendant une heure, après séchés dans un four à 70 ° C pendant 24 h. ensuite été carbonisé dans un four pendant une heure à 500 ° C. Le charbon est activé chimiquement avec H₃PO₄, ration de 2/1 (H₃PO₄/ os de poulet) jusqu'à ce que le mélange forme une pâte. La pâte a été transférée dans un creuset et</p>	<p>Dose de CA: 0.1 g</p> <p>C₀= 1,000 mg/L</p> <p>pH = 2</p> <p>T= 25 °C.</p>	<p>93 %</p>	<p>Freundlich</p> <p>Pseudo second</p>	<p>[279]</p>

carbonisée dans le four à 500 ° C pendant 2 h.				
--	--	--	--	--

PARTIE II
ÉTUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I
MATERIELS ET METHODES

I. 1 INTRODUCTION

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé comme matière première de base, les grignons d'olive (GO) et les noyaux de dattes (ND). Pour développer la porosité du produit naturel, qui doit être en grande partie accessible à l'agent activant, la matière première subite a un traitement thermique aux différentes températures.

Avant d'intégrer les charbons préparés dans le procédé d'adsorption, il est nécessaire de connaître leurs propriétés texturales, ainsi que leurs performances en tant qu'adsorbant. L'objectif de cette partie est de décrire la méthode de préparation des échantillons, de les caractériser puis de les tester dans un procédé d'adsorption du paracétamol. Ce composé a été choisi comme composé modèle du fait de sa consommation significative, leur présence dans certains rejets aqueux industriels et de sa solubilité dans l'eau (1 g/L) facilitant les analyses. Dans une première partie, les résultats des propriétés chimiques (surface spécifique et le volume poreux, spectroscopie IRTF et le Micro fluorescence à rayons X) et texturales (microscopie électronique à balayage couplé avec EDS,) sont discutés. Dans une seconde partie, des différents paramètres sur le processus d'adsorption sont étudiés. En outre, l'étude cinétique et des isothermes d'adsorption ainsi que la thermodynamique du paracétamol est présentée. Enfin, Différents modèles permettant de représenter et de comprendre ces phénomènes sont utilisés.

I.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS (GO et ND)

1.1. Charbon actif végétal commercial (CAC)

Un charbon actif commercial en poudre (CAC) utilisé en traitement des eaux a été étudié afin de comparer ses propriétés d'adsorption aux charbons préparés (GO et ND). Le CAC (dimension des particules de ≤ 45 , origine : PULSORB PWX HAV) est produit à partir du bois par activation à la vapeur. Ce charbon poudre a été également broyé et tamisé pour obtenir des particules de diamètre de 30 μm .

1.2. Précurseur utilisé et échantillonnage

Dans le but d'une valorisation de sous-produits locaux, nous avons utilisé comme précurseur les grignons d'olive qui ont été prélevés au niveau de la région d'Ait Laàziz, wilaya de

BOUIRA (Nord d'Algérie) et les noyaux de dattes proviennent de la région d'Adrar (Sud Est d'Algérie) durant la période oléicole 2012-2013. Les échantillons prélevés ont été conditionné dans des sacs en plastique. Les grignons d'olive et les noyaux de dattes formés de grains broyés au cours du procédé de production de l'huile d'olive et la pate de datte , respectivement , sont lavés plusieurs fois avec de l'eau chaude après de l'eau distillée, puis imprégnées dans l'hexane pour l'extraction de tout type d'huile et d'impuretés (Aldrich, 99%) pendant 24 heures puis lavés avec l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le pH du filtrat sera compris entre 6,5 et 7. Ensuite, ces échantillons sont mis à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures puis sont broyés par un broyeur électrique (Kika Werke M20) afin d'avoir des produits homogènes. .

1.2. Traitement thermique des échantillons :

Une fois séché, chacun des deux matériaux subit un tamisage grâce à une pile de tamis de laboratoire de type (RETSCH) et de différentes ouvertures de maille (0,80 µm à 2000 µm) Sont conservées dans des flacons fermés hermétiquement pour les utilisés comme matière première du charbon dans ce travail. Après avoir choisi la fraction inférieure à 250 µm, trois températures de calcination (500 °C, 600 °C et 700 °C) pour une durée d'une heure de temps avec un taux de rampe de température était de 10 °C / min, ont été examinées dans un four à moufle programmable (Stuart mod.SF3/S), afin d'obtenir un charbon traité fortement carboné.



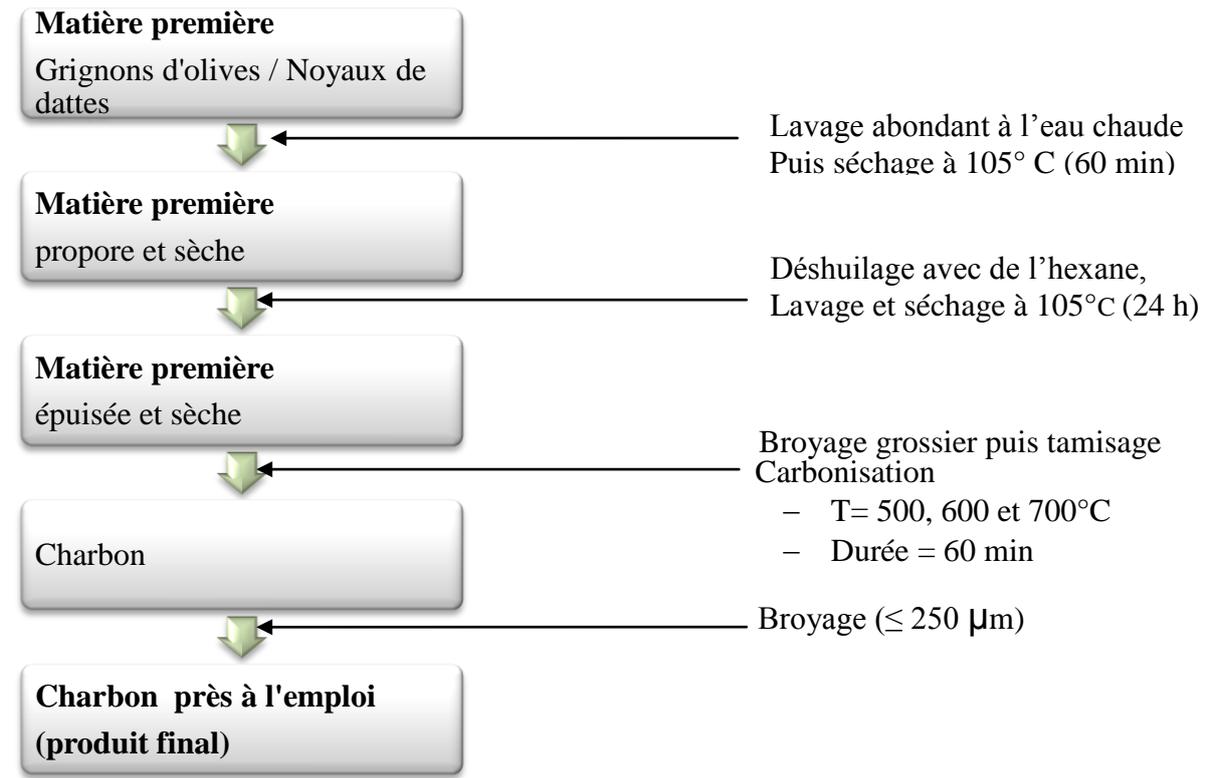


Figure 12 : Flow-Sheet de la préparation des charbons à base de grignons d'olive et de noyaux de dattes.

I.3. DESCRIPTIONS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1. Caractérisation des échantillons :

Les charbons sont des matériaux adsorbants carbonés qui présentent diverses caractéristiques texturales et chimiques. Les caractéristiques des charbons vont dépendre de la matière première utilisée et également de son mode d'élaboration, en particulier des conditions de traitement thermique. Sept charbons (GO500°C, GO600°C, GO700°C, ND500°C, ND600°C, ND700°C, CAC) utilisés dans les procédés d'adsorption du paracétamol en phase liquide. L'objectif de cette partie est de déterminer les propriétés chimiques et texturales grâce à différentes techniques analytiques.

3.1.1. Analyse par des éléments métalliques par la *Micro fluorescence à rayons X*

L'analyse des éléments métalliques (potassium, calcium et sodium ...etc.) par la micro fluorescence à rayons X (μ FRX) est une technique d'analyse élémentaire non-destructive, qualitative et quantitative et destinés à un échantillon (solide, liquide ou gazeux), a été

réalisée à l'INCC (Bouchaoui) grâce à l'utilisation d'un appareil (*Horiba; XGT modèle 5000*), avec une source de rayons X en rhodium. Les analyses ont été effectuées dans les conditions de fonctionnement: tension 30 kV, courant de 0,02 à 1,00 mA avec un incrément minimal de 0,02 mA type $CuK\alpha$ de rayonnement et enfin, la vitesse de balayage égale à $\theta = 1^\circ / s$.

3.1.2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF)

L'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des solides car elle permet une analyse qualitative des principaux groupes fonctionnels. L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier de marque *Thermo*, type *Nicolet 6700* (Département Examen Véhicules, INCC-GN) dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} (64 scans) en utilisant la méthode de pastille de KBr.

3.1.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec un analyseur EDAX

Des photos de la morphologie de surface des charbons préparés (GO et ND) ont été prises par un microscope électronique à balayage, couplé à spectromètre à dispersion d'énergie, *SEM, 600 Quanta / EDS* à 25 kV pour voir la forme des pores.

(Département Examen Véhicules, INCC-GN).

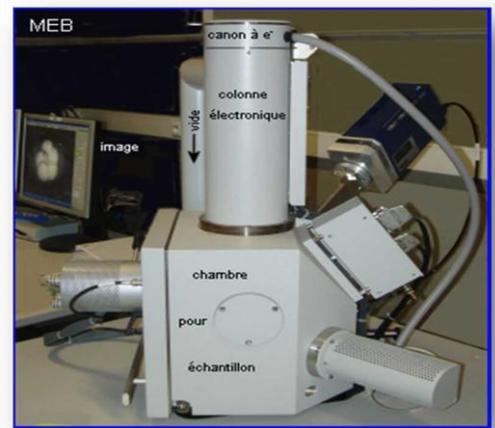


Figure 13 : Microscope Electronique à Balayage

3.1.4. Mesure de la surface spécifique et le volume poreux

La surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) représente la surface accessible par unité de masse, elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

Les isothermes d'adsorption– désorption de N_2 des charbons préparés ont été obtenues au sein du laboratoire de l'école militaire polytechnique (EMP, Bordj Elbahri) sur un sorptomètre automatisé (**Quantachrome NovaWin2**) à la température de l'azote liquide (77 K) et sous pression atmosphérique. Préalablement à l'analyse, les échantillons de charbon ont été dégazés à 350°C pendant 16 h sous vide. L'équation BET (Brunauer-Emmett-Teller) pour

l'adsorption d'un gaz (l'azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer les aires des surfaces spécifiques (S_{BET}) des charbons analysés.

3.2. Quantification du Paracétamol par spectroscopie Ultra Violet (UV) -Visible

Le paracétamol (ou acétaminophène) que nous avons utilisé est constitué du principe actif pur à 99% sous forme de poudre. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, inodore, de saveur amère, soluble dans l'eau. Il nous a été fourni par une unité de fabrication de médicaments BIO-PHARME Sidal, située à Alger.

La solution mère de paracétamol (1000 mg/L) a été préparée et ensuite a été diluée avec de l'eau distillée à un pH = 6 aux concentrations initiales requises. Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : *absorbance* (A) = f (*concentrations en Paracétamol*) à partir des dilutions successives de la solution mère. Après adsorption, les filtrats sont analysés par spectrophotométrie UV-Vis (SHEMADZU, UV 1800 240 V) niveau de *laboratoire de recherche en technologies alimentaire (LRTA)* de l'université de Boumerdes à la longueur d'onde d'adsorption maximale qui est de 243 nm, d'autres auteurs ont déterminé que la longueur d'onde optimale pour analyser le paracétamol est $\lambda = 241$ nm [280] et $\lambda = 243$ nm [279,281].

3.3. Essais d'adsorption du paracétamol en système statique (batch)

Pour les essais d'adsorption et pour des raisons pratiques, Un charbon traité en poudre (≤ 250 μm) a été choisi pour cette étude afin de favoriser la diffusion des molécules au sein des particules de charbon et d'assurer une bonne dispersion de ce dernier dans les solutions. En effet, l'utilisation de charbon en poudre est préconisée par de nombreux auteurs [192, 282].

3.3.1. Cinétique d'adsorption et l'influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

Le suivi de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre qui est un paramètre important pour évaluer les qualités d'un adsorbant. La cinétique et l'équilibre de processus d'adsorption ont été réalisés à différentes concentrations de Paracétamol (20, 40, 60, 80 et 100 μM) en utilisant 10 mg de l'adsorbant et de 25 ml de la solution de paracétamol à 100 μM . La solution a ensuite été agitée à une vitesse constante de 300 tours par minute pendant 5 heures sur des agitateurs électromagnétiques jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à

un pH= 6 à la température ambiante (20 ± 2 ° C). Après agitation, l'adsorbat a été séparé de la solution par filtration en utilisant des filtres seringues en cellulose de 0,45 μm . La concentration résiduelle du soluté a été déterminée par spectrophotométrie UV-vis (SHEMADZU, UV 1800 240 V) à la longueur d'onde $\lambda = 243$ nm, La quantité de paracétamol adsorbée par les GO et ND traités thermiquement exprimée en milligramme de soluté par gramme de solide adsorbant (q_t , en mg/g) est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. 24})$$

Où :

q_e : La quantité de paracétamol adsorbée par unité de masse d'adsorbant (en mg/g)

C_0 : La concentration initiale (mg/l) ;

C_e : La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l) ;

V : Le volume de l'adsorbat (l) ;

m : La masse de l'adsorbant (g) ;

Tous les tests ont été effectués en triples pour la reproductibilité des résultats. La moyenne de ces trois mesures ont été prises pour représenter chaque évaluation.

3.3.2. Influence du pH de la solution

L'effet du pH sur l'élimination du paracétamol a été étudié sur une plage de pH de 2 à 11. Le pH a été ajusté par addition de solution de Na OH (0.1 M) ou de H Cl (0.1 M) (Aldrich, 99%).

2.3.4. Influence de la température

L'effet de la température et de la thermodynamique du processus d'adsorption de paracétamol, cependant, ont été évaluées en utilisant des solutions de paracétamol avec une concentration initiale de 100 μM (15,12 mg/l). Les températures des systèmes est de 20, 30 et 40°C ont été maintenues à l'aide d'un bain à ultra-thermostatique pour un maximum de 3 heures.

3.3.5. Influence de la concentration initiale de Paracétamol

L'effet des concentrations initiales en paracétamol a été étudié par la même procédure que précédemment, en prenant en considération une gamme de concentrations initiales : 20 μM ,

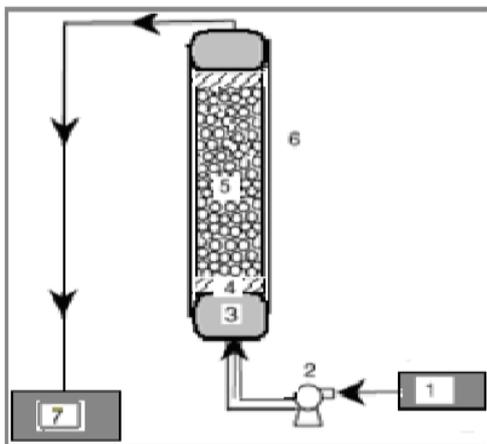
40 μM , 60 μM , 80 μM , 100 μM et 120 μM , en fixant le temps de contact à 180 min. Le pH initial est maintenu fixe à 6.

3.4. Essais de désorption

Pour que nos matériaux soient performants, il est souhaitable de régénérer les charbons (GO700°C et ND700°C) en désorbant le paracétamol par l'utilisation de deux réactifs, La désorption a été faite par un ajout de volumes de 25 ml de Na OH (0,1 M) et de l'acide nitrique HNO₃ (0.1N) à 10 mg d'adsorbant saturé. Le mélange ensuite a été agité pendant cinq (05) heures, puis les adsorbants ont été recueillis par filtration, pour déterminer la concentration du paracétamol désorbé, l'adsorbat est analysé par le moyen de spectrophotométrie UV-Vis au niveau de Laboratoire LRTA, Boumerdes.

3.5. Essais d'adsorption du paracétamol en système dynamique (colonne)

Des expériences d'adsorption en continu ont été menées dans une colonne de verre simple avec un diamètre intérieur = 2 cm et de longueur (L) = 20 cm, remplie d'une quantité connue de grignons d'olive (GO700°C) et de noyau de datte (ND700°C). Une solution de paracétamol de concentration connue a été pompée vers le haut à travers la colonne à l'aide d'une pompe péristaltique avec différentes hauteurs de lit et débits. La concentration de paracétamol à la sortie de la colonne a été recueillie à des intervalles de temps prédéfinis et analysés pour la concentration résiduelle en paracétamol, a été déterminée par spectrophotomètre UV (Toutes les essais sur la colonne ont été effectués à une température constante de 20 °C).



Le dispositif expérimental comprend :

- 1- Un réservoir d'alimentation et de stockage de la solution à traiter.
- 2- Une pompe de circulation de la solution à traiter dans la colonne.
- 3- Support.
- 4- Des tamis pour éviter le déplacement des grains d'adsorbant.
- 5- Lit de l'adsorbant.
- 6- Colonne en verre.
- 7- Un réservoir de récupération.

CHAPITRE II
RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.1. CARACTERISATIONS DES CHARBONS PREPARES (GO ET ND)

II.1.1. Analyse des éléments métalliques par la Micro fluorescence à rayons X

Au regard des résultats mentionnés dans le tableau 8 et dans les figures 16 et 17 , l'essentiel de la matière traitée c'est du calcium (60.02 à 87.48 % pour les GO et de 37.10 à 20.36 % pour les ND) et de potassium (32.36 à 7.13 % pour les GO et de 38.42 à 60.16 % pour les ND) , peu de soufre (de 7.62 à 1.7 pour les GO et de 7.13 à 2.42 % pour les ND), de silicium (de 4.28 à 5.39 % pour les GO et de 12.08 à 1.82 % pour les ND) et de Fer pour les ND (de 5.26 à 1.02 %).

Tableau 8 : Analyse chimique des adsorbants par micro fluorescence X

% masse	Grignons d'olive				Noyaux de dattes				CAC
	Naturel	500°C	600°C	700°C	Naturel	500°C	600°C	700°C	
Si	/	4.28	6.10	5.39	12.08	1.26	2.64	1.82	/
P	/	/	4.94	/	/	16.29	14.22	15.24	/
S	7.62	1.70	/	/	7.13	4.24	2.93	2.42	23.70
K	32.36	5.38	8.39	7.13	38.42	56.26	58.77	60.16	17.63
Ca	60.02	88.65	80.56	87.48	37.10	20.83	20.41	20.36	51.53
Mg	/	/	/	/	/	/	/	/	3.72
Fe	/	/	/	/	5.26	1.13	1.02	/	3.37

A travers ces résultats, nous pouvons noter que :

– Quand la température de traitement thermique augmente de 500°C à 700°C, la teneur en calcium augmente de 88.65 % (GO500°C) à 80.56 % (GO600°C) et à 87.48 % (GO700°C), et la teneur en potassium augmente légèrement de 5.38 % (GO 500°C) à 8.39 % (GO600°C) et à 7.13 % (GO700°C), au contraire aux noyaux de dattes, la teneur en calcium diminue de 20.83 % (ND500°C) à 20.41 % (ND600°C) et à 20.36 % (ND700°C), et la teneur en potassium augmente de 56.26 % (ND500°C) à 58.77% (ND600°C) et à 60.16 % (ND700°C) . La teneur en soufre et de fer diminue légèrement quand la température de traitement thermique augmente avec une légère apparition du silicium pour les GO et de phosphore pour les ND.

– Ces résultats expliquent que les grignons d'olive sont les plus riches en calcium d'après notre étude, des résultats similaires trouvés par [283,25], en outre, les noyaux de dattes présentent une teneur plus grande en potassium qui indique que la surface des charbons est de nature de potasse. Le Ca, K et Si sont les principaux produits minéraux présents dans la structure du carbone, tandis que le P, S et Fe sont présents à des concentrations faibles [283], mêmes résultats de noyaux de date étaient trouvés par [284].

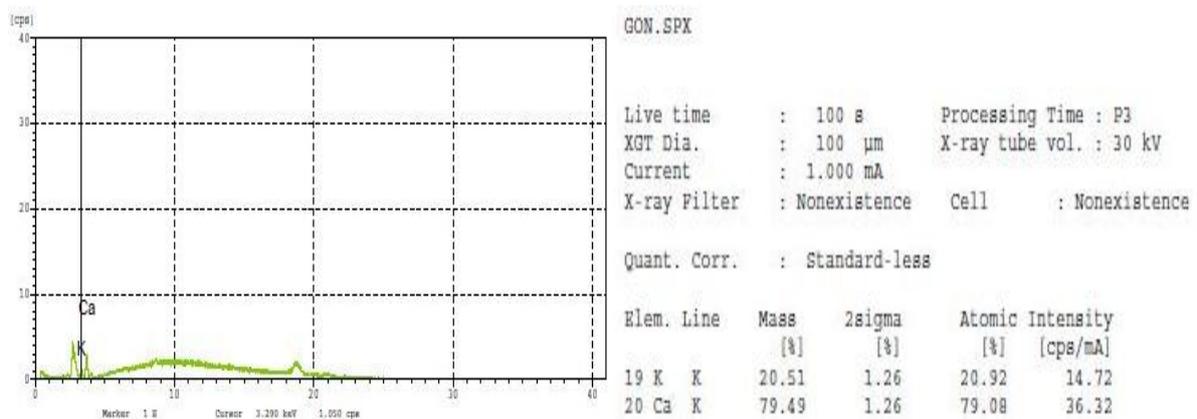


Figure 14 : Spectres d'analyse chimique par micro Fluorescence X de grignon d'olive naturel.

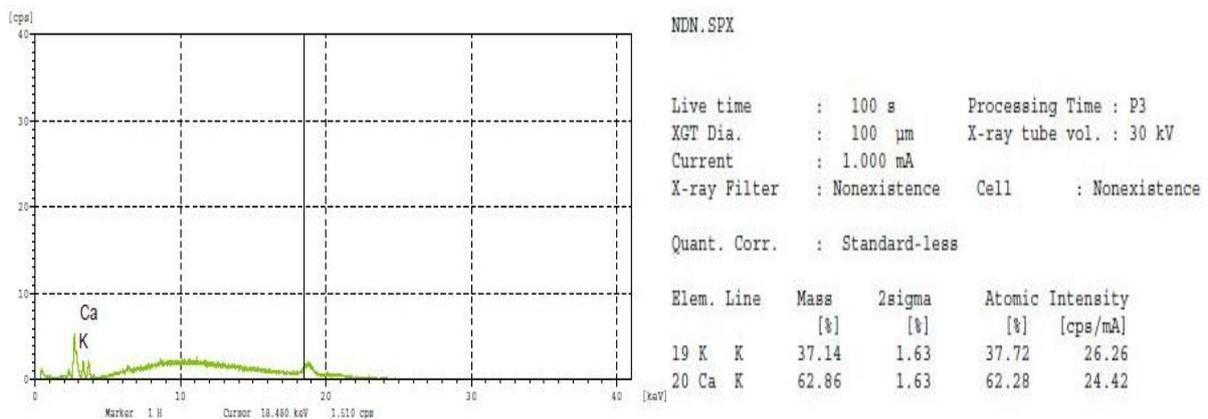


Figure 15 : Spectres d'analyse chimique par micro Fluorescence X de noyau de dattes naturel.

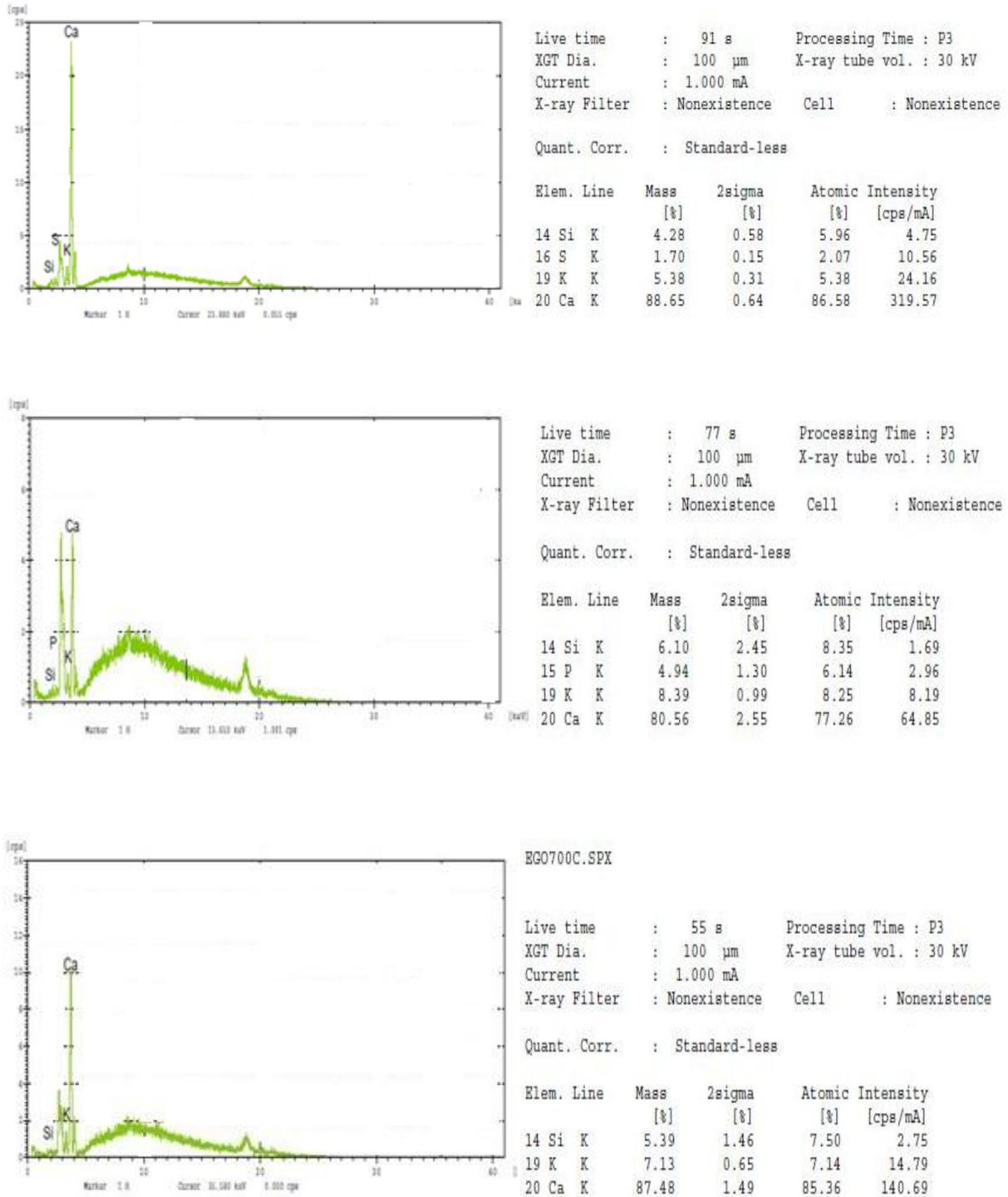


Figure 16 : Spectres d'analyse chimique par micro Fluorescence X de grignon d'olive traité à 500°C, 600°C et 700°C respectivement.

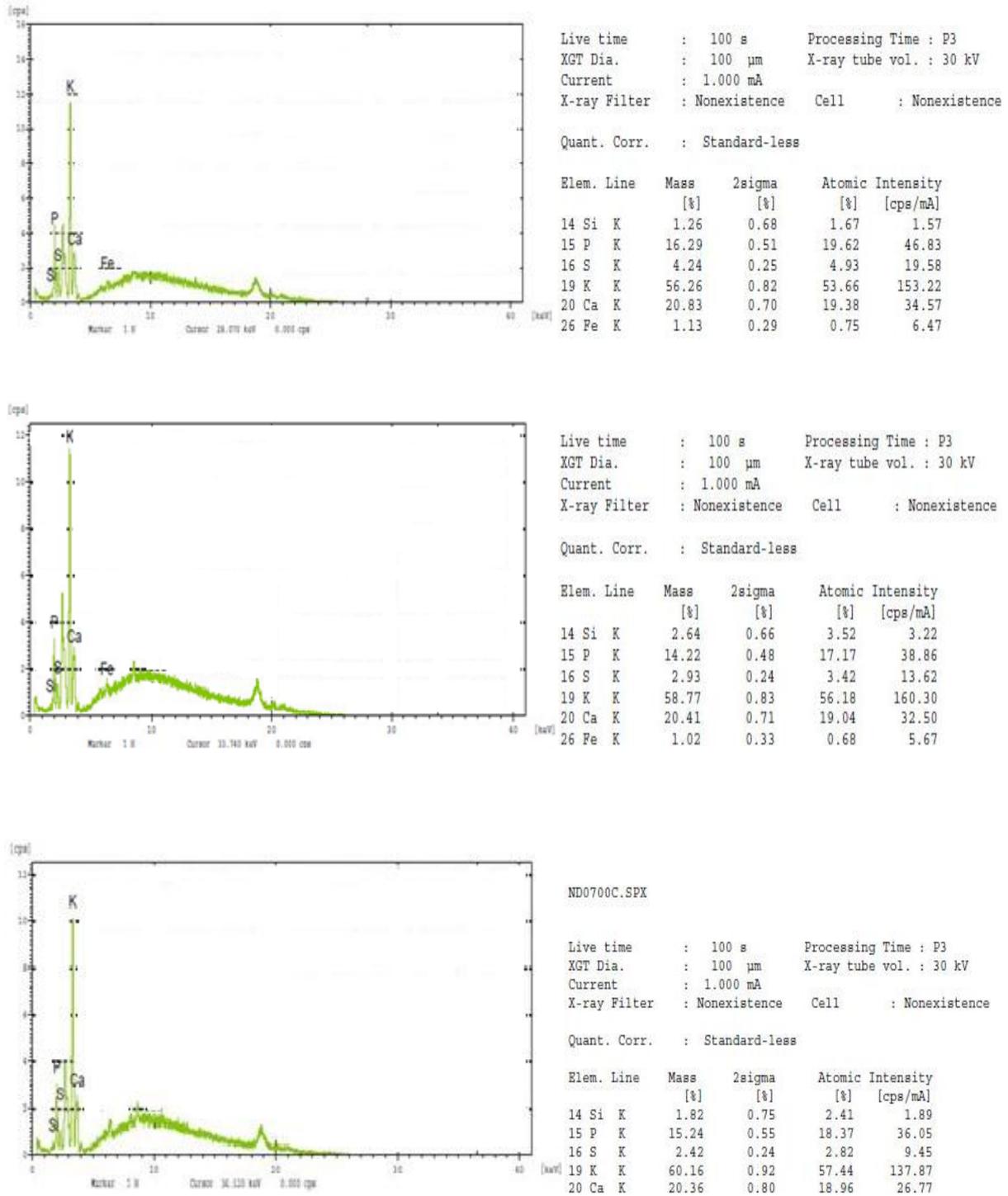


Figure 17 : Spectres d'analyse chimique par micro Fluorescence X de noyau de dattes traités à 500°C, 600°C et 700°C respectivement.

II.1.2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les **figures (20 à 25)** représentent les spectres FTIR des différents charbons préparés. Les affectations de FTIR de groupes fonctionnels sur la surface de carbone sont répertoriées sur les **tableaux (9 et 10)** avant et après adsorption. Les principaux composants des grignons d'olive et noyaux de dattes sont hémicellulose, la cellulose et la lignine.

Tous les charbons préparés montrent un pic principal à 3424 à 3416.8 cm^{-1} attribués aux groupements O-H (étirement) et NH avec des vibrations de valence, même résultats ont été trouvés par [283-285]. Cependant, ce pic est plus fort pour les échantillons naturels et diminue pour les autres échantillons, ce qui est dû au traitement thermique. Les bandes spectrales autour de 2924.9 -à 2850 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence asymétrique de C-H/OH et C-H de CHO qui sont similaire à celles trouvés par [286,287]. Des bandes d'absorption entre 1746.1 cm^{-1} et 1695.3 cm^{-1} attribuées aux groupements C = O stretching ont observées pour tous les échantillons présents dans la lactone, l'anhydride et les groupes carboxyliques, même pics sont trouvés par [288,289]. Aussi le pic autour de 1493.2 – 1429.7 cm^{-1} est attribué à la liaison C-H, C=O amide et N-H. Ils ont aussi des bandes de 1248.1 à 1225.4 cm^{-1} de GO, et de 1188.6 cm^{-1} , de 1077.9 cm^{-1} et 1048.1 cm^{-1} de ND, d'après les données disponibles dans la littérature, ces bandes d'absorption sont attribuées à la présence des liaisons d'élongation C-OH alcool primaire et C-O [283,290]. Et enfin Les bandes 906.7 à 557.3 cm^{-1} qui caractérisent les deux spectres de GO et de ND correspondent aux liaisons C-H et C-N.

Ces résultats nous permettent de constater que :

- La majorité des bandes du spectre du grignon d'olive ont disparues après le traitement thermique à différentes températures de traitement de 500°C à 700°C tel que les bandes 2924.9 cm^{-1} , 2854.4 cm^{-1} , 1746.1 cm^{-1} et 1048.1 cm^{-1} , et d'autres se sont légèrement déplacées ou leur intensité a diminué ou bien augmenté. Ainsi que l'apparition de la bande 1260,1263.3 et 1225.4 Pour les GO à 500°C, 600°C et 700°C, respectivement. Pour les bandes caractérisant le charbon à base de noyaux de dattes à 500°C, 600°C et 700°C, certaines ont disparues tel que la bande 1743.6, 1710.7, 1248.1 et 1069 cm^{-1} et d'autres sont légèrement déplacées où leur intensité a diminué ou a augmentée.

- Les bandes de GO ont un nombre d'onde supérieure légèrement à celle de ND contrairement pour l'intensité caractéristique de spectre du ND qui est supérieure par rapport à celle de GO.

- Les spectres d'analyse par infrarouge obtenus sur les charbons traités thermiquement (GO et de ND) et le paracétamol montre la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupements hydroxyles C-N, C=O, C-H, -COOH, N-H, ces résultats nous permettent de conclure que les ions de paracétamol sont liés aux charbons par des interactions avec les groupements actifs OH et -C-OH. En comparant les figures avant et après adsorption, un changement ou un écart des pics est observé. De nouvelles formations de pics ou certaines bandes caractérisant le paracétamol sont également apparues sur la surface des charbons tels que : 1796.3 cm^{-1} , 1645.5 cm^{-1} , 1315.3 cm^{-1} , de 1162.8 cm^{-1} à 1065.1 cm^{-1} pour le GO500°C et de 2516.7 cm^{-1} , 1372.5 cm^{-1} , 1323.5 cm^{-1} , 1161.9 cm^{-1} , 1111.1 cm^{-1} et 1059.9 cm^{-1} pour GO600°C avec 2992.2 cm^{-1} , 1417.5 cm^{-1} et 1161.6 cm^{-1} pour GO700°C et de 2214.3 cm^{-1} pour les ND500 cm^{-1} , 1651.6 cm^{-1} et 1447.4 cm^{-1} pour ND600°C et de 2223.3 cm^{-1} , 1365.4 cm^{-1} et 1266.3 cm^{-1} pour ND700°C, Ces changements observés dans les spectres indiquent l'implication possible de ces groupes fonctionnels sur la surface du l'adsorbant pendant le processus de sorption.

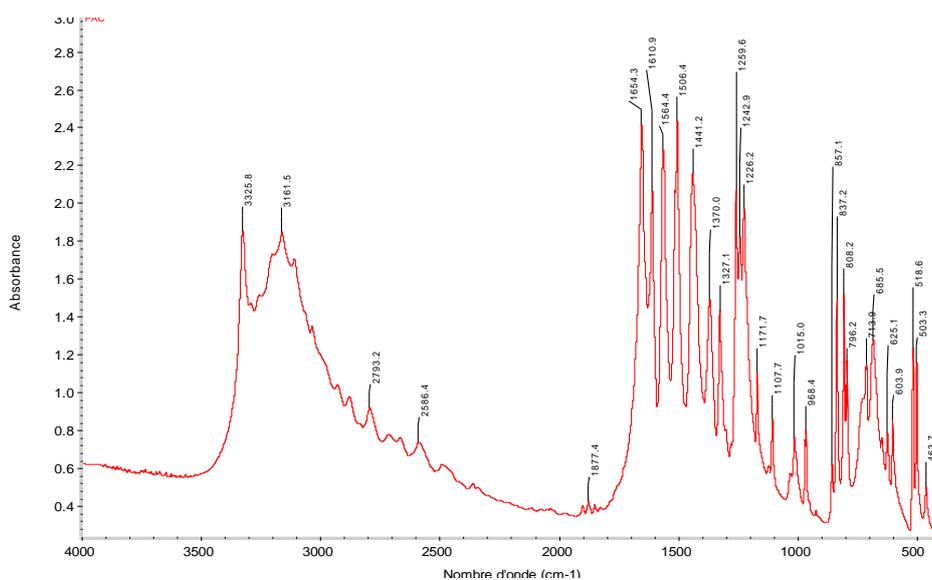


Figure 18 : Spectre de FTIR de Paracétamol .

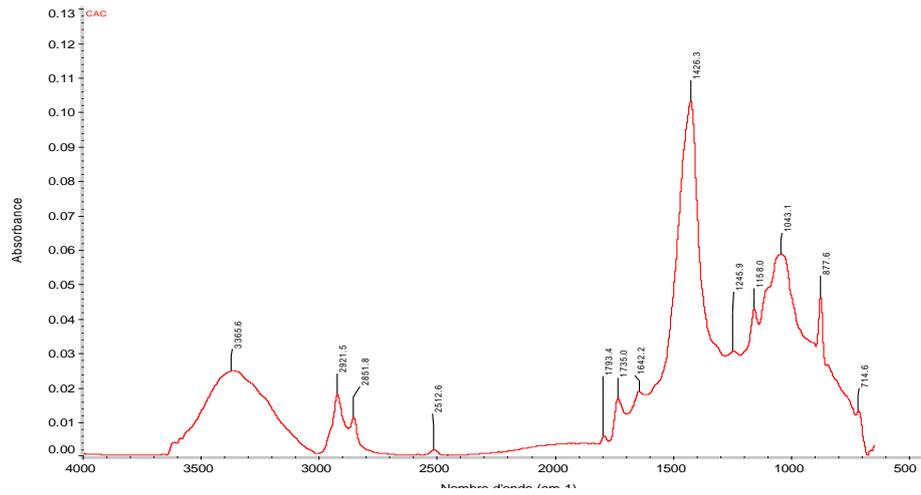


Figure 19 : Spectre de FTIR de charbon actif commercial (CAC).

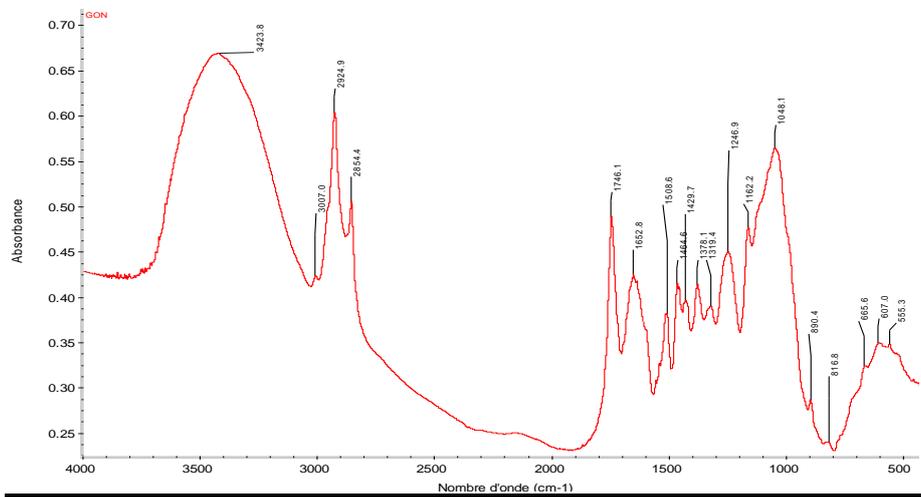


Figure 20 : Spectre de FTIR de gnion d'olive naturel (GON).

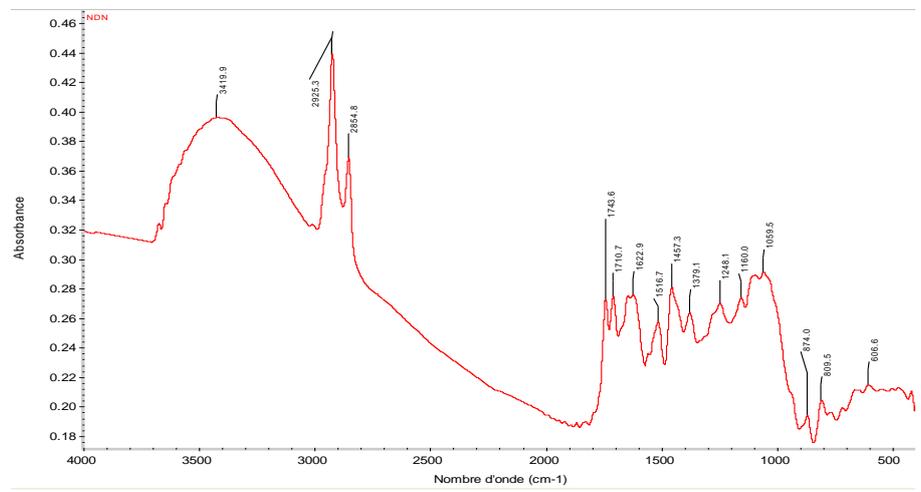


Figure 21 : Spectre de FTIR de noyau de datte naturel (NDN).

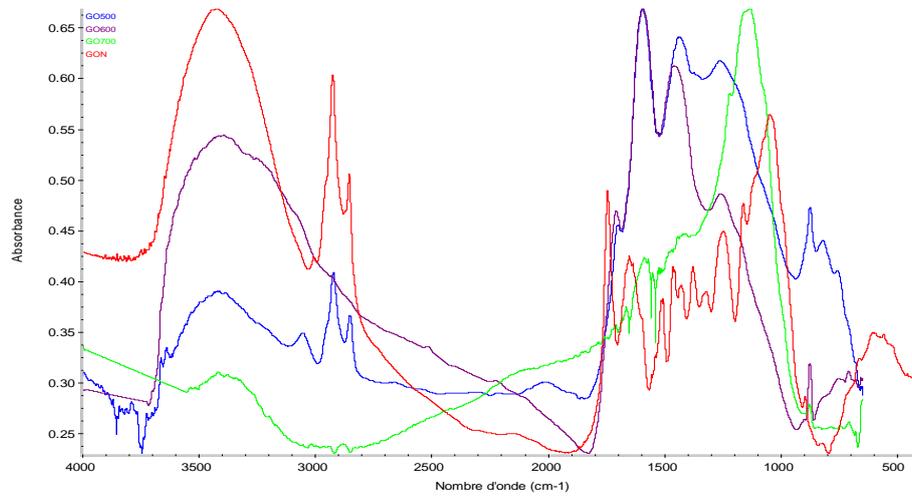


Figure 22.a : Spectres de FTIR des échantillons du grignon d'olive avant adsorption à différentes températures de traitement.

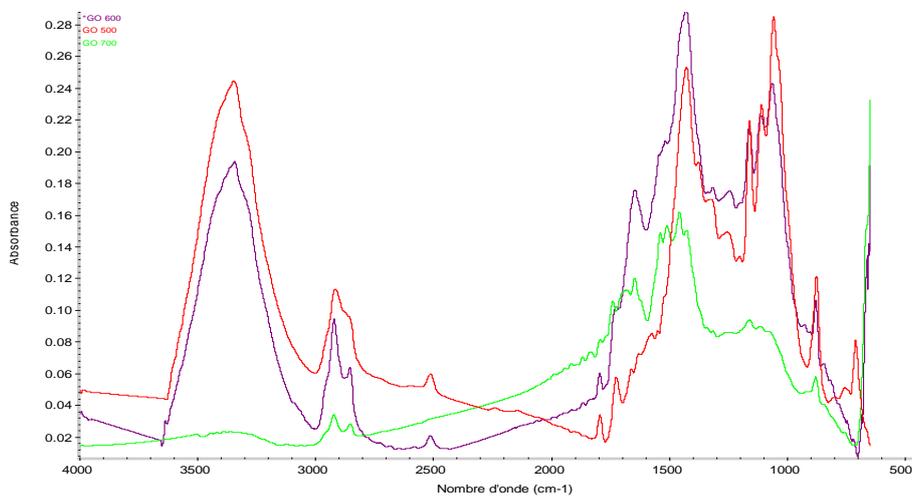


Figure 22.b : Spectres de FTIR des échantillons du grignon d'olive après adsorption à différentes températures de traitement. .

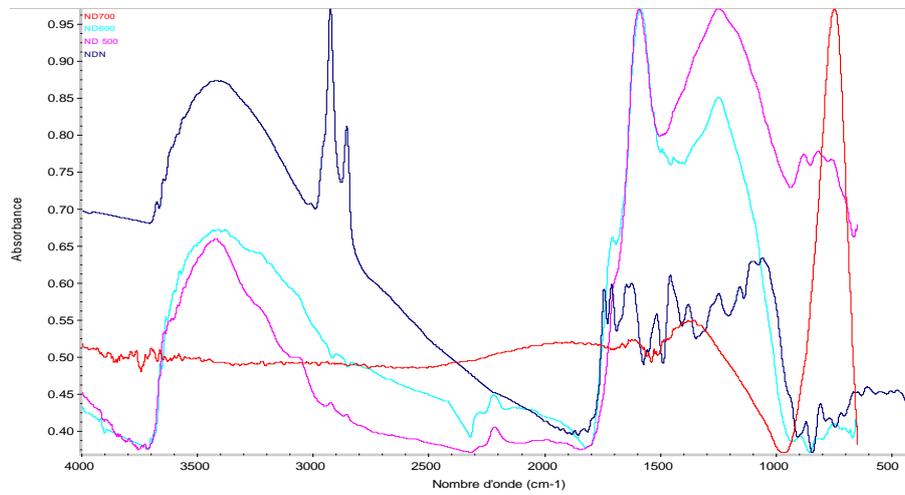


Figure 23.a : Spectres de FTIR des échantillons du noyau de dattes avant adsorption à différentes températures de traitement.

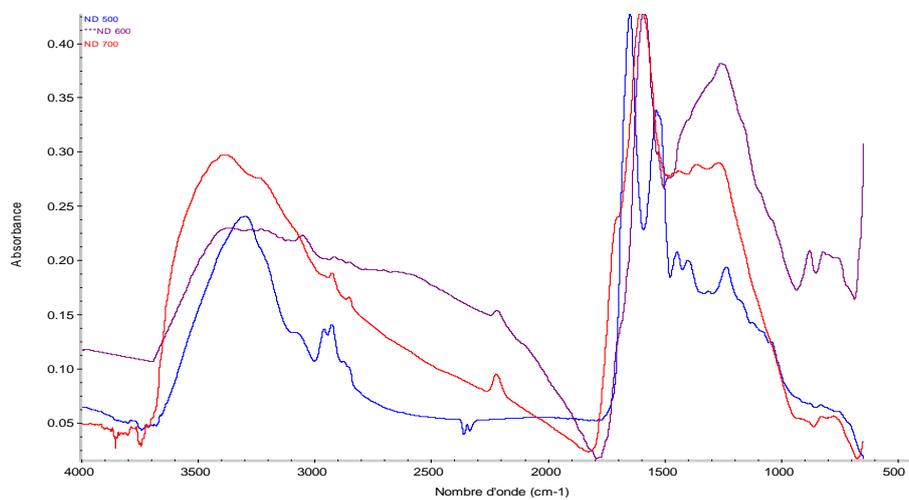


Figure 23.b : Spectres de FTIR des échantillons du noyau de dattes après adsorption à différentes températures de traitement.

Tableau 9 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de GO.

Nombre d'onde (cm ⁻¹) :							Liaisons
<i>Avant adsorption</i>				<i>Après adsorption</i>			
<i>Naturel</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>700°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>700°C</i>	
3423.8 3007.0	3392.7	3411 3047.9	3416.8	3343	3445.9	3360.6	OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols) OH /NH
2924.9	2500.3	2922.2	-	2921.1	2917	2922.2	C-H/OH vibrations de valence asymétrique
2854.4	-	2851.1	-	2851.8	-	2851.8	C-H de CHO vibrations de valence asymétrique
-	-	-	-	-	2516.7	-	O- H
1746.1	1708.4	1695.3	-	1796.3 1728	1795.2 1726.8	1740.3	C=O (vibrations de valence dans quinines)
1652.8	1593.2	1593.2	1666.0 1589.1 1564.1	1645.5	-	1648 1510.9	C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques)
1464.6 1429.7	1461	1444.1		1430.6	1428.4	1458.4 1417.5	C-OH / C=O amide / N – H vibration de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles,
-	1260	1263.3	1225.4	1315.3 1241.8	1372.5 1323.5 1254	-	OH/NO ₂
1048.1	-	-	-	1162.8 1111 1065.1	1161.9 1111.1 1059.9	1161.6	C-H / C-O alcool primaire / C-N
890.4 816.8 666.6 607 557.3	877.7 711	876.6 816.8 759.6	869.9 706.5	880.6 661.5	877.7 711.9	881	C-H/N-H

Tableau 10 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de ND.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)							Liaisons
<i>Avant adsorption</i>				<i>Après adsorption</i>			
<i>Naturel</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>700°C</i>	<i>500°C</i>	<i>600°C</i>	<i>700°C</i>	
3419.9	3406.8	3417.9 3062	3424 3060 3026.8	3375.2 3060.2	3299.1	3787.9 3399.7	OH (vibrations de valence dans les hydroxyles, acides et phénols) OH /NH
2925.3	-	2917.1	2922.7 2917.1	-	2962.1 2926.6	2904.9	C-H/OH vibrations de valence asymétrique
2854.8	-	2847.7	2850	-	-	2851.8	C-H de CHO vibrations de valence asymétrique
1743.6 1710.7	1703.5	-	-	2214.3	-	2223.3	C=O (vibrations de valence dans quinines)
1622.9	1580.9	1589.1	1600.4	1590.3	1651.6 1536.6	1600.1	C=C (vibration de valence dans les cycles aromatiques)
1457.3	1442		1493.2 1452.9		1447.4	-	C-OH / C=O amide / N – H Vibration et de déformation O-H et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines et méthyles,
1248.1	1260.7	1237.7	-	1259.2	1238.3	1368.4 1266.3	OH/NO ₂
1069	-	-	1188.6 1151.9 1077.9	-	-	-	C-H / C-O alcool primaire / C-N
874 809.5 606.6	886.3 739.2	874 820.8 747.3	906.7 756.5 696.3	881.2 823.1	-	-	C-H/N-H

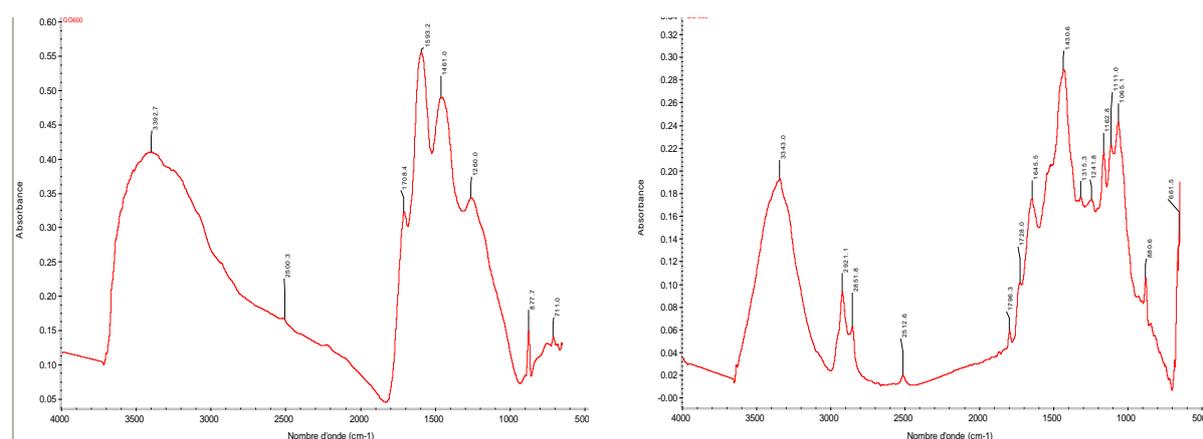


Figure 24-a : Spectres de FTIR de grignon d'olive traité à 500°C avant et après adsorption, respectivement.

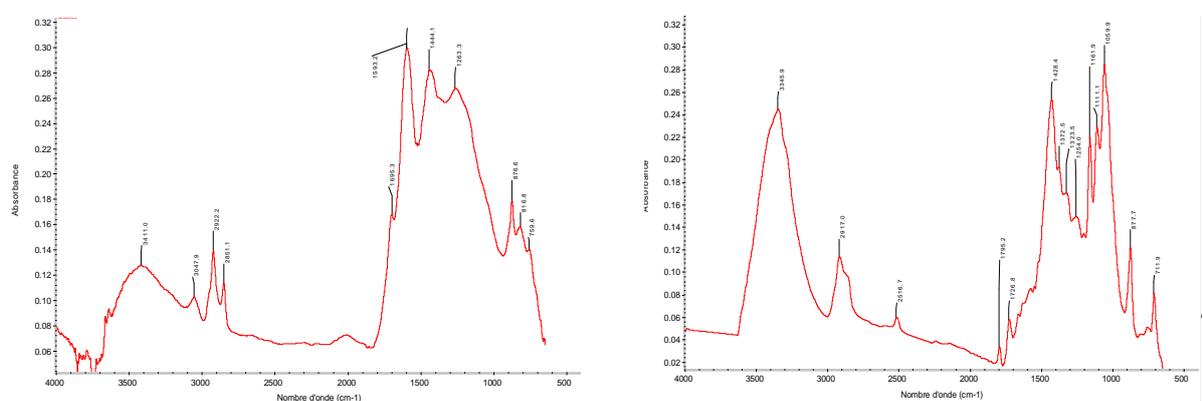


Figure 24-b : Spectres de FTIR de grignon d'olive traité à 600°C avant et après adsorption, respectivement.

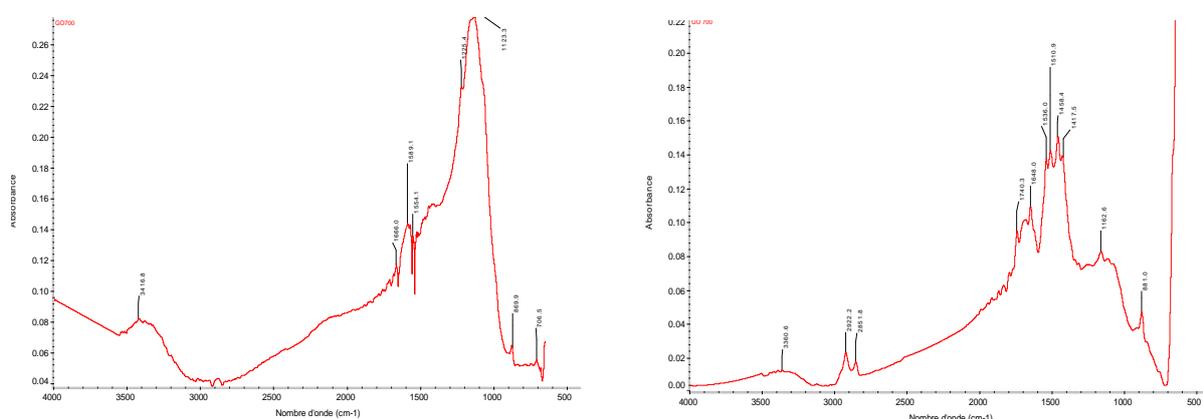


Figure 24-c : Spectres de FTIR de grignon d'olive traité à 700°C avant et après adsorption, respectivement.

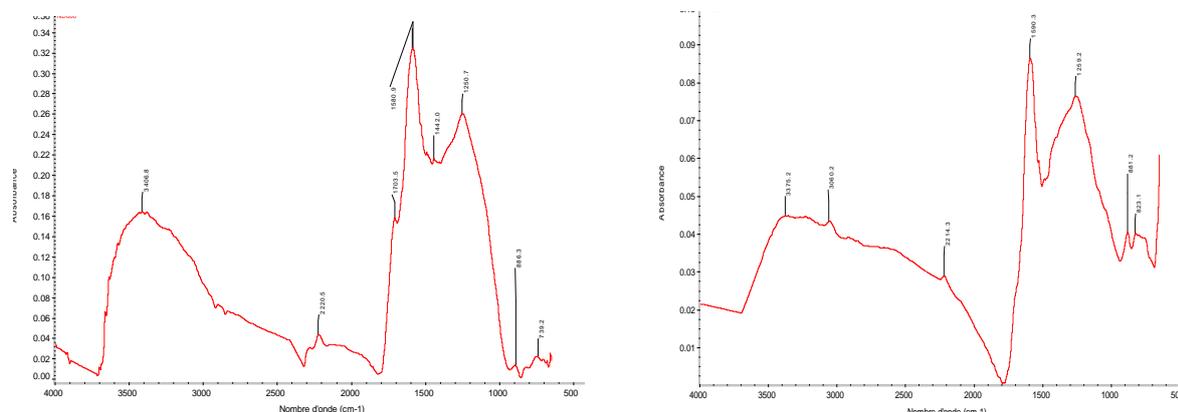


Figure 25-a : Spectres de FTIR de noyau de datte traité à 500°C avant et après adsorption, respectivement.

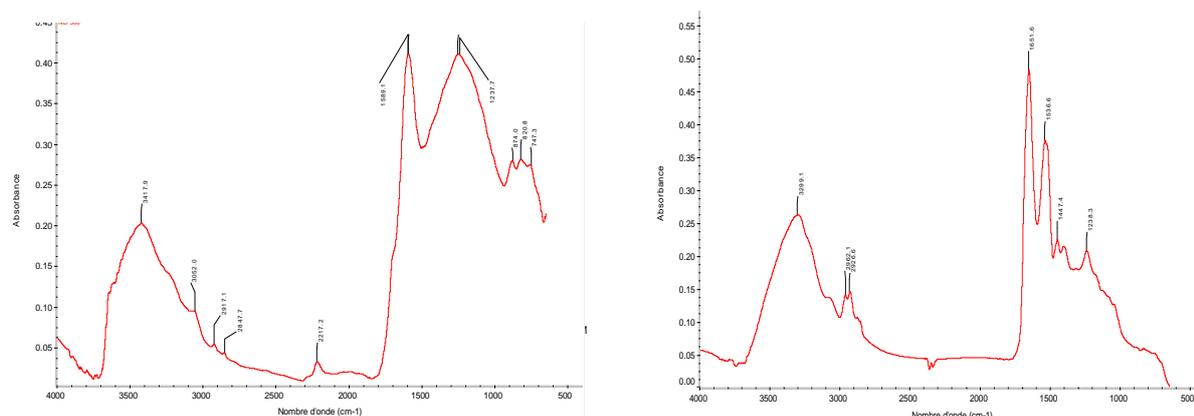


Figure 25-b : Spectres de FTIR de noyau de datte traité à 600°C avant et après adsorption, respectivement.

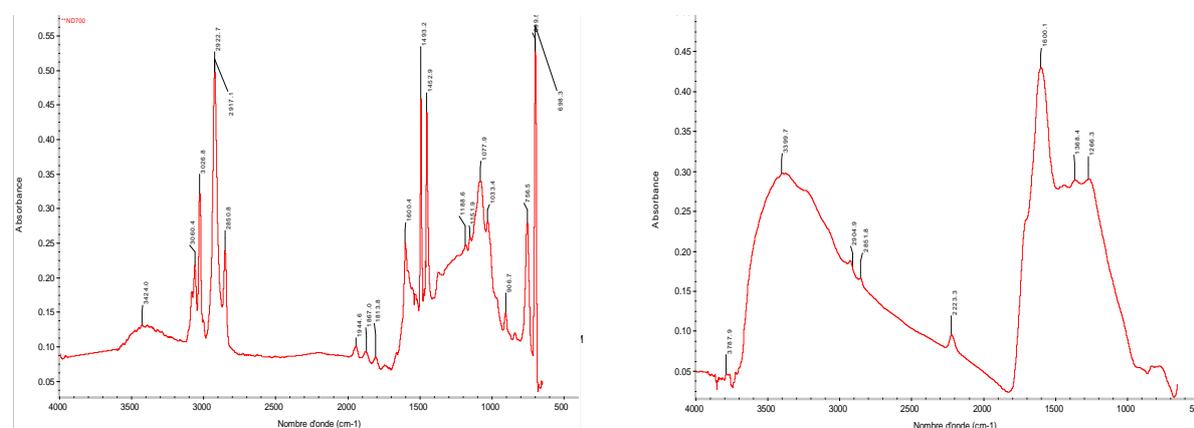


Figure 25-c : Spectres de FTIR de noyau de datte traité à 700°C avant et après adsorption, respectivement.

II.1.3. Analyse élémentaire et structure morphologique par microscope électronique à balayage (MEB/EDS)

Les différentes analyses effectuées sur la microanalyse à dispersion d'énergie (EDS) sont affichées sur les **Figures (27 et 28)**, elles montrent que les charbons préparés sont constitués principalement de carbone ($\geq 85\%$), d'oxygène et d'autres hétéroatomes comme Ca, K, Mg, P qui peuvent exister selon la matière première utilisée. Le **tableau 11** montre que les charbons contiennent principalement du carbone (85-98 %), de l'oxygène (10-03 %), peu de calcium (0.9-1.5%), de potassium (2.49- 0.72 %) et de phosphore (0.65- 0.43%).

Par rapport aux charbons préparés, le CAC contient une proportion de carbone similaire à celle trouvée pour le GO et ND traités à 700°C et une teneur plus faible en hétéroatomes.

Tableau 11 : Résultats de l'analyse élémentaire des échantillons de GO, ND et de CAC (% massique).

Echantillon	Eléments (%)					
	P	C	O	Mg	K	Ca
GO 500°C	/	92.28	6.78	/	/	0.94
GO 600°C	/	96.19	3.21	/	/	0.60
GO 700°C	/	98.48	/	/	/	1.52
ND 500°C	0.65	85.60	10.58	0.69	2.49	/
ND 600°C	0.49	91.08	6.65	0.44	1.34	/
ND 700°C	0.43	98.85	/	/	0.72	/
CAC	/	99.37	/	/	0.63	/

Quand la température de traitement thermique augmente de 500 à 700°C :

- La teneur en carbone augmente de 92 % à 98 % pour les GO et de 85 % à 98 % pour les ND, respectivement.
- La teneur en oxygène diminue de 6 % (GO500) à 3 % (GO600) et de 10 % (GO500) à 6 % (GO600) avec une disparition complète à 700°C.
- La teneur en Ca augmente légèrement pour les GO tandis que les teneurs de P, Mg et K sont détectées à des concentrations plus faibles qui diminuent légèrement quand la température de traitement thermique des ND augmente de 500 à 700°C.

Les résultats montrent qu'il y a un peu de différence entre la composition élémentaire de GO et de ND. Le Ca et K sont les principaux produits minéraux présents dans la structure du carbone, tandis que Mg et P sont détectés en faibles concentrations sur toute la surface de ND, ce qui induit une occlusion dans la structure en carbone des charbons. Toutes ces impuretés minérales sont initialement présentes dans les matières premières, ces résultats sont en accord avec les résultats d'analyse trouvés par la Micro fluorescence à rayons X. Résultats similaires obtenu par [283,284].

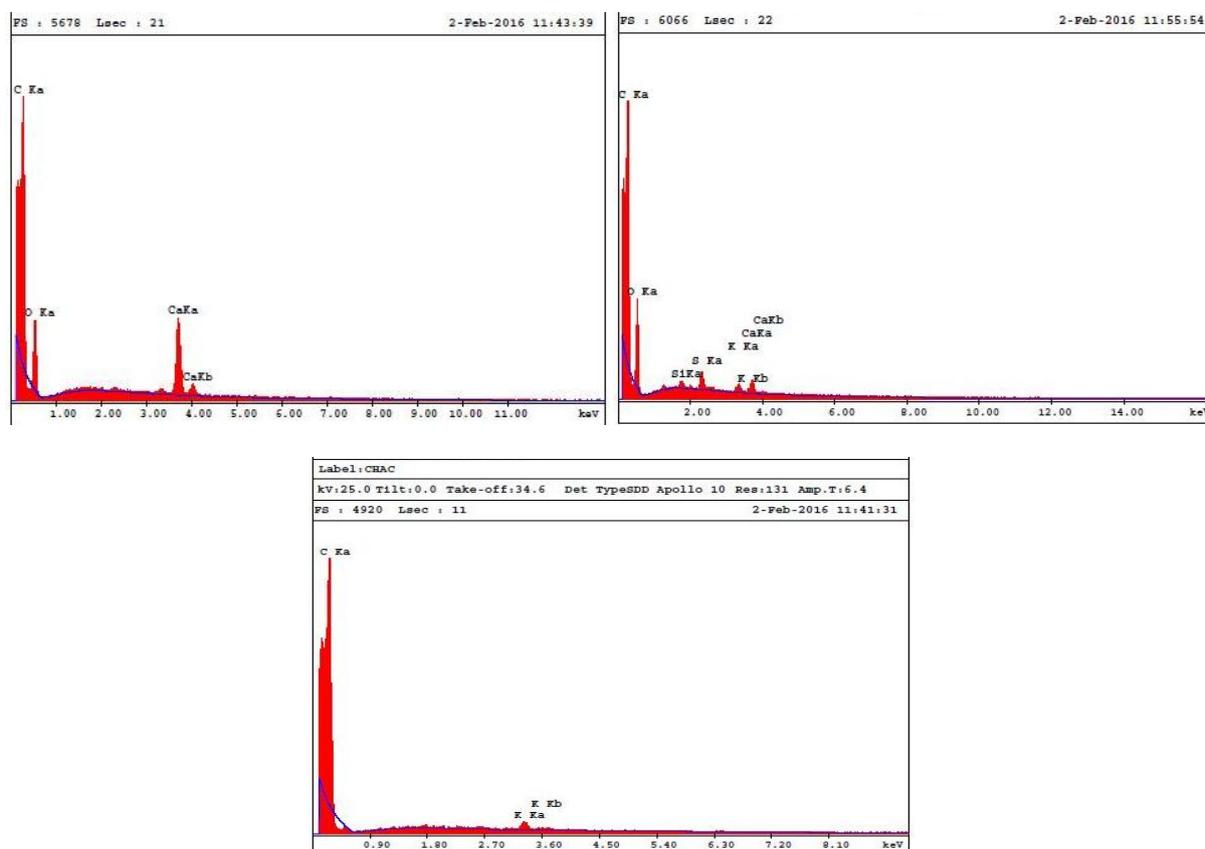


Figure 26 : Spectres EDS de grignons d'olive naturel (GON), de noyau de datte naturel (NDN) et de charbon actif commercial (CAC), respectivement.

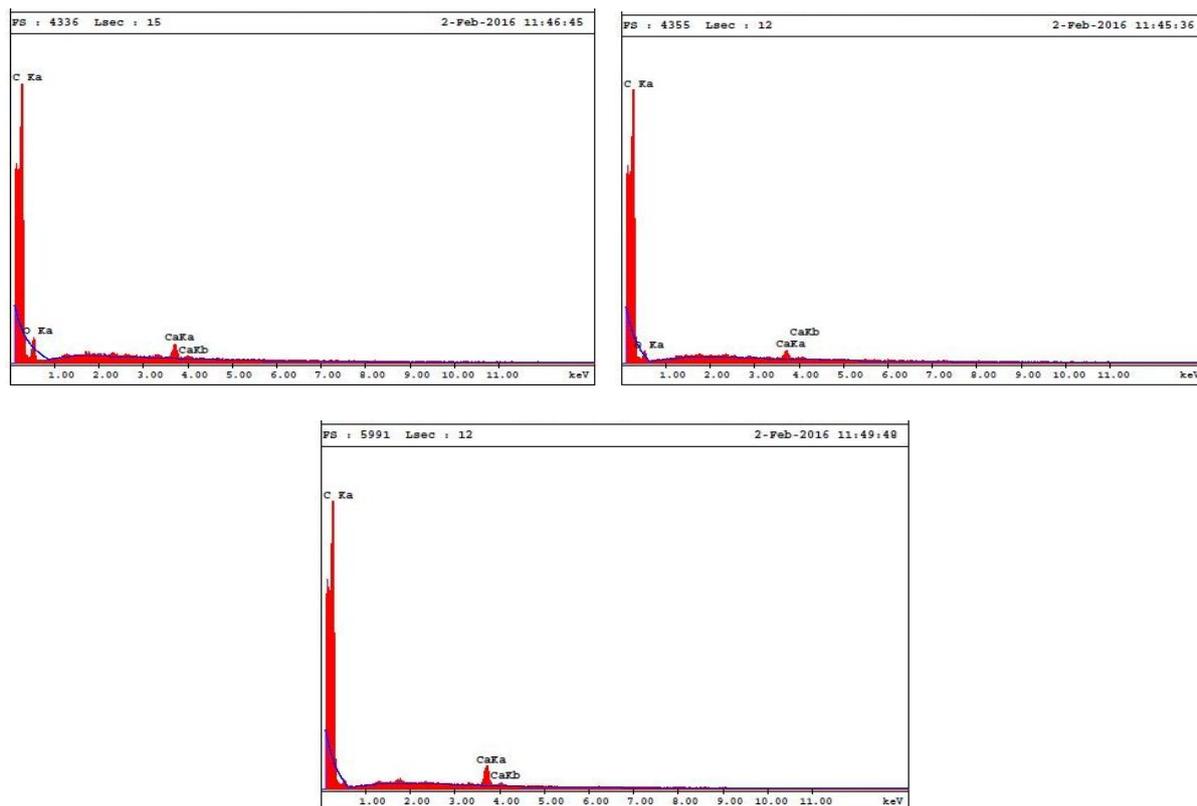


Figure 27 : Spectres EDS de grignon d'olive traité à 500°C, 600°C et 700°C respectivement.

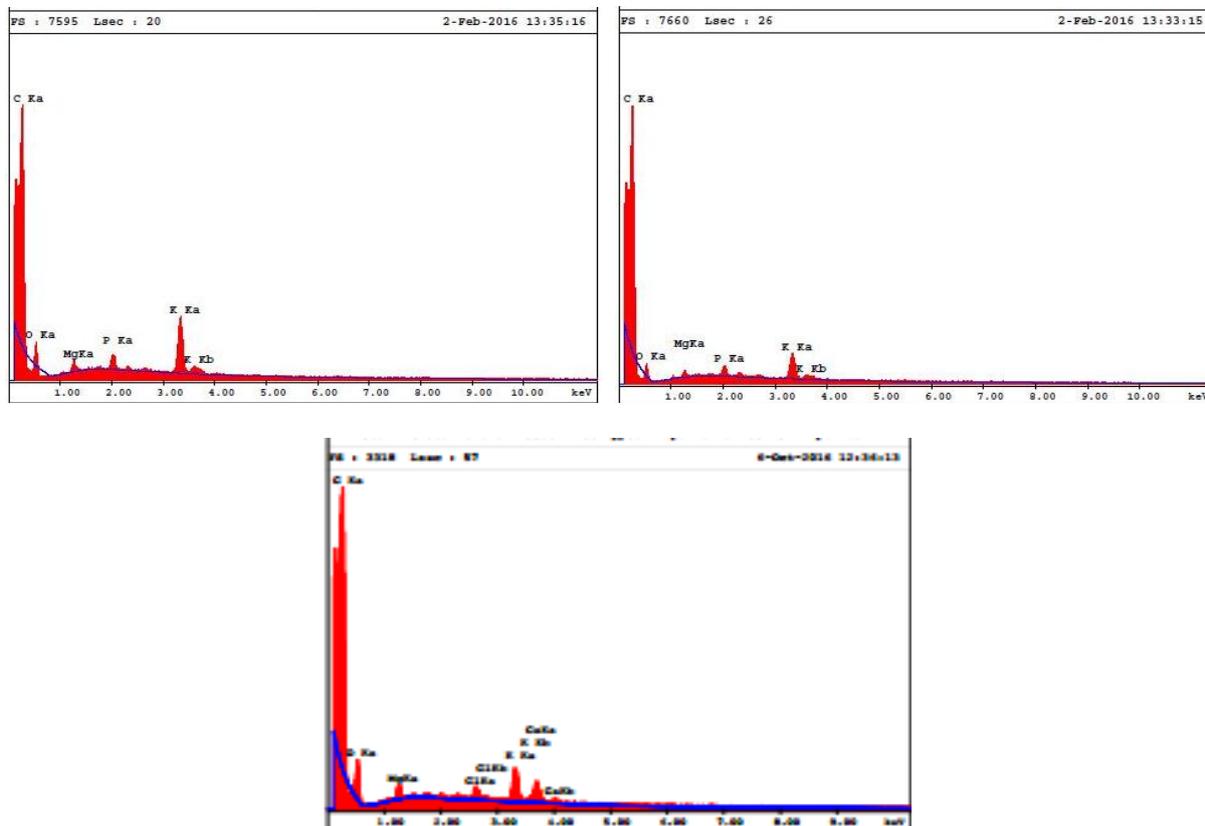


Figure 28 : Spectres EDS de noyau de dattes traité à 500°C, 600°C et 700°C respectivement

Dans la présente étude, le MEB est utilisé pour évaluer les changements morphologiques dans les surfaces de l'adsorbant suite au traitement thermique et l'adsorption de l'adsorbat (paracétamol).

Le balayage microscopique effectué sur les différents charbons préparés est représenté sur les figures (30 et 31). On remarque une morphologie superficielle très poreuse avec une croissance de la porosité de GO et de ND en passant du brut aux traités thermiquement de 500°C à 700°C, et même la distribution de taille des pores pour GO et ND augmente avec l'augmentation de la température de traitement thermique, la porosité de la surface doit être considérée comme un facteur d'augmentation de la surface de contact. En outre, ces pores diminuent la résistance à la diffusion et facilitent le transfert de masse à la surface interne.

La texture de surface et de la porosité de GO700°C a présentée une structure poreuse, des trous et des petites ouvertures sur la surface avec un certain nombre de pores plus grands que ceux observés pour les ND700°C qui présente peu de pores avec une certaine hétérogénéité superficielle, résultats similaires de MEB pour les ND est trouvé par [188]. Aussi les résultats obtenus montrent également la présence de certaines particules minérales situées à la surface des charbons (petites particules claires sur la micrographie MEB) correspondant à Ca et le K pour le GO et ND respectivement, les analyses de MEB de GO trouvées par [291,292] sont presque similaires à celle de notre étude.

Après adsorption (figure 30 et 31), On voit clairement que les pores et les surfaces de l'adsorbant ont été recouverts et sont devenus un peu lisses par l'adsorbat. La micrographie a montré que l'adsorbat adhérait de manière dense et homogène à la surface du l'adsorbant, soit par piégeage naturel dans le nano-composite poreux, soit par liaison covalente entre l'adsorbat et l'adsorbant [293].

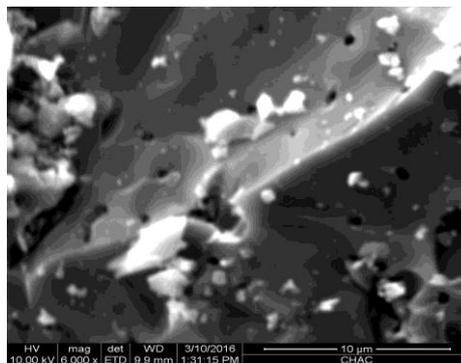


Figure 29: image MEB de charbon actif commercial (CAC).

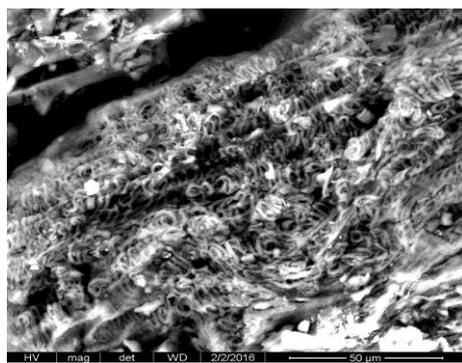


Figure 30.a: image MEB: noyau de datte naturel (NDN).

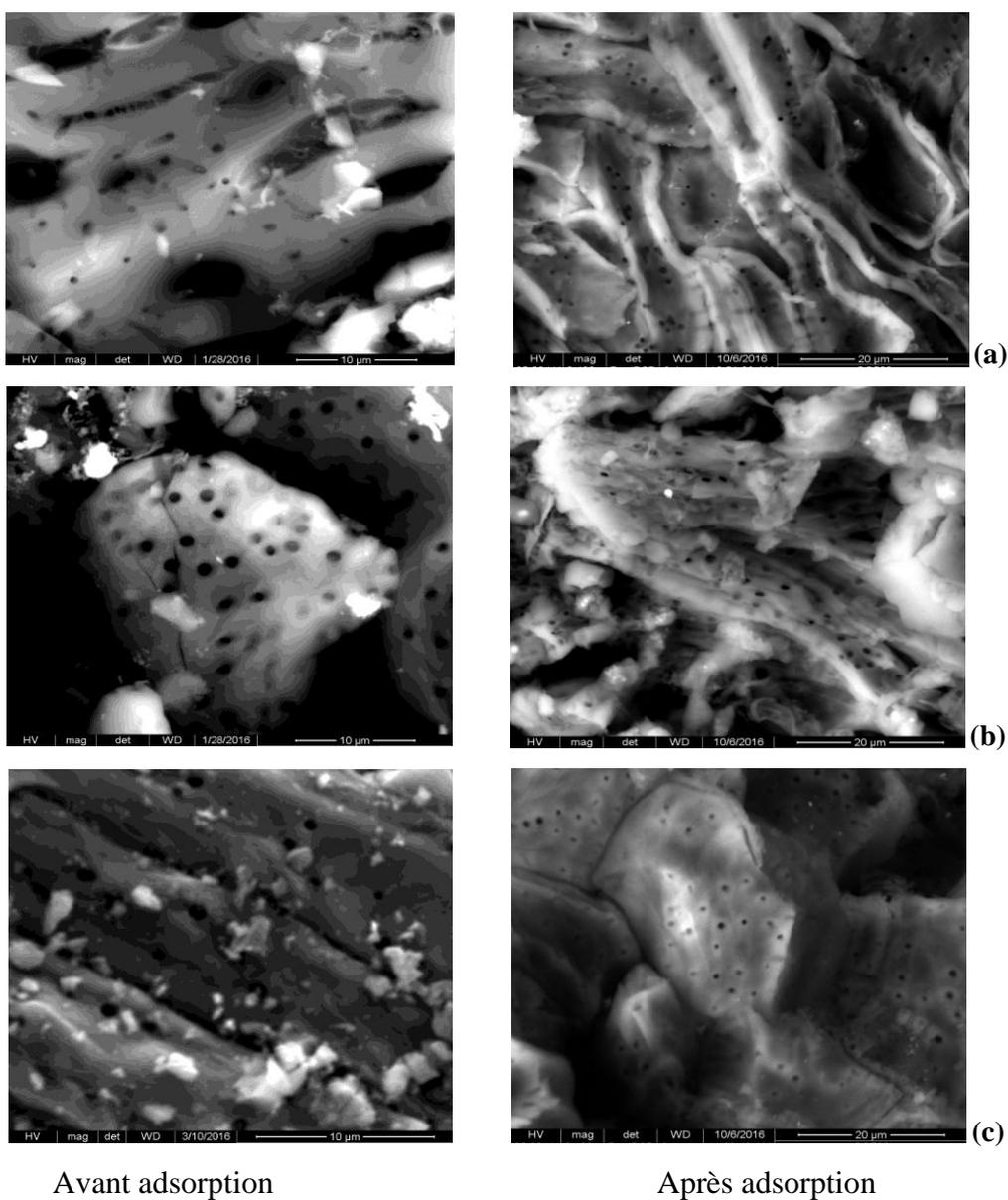


Figure 30.b : images MEB des charbons traités : ND à 500°C (a), ND à 600°C (b), ND à 700°C (c) avant et après adsorption, respectivement.

II.1.4. Mesure de la surface spécifique et le volume poreux.

Les propriétés physiques et poreuses des charbons préparés ont été déterminées en utilisant un appareil automatique (Quantachrome Nova). Les surfaces spécifiques S_{BET} des échantillons ont été calculées en utilisant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Le volume total des pores de l'échantillon a été estimé à partir du volume de N adsorbé à la pression relative maximale proche de $P/P_0 = 1$.

Les principales propriétés physiques et poreuses des charbons traités sont résumées dans le tableau 12. D'après les résultats mentionnés dans le tableau 12, nous constatons que la surface spécifique des charbons traités avec le volume microporeux augmentent avec l'augmentation de la température de traitement thermique dans les mêmes conditions de traitement. On peut noter que le GO700 et ND700 ont une structure microporeuse.

Tableau 12 : Propriétés physiques des charbons étudiés (N₂, 77 K).

Précurseur traité	S_{BET} (m ² /g)	$S_{\text{micropore}}$ (m ² /g)	$S_{\text{Extérieure}}$ (m ² /g)	V_{Total} (cm ³ /g)	$V_{\text{micropore}}$ (cm ³ /g)
GON	4.60				
GO 500°C	337.08	274.35	62.73	0.209	0.149
GO 600°C	394.11	/	/	0.206	/
GO 700°C	569.63	300.55	269.08	0.402	0.163
NDN	3.76				
ND 500°C	211.21	181.55	29.65	0.131	0.095
ND 600°C	289.56	/	/	0.146	/
ND 700°C	466.55	437.04	29.51	0.215	0.184
CHAC	950				

A partir du tableau 12, on peut conclure qu'il y a un effet significatif de la température de traitement sur la surface spécifique du charbon, on remarque une croissance de la surface de grignon d'olive et de noyau de datte en passant du brut aux traités thermiquement de 500°C à 700 °C, la surface spécifique du GO passe de 4.60 (m²/g) à 569.63 (m²/g) et de 3.76 (m²/g) à 466.55 (m²/g) pour ND et même le volume des micropores augmente de 0.149 cm³/g à 0.163 cm³/g et 0.095 cm³/g à 0.184 cm³/g pour GO et ND , respectivement. La plus grande superficie était de 569.63 m²/g et de 466.55 m²/g pour GO et ND respectivement, lorsque sont

traité à 700°C pendant une heure. Ces propriétés offrent un bon potentiel pour que le charbon adsorbe de grandes quantités de petites molécules. Les mêmes résultats ont été trouvés par Abdedayem A. et al., et qui montrent que la surface spécifique augmente lorsque la température de calcination augmente [292].

II.2. ETUDE DE L'ADSORPTION EN STATIQUE

Dans cette partie, nous allons étudier la capacité d'adsorption de paracétamol par les charbons préparés à partir de grignons d'olive et noyaux de dattes, en système fermé (batch).

II.2.1. Effet des paramètres d'adsorption

Les expériences ont porté sur les effets du **masse d'adsorbant** (nous avons variés la quantité d'adsorbant de 5 à 60 mg en gardant le volume de la solution de paracétamol constant 25 ml), du **temps de contact** (série d'essais à 20°C, différents temps (0 à 5 h) , 10 mg de charbon traité et concentration variée entre 0 et 120 μM de paracétamol), **de la température** (20 , 30 et 40°C ; 10 mg de charbon traité et 100 μM de paracétamol, 3h de temps de contact), **du pH** (de 2 à 11 ; 10 mg de charbon traité et 100 μM de paracétamol, 3h de temps de contact).

II.2.1.1. Effet de la masse d'adsorbant

La **figure 32** représente l'effet de la masse des différents adsorbants préparés sur la capacité d'adsorption de Paracétamol en utilisant des différentes masses de 5, 10, 20, 30, 40, 50, et 60 mg, en gardant le volume de la solution du paracétamol constant (25 ml).

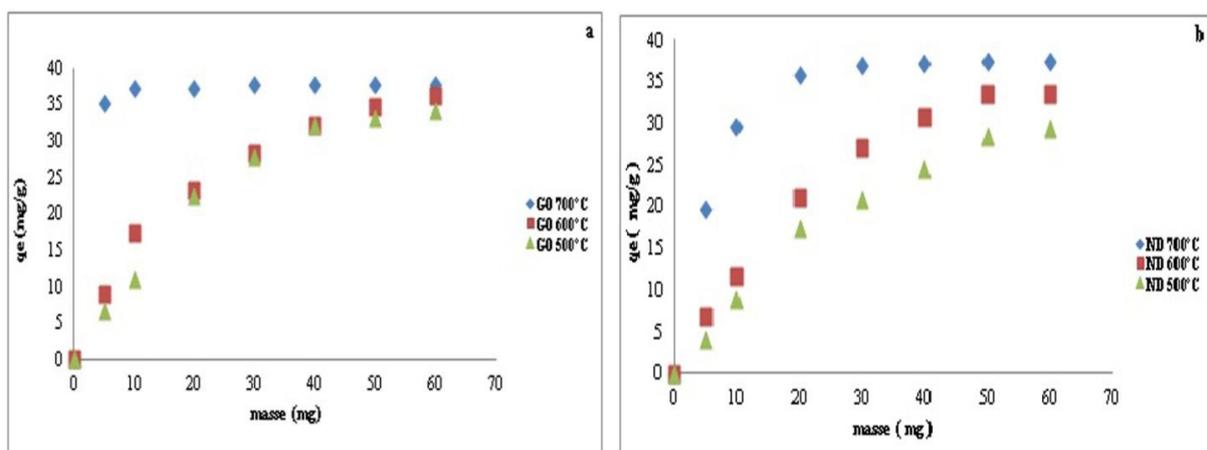


Figure 32 : effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du paracétamol sur les charbons préparés ((a) : Grignons D'olive, (b) : Noyaux De Dattes). ($C_0= 100\mu\text{M}$, $t=180$ min, $\text{pH} = 6$, $T=20^\circ\text{C}$, $W=300\text{tr/min}$).

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons l'existence de deux intervalles d'évolution de la capacité d'adsorption du paracétamol. Le premier intervalle montre une augmentation du taux de rétention du paracétamol avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite pour les charbons de GO et de ND traités à 500°C et 600°C jusqu'à 50 mg. Pour les charbons qui sont traités à 700°C, il a été observé que la capacité d'adsorption de paracétamol augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant jusqu'à une masse de 20 mg pour les GO et de 30 mg pour les ND. Des augmentations de la masse d'adsorbant au-delà de 20 mg et 30 mg pour les GO et ND respectivement, affectent légèrement l'adsorption, car la plupart de paracétamol a été déjà adsorbé. Cette tendance est principalement attribuée à l'augmentation de la surface d'adsorption due à l'augmentation de la masse des adsorbants [275,294] et donc à la disponibilité de sites d'adsorption plus actifs pour la molécule de Paracétamol [295,296]. Une fois que la plupart des molécules de paracétamol ont été adsorbées, les nouvelles augmentations de la masse des adsorbants n'ont pas affecté la capacité d'adsorption.

V.2.1.2. Effet du temps de contact

Le suivi de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre qui est un paramètre important pour évaluer les qualités d'un adsorbant. L'étude cinétique a été effectuée pour une concentration initiale de 100µM à 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) avec un pH de 6. La **figure 33** reporte la variation de la quantité de paracétamol adsorbé (q_t) en fonction du temps de contact (t) de chaque adsorbant (les grignons d'olives et les noyaux de dattes) traités aux différentes températures de traitement thermique. Ceci a été varié de 0 à 300 minutes.

L'effet du temps de contact (de 0 à 300 min) sur la capacité d'adsorption de Paracétamol par les GO et les ND a été rapporté sur la **figure 33**. Les pourcentages d'enlèvement pour les grignons d'olives et les noyaux dattes traités à 500°C, 600°C et 700°C varient de 31,37%, 45,97% à 98,19% pour les grignons d'olives et de 23,70% 30,95% à 78,69% pour les noyaux de dattes, respectivement. Ainsi, le pourcentage d'élimination du paracétamol augmente avec l'augmentation des températures de traitement thermique et avec le temps de contact, dont les meilleurs adsorbants sont les GO et ND traités à 700°C.

L'adsorption de paracétamol est rapide dans les étapes initiales du temps de contact et diminue progressivement avec le temps jusqu'à l'équilibre. Il ressort de la figure que la réaction d'adsorption a presque atteint l'équilibre en 150 minutes. Il n'y avait pas de changement

significatif de la concentration d'équilibre après 3 heures. Une adsorption rapide dans les 30 premières minutes avec une adsorption de 92.72 % et de 55.56 % pour GO et ND traités à 700°C, respectivement, peut s'expliquer par la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption et ce qui indique que l'adsorption était contrôlée par le processus de diffusion des molécules de paracétamol à la surface des adsorbants [275]. De 30 min à 150 min, l'adsorption devient presque constante de 92.72% à 98.19 % et de 55.56 % à 78.69 % pour l'adsorption de paracétamol sur du GO et ND à 700°C, respectivement, Cette adsorption lente signifie que l'adsorption était probablement un processus contrôlé par l'attachement en raison de la diminution du nombre de sites actifs disponibles pour les molécules paracétamol sur la surface des adsorbants. Il est intéressant de signaler qu'à partir de 150 min, aucune amélioration supplémentaire du pourcentage d'adsorption n'a été observée. 180 minutes de temps d'adsorption ont été sélectionnées pour assurer que l'équilibre soit atteint pour l'adsorption de paracétamol par les grignons d'olives et les noyaux de dattes.

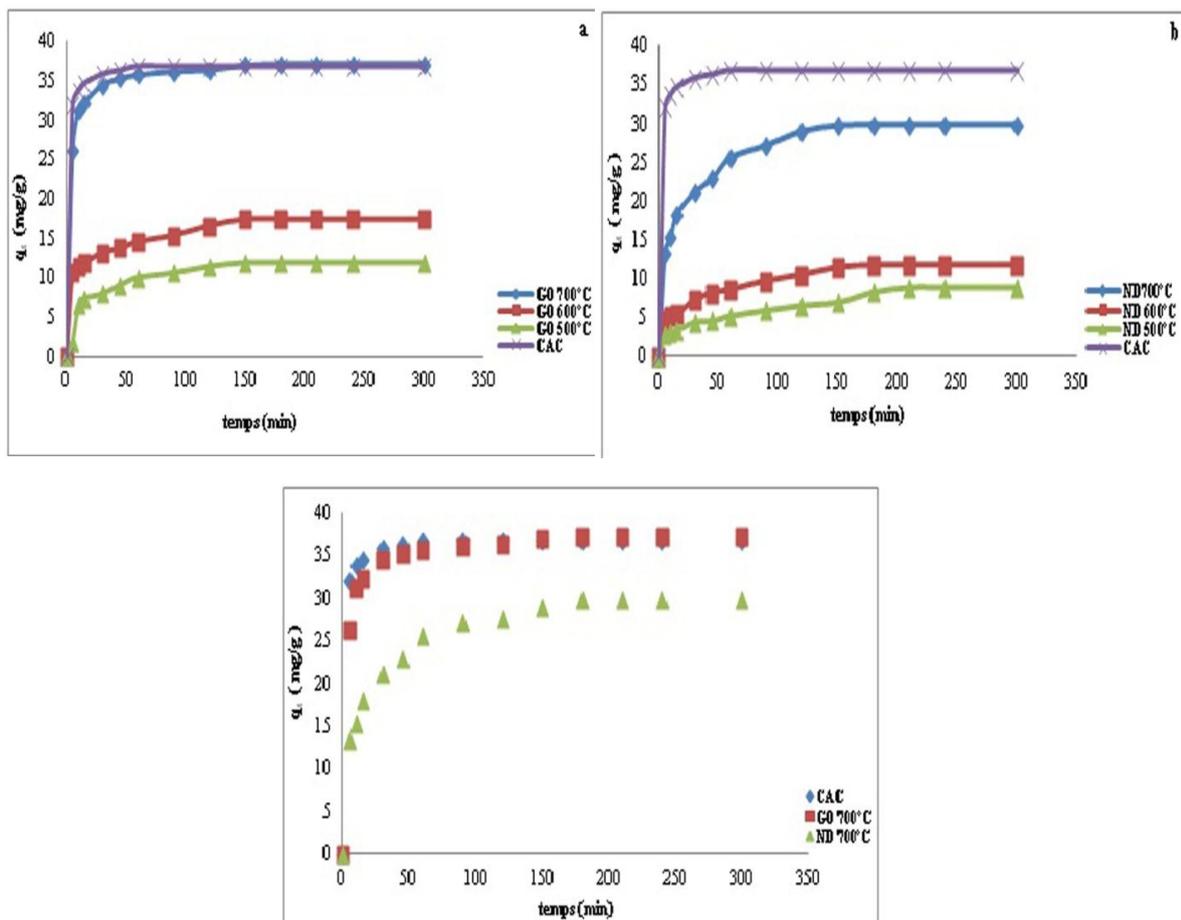


Figure 33 : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du paracétamol sur les différents charbons traités à 500°C, 600°C et à 700°, (Dose d'adsorbant=10 mg/25ml, pH=6, $C_0=100 \mu\text{M}$, $W=300\text{tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$).

II.2.1.3. Effet de la concentration initiale

L'allure des courbes est similaire pour tous les adsorbants en concentrations initiales. Elles présentent trois parties. Dans la première partie, l'adsorption est la plus rapide est probablement due à l'abondance et la disponibilité des sites actifs sur les grignons d'olives et les noyaux de dattes et les taux d'élimination élevés dans les stades initiaux ont été également causés par une différence de concentration élevée entre la phase solide et la solution [297,298], puis les quantités adsorbées évoluent plus lentement en raison de la progression d'occupation et la saturation des sites d'adsorption ,et même l'agrégation des molécules de paracétamol sont difficile de diffuser plus profondément dans la structure adsorbante aux sites à haute énergie, ce qui réduit donc l'adsorption. La diminution de l'adsorption peut également être attribuée au fait que les pores sont presque remplis. La résistance à la diffusion des molécules agrégées de paracétamol dans le charbon traité commence à augmenter et réduit ainsi la vitesse à laquelle l'adsorption se produit [277]. La quantité de paracétamol adsorbé atteint ensuite une valeur constante, les courbes présentent un plateau correspondant à l'équilibre d'adsorption.

Le temps d'équilibre dépend fortement de la quantité initiale en paracétamol. L'équilibre est atteint en 60 minutes pour les concentrations 20 et 40 μM et 90 minutes pour 60 μM , 150 minutes pour les concentrations 80 et 100 μM et en 180 minutes pour la concentration la plus élevée pour le GO700°C, pour le ND700°C le temps d'équilibre est atteint en 120 minutes pour la concentration la plus faible, 150 minutes pour les concentrations de 40 à 100 μM et en 180 minutes pour la concentration la plus élevée.

La capacité d'adsorption de paracétamol sur les différents adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et du temps de contact. Pour tout temps d'équilibre de la concentration de paracétamol, les capacités d'adsorption sont respectivement : de 7.52, 14.96 ,22. 40 ,29.67, 37.12, 43.88 mg / g et de 7.32, 14.39, 21.07, 26.05, 29.74, 29.24 mg / g pour GO et ND traités à 700°C quand la concentration initial passe de 20 μM à 120 μM . Une augmentation de la capacité d'adsorption (mg/g) avec l'augmentation de la concentration initiale de paracétamol peut être due à une oscillation accrue entre les ions de paracétamol et les particules de l'adsorbant, en général, ces forces ont conduit à l'amélioration de l'adsorption de paracétamol par les particules des adsorbants [299]. Une tendance similaire a trouvée le

même comportement de capture de paracétamol par un charbon actif (NAC) préparé à partir d'un déchet agroalimentaire par [299].

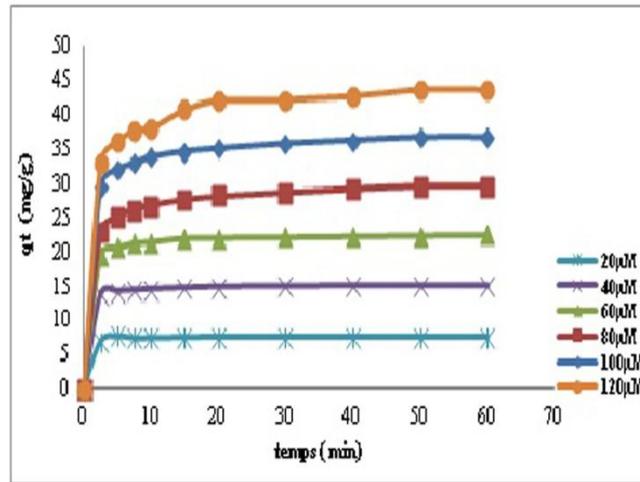


Figure 34 : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du Paracétamol par CAC à différentes concentrations initiales. (pH=6, T = 25°C, W= 300 tr/min).

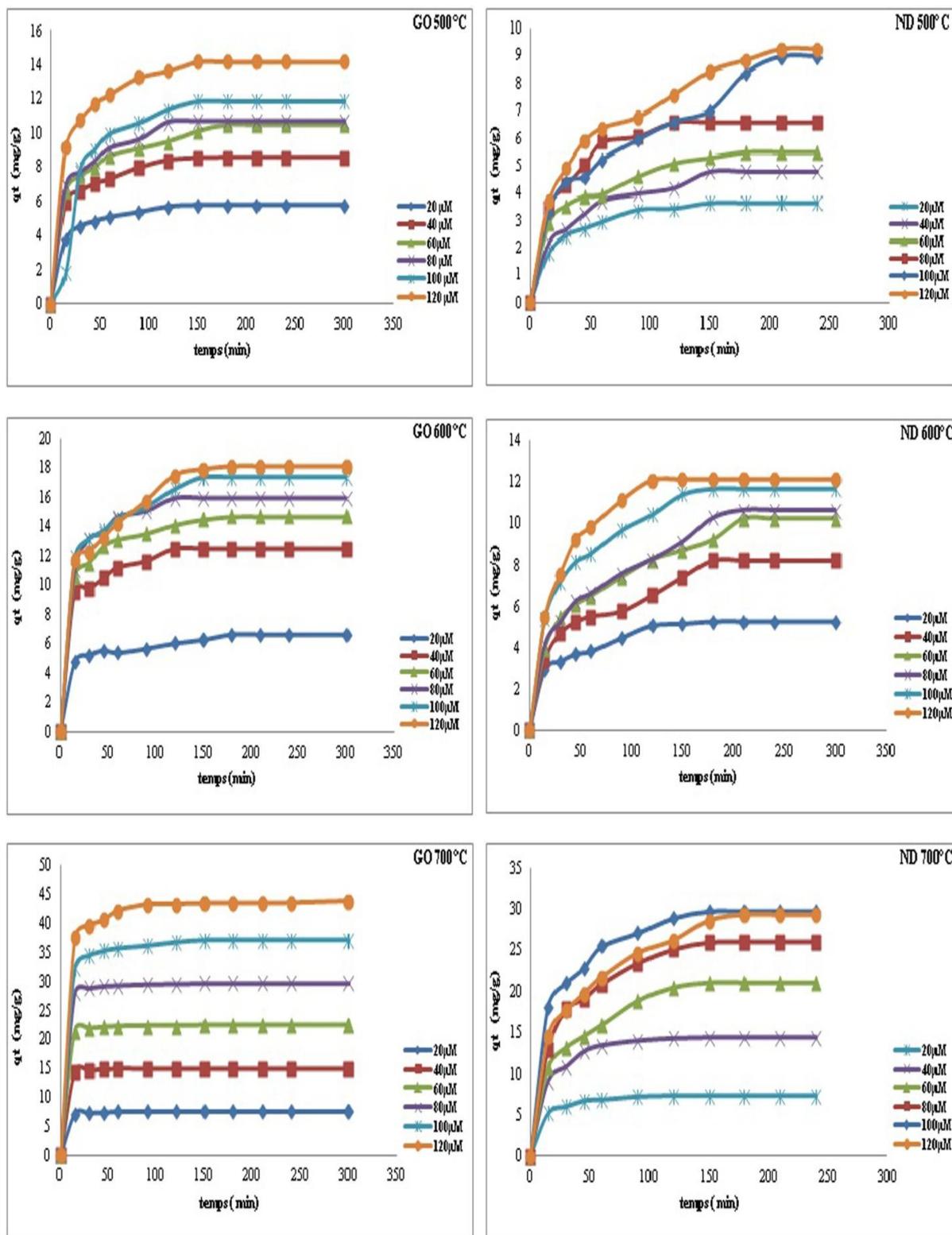


Figure 35 : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du Paracétamol par le GO et ND respectivement, à différentes concentrations initiales. (pH=6, T = 25°C, W= 300 tr/min).

II.2.1.4. Effet du pH initial de la solution

Le pH de la solution est un paramètre très important puisqu'il modifie la charge de l'adsorbant ce qui a des conséquences sur l'adsorption. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet du pH sur l'adsorption du paracétamol par les GO et ND dans la plage de 2 à 11.

La **figure 36** reporte l'évolution de la quantité de paracétamol adsorbée en fonction du pH de la solution à l'équilibre pour une quantité initiale en paracétamol de 100 μ M.

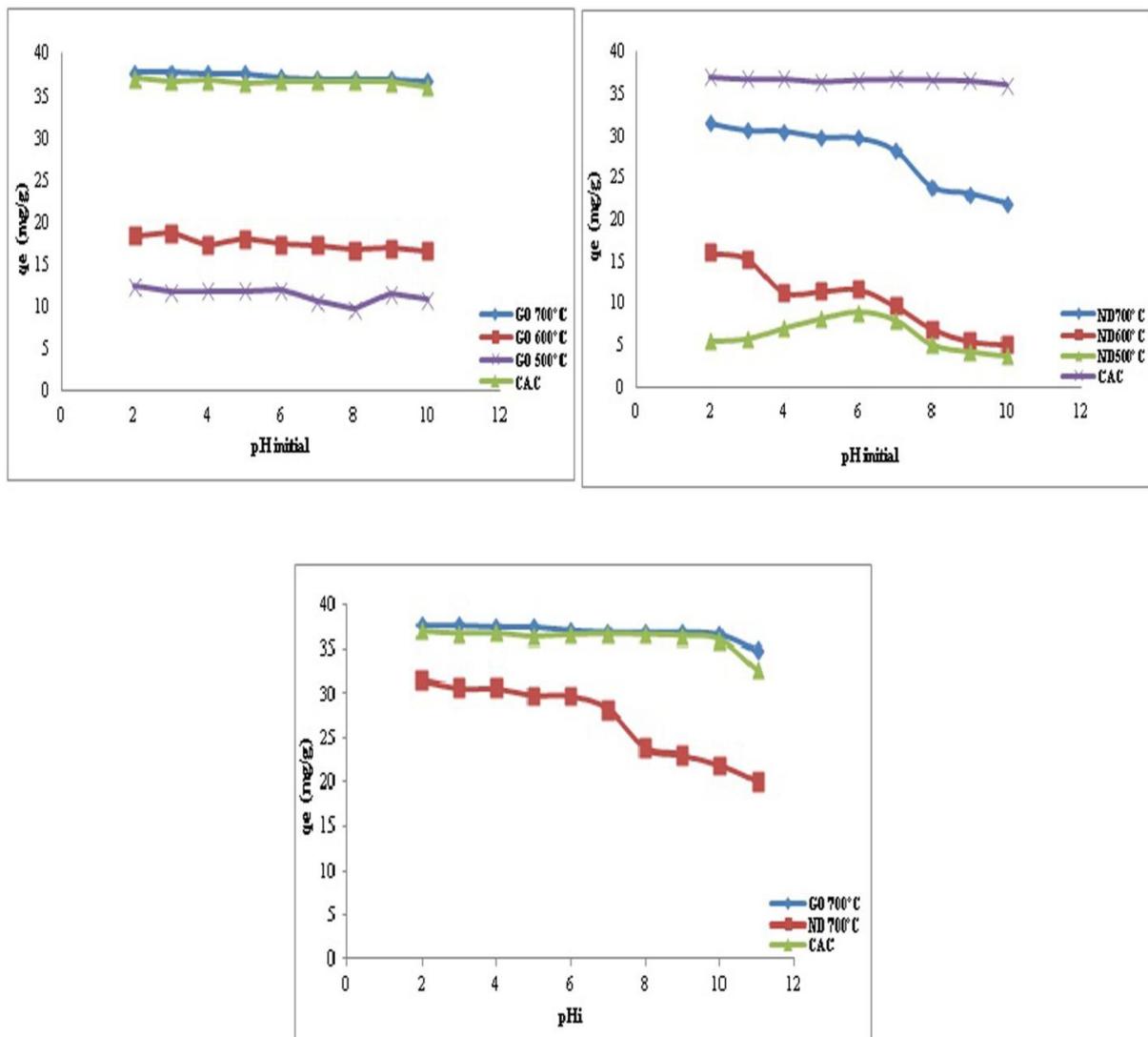


Figure 36 : Effet du pH initial de la solution sur la capacité d'adsorption du paracétamol par le grignon d'olive et le noyau de datte, respectivement ($pH =$ de 2 à 10, dose d'adsorbant=10 mg/25ml, $pH=6$, $C_0= 100 \mu M$, $W=300tr/min$, $T=20^\circ C$)

Le pH de la solution affecte la charge de surface de l'adsorbant [300]. Il affecte également le degré d'ionisation des produits pharmaceutiques [301,302]. La capacité d'adsorption du paracétamol sur grignons d'olive et noyaux de datte en fonction du pH initial de 2 à 11 est présentée sur la **figure 36**. Comme le montre la figure, la capacité d'adsorption n'a pas changée d'une manière significative en alternant la valeur du pH, tout à fait clair que la capacité d'adsorption de GO est plus élevée par rapport à celle de ND. La capacité d'adsorption de paracétamol diminue très faiblement de 37.76 mg/g à 36.99 mg/g et de 31.15 mg/g à 23.10 mg/g pour le GO700 et le ND700, respectivement, l'incrément de pH passant de 2 à 9 mais avec d'autres augmentations du pH jusqu'à 11.0, ont été associées à une baisse soudaine de la capacité d'adsorption de 36.99 mg/g à 34.90 mg/g et de 23.10 mg/g à 20,03% pour le GO et le ND, respectivement.

Les quantités de paracétamol adsorbées par GO et ND aux pH de 2 à 8 sont légèrement supérieures à celles adsorbées aux pH 9 et 11 mais il n'y a pas de différence significative d'adsorption entre pH = 2 et 11 surtout pour les GO. Ceci indique que l'adsorption du paracétamol n'est pas grandement affectée par les changements de pH de 2 à 11, dans le cas du ND, la diminution de la capacité d'adsorption observée à un pH initial supérieur à 7 est due au fait que l'adsorbant est endommagé à des pH élevés. Les groupes fonctionnels des adsorbants peuvent être protonés ou déprotonés par l'addition ou la déléation de protons, par conséquent, en fonction du pH initial, les adsorbants sont partiellement chargés positivement ou négativement et sont prêts à interagir électrostatiquement avec n'importe quel adsorbant désionisé, mais ce n'est pas le cas du paracétamol car il possède un $pK_a = 9.38$ et donc dans la plage de pH étudiée, il est principalement sous sa forme moléculaire [35]. Une observation similaire a été rapportée par Villaescusa et al., où l'adsorption du paracétamol sur l'écorce de liège, l'écorce de yohimbe et la tige de raisin n'était pas dépendante du pH, car il y a eu un changement minimal dans la capacité d'adsorption, il est clair que les interactions électrostatiques ne sont pas responsables de l'adsorption de paracétamol sur les adsorbants [265].

Selon la littérature, par exemple, l'adsorption de l'acétaminophène par le carbone activé à base de poils d'animaux, a un taux constant de 88 à 92% à un pH de 2 à 9, mais dans une gamme de pH plus élevée, l'efficacité d'élimination était significativement diminuée à 70% [274]. Dans une autre recherche effectuée par A. MASHAYEKH-SALEHI et al., sur l'adsorption de l'acétaminophène (paracétamol) sur le NAC a montré que l'adsorption de l'acétaminophène n'a

pas changé avec l'augmentation du pH de 2-10 (diminue très lentement de 90 à 83%); mais à d'autres valeurs de pH (jusqu'à 12), l'efficacité a diminué jusqu'à 73% [299].

Dans une autre étude réalisée par SAUCIER Caroline et al., elle a été observée que pour les valeurs de pH 3-10, le pourcentage d'élimination de paracétamol sur un charbon actif C-1 était pratiquement constant dans cet intervalle de pH [303]. Aussi MUKOKO T et al., a étudié l'adsorption de paracétamol sur un charbon actif préparé par un déchet végétal (les cosses de ris), les résultats ont montré qu'il n'y a pas de différence significative d'adsorption entre pH 2.10 et 10.22. Il y a un léger changement de 85,789% à un pH plus bas (2,10) à 83,158% à un pH plus élevé (10,22). Ceci indique que l'adsorption du paracétamol n'est pas grandement affectée par les changements de pH de 2.10 à 10.22 [277].

Pour le traitement par adsorption, il n'est pas nécessaire de procéder à des ajustements de pH si la solution de l'effluent est comprise entre 2,0 et 9,0. Ce résultat révèle également que le mécanisme d'adsorption de paracétamol sur GO et ND peut perfuser au pH naturel de la solution et pour une application complète, Ce procédé sera donc plus rentable que d'autres procédés d'adsorption des composés pharmaceutiques qui peuvent nécessiter des agents acides ou basiques pour atteindre un niveau de pH approprié. La plupart des chercheurs ont signalé que l'adsorption de paracétamol par les différents adsorbants est presque constante dans la gamme de pH de 2 à 10 [299].

Pour cette raison, toutes les solutions ont été préparées au pH naturel de la solution, pH=6.

II.2.1.5. Effet de la température

L'effet de la température de la solution sur le comportement d'adsorption a été étudié cinétiquement pour prédire le taux d'adsorption et le mécanisme d'adsorption entre le paracétamol et les adsorbants : grignons d'olives (GO500°C, GO600°C et GO700°C) et noyaux de dattes (ND500°C, ND600°C et ND700°C) de 0 min à 300 min. Les expériences d'adsorption ont été étudiées à diverses températures de solution de 20 à 40 ° C. Les résultats en termes de la capacité de rétention de paracétamol en fonction de la température de la solution et de temps sont montrés sur les **figures 37 et 38**.

Les résultats ont montré que les capacités d'adsorption diminuent légèrement de 37.12 mg g⁻¹ à 36.31 mg g⁻¹ et de 29.74 mg g⁻¹ à 28.65 mg g⁻¹ avec une température réduite de 20 à 40 ° C pour le GO700°C et ND700°C, respectivement et même la capacité d'adsorption obtenu par

GO est supérieures à celles obtenus par le ND pour les différentes températures étudiées. Ceci indique que le processus d'adsorption était exothermique, même résultats sont trouvés par F.J. García-Mateos et al. [270]. La diminution de la capacité d'adsorption de paracétamol avec l'augmentation de température est due à la solubilité des médicaments, ainsi, l'augmentation de température a probablement provoqué une augmentation de la solubilité du l'adsorbant (paracétamol) dans l'eau, ce qui a gêné l'adsorption car le produit pharmaceutique aurait plus d'affinité avec le solvant que de l'adsorbant [300,304] et les forces d'attraction entre la surface des adsorbants et l'ion de paracétamol sont affaiblis, puis la sorption diminue [298].

Des résultats similaires ont été obtenus par plusieurs auteurs : Ali Mashayekh-Salehi et al. [301] (de 10 à 40° C) dans l'étude de l'adsorption des l'acétaminophène sur un charbon activé chimiquement par NH_4Cl , F.J. García-Mateos et al. (15, 25 et 35 °C) dans l'étude d'élimination du paracétamol sur charbon actif dérivé de la biomasse: modélisation descourbes de percée du lit fixe à l'aide d'expériences d'adsorption en batch [270] et même l'étude de Lateefa A. Al-Khateeb et al. (296, 308 et 323 K°) dans l'étude de l'adsorption des polluants pharmaceutiques sur des nanoplatelets de graphène et parmi ces polluants il y a le paracétamol [275], tout en évaluant l'effet de la température sur l'adsorption du paracétamol, on remarque qu'avec l'augmentation de la température, la capacité d'adsorption de paracétamol diminue. Cette observation montre que l'adsorption de paracétamol est indépendante de la température dans l'intervalle étudié.

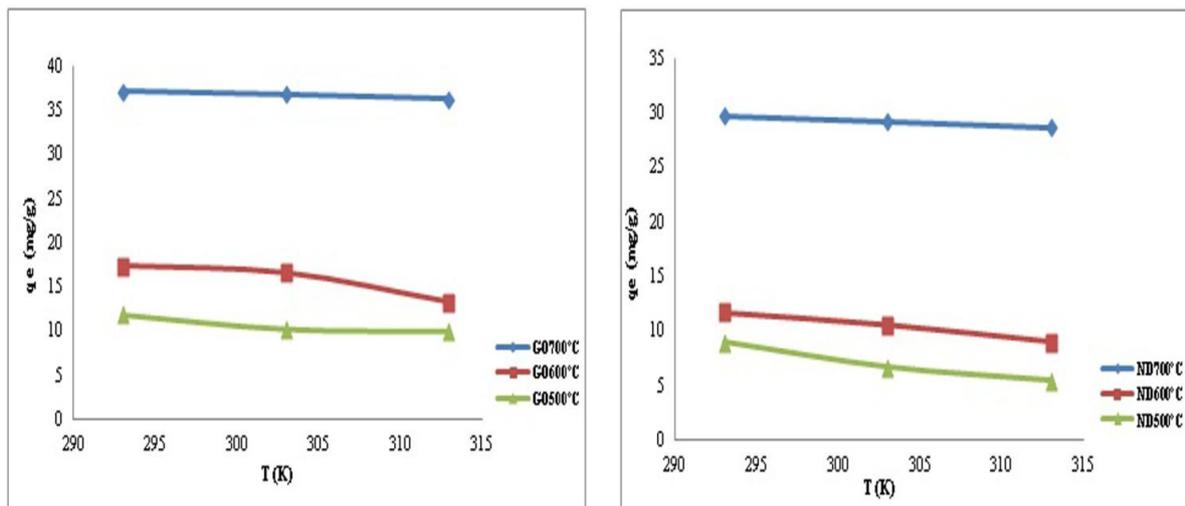


Figure 37 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Paracétamol par les GO et ND. (T=20°C, 30°C et 40°C, pH=6, T=25°C, W=300tr/min, C_i= 100μM, Dose d'adsorbant=10 mg/25ml).

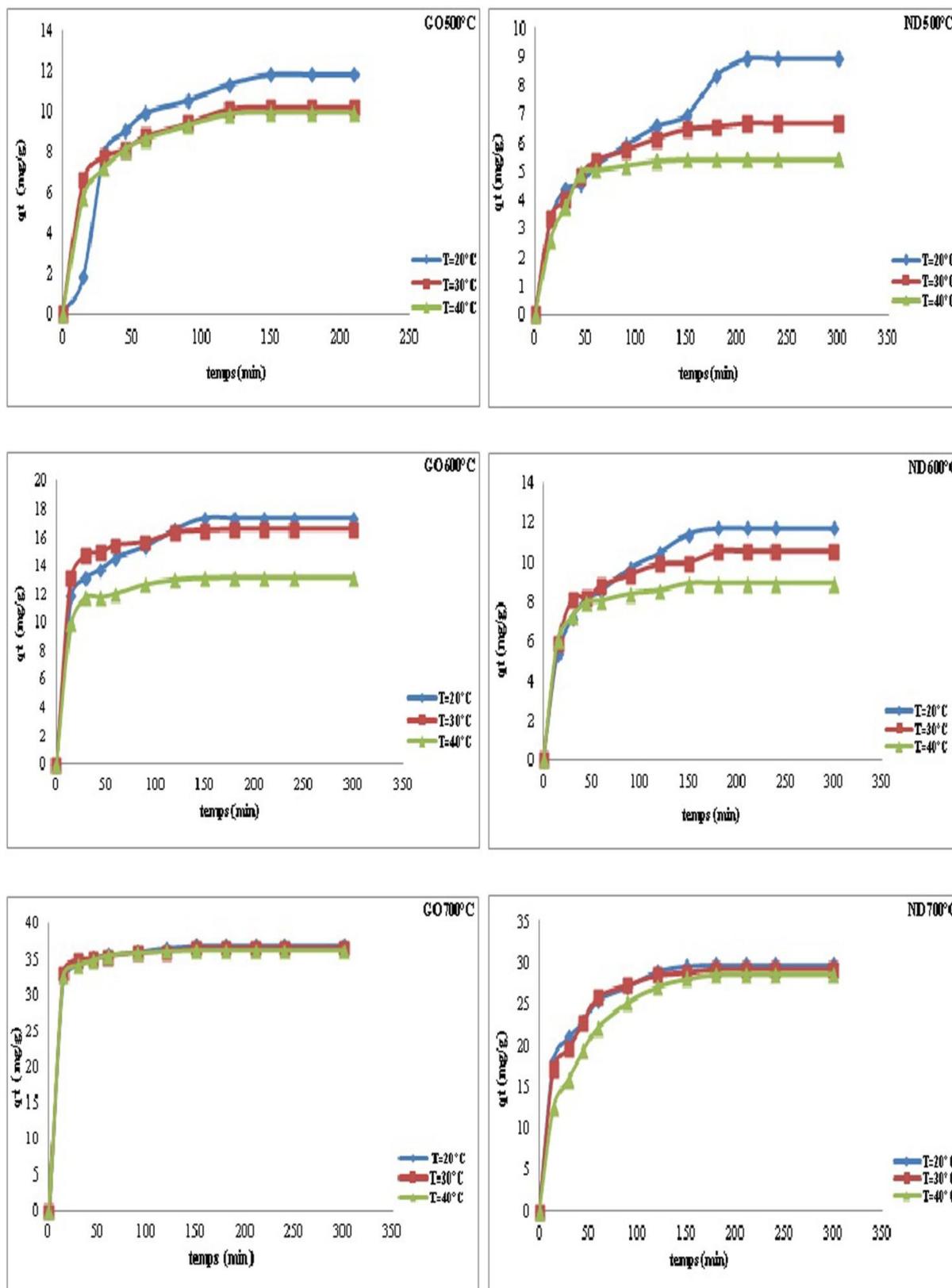


Figure 38 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du Paracétamol par les grignons d'olive et les noyaux de dattes. ($T = 20^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C , $\text{pH}=6$, $T = 25^\circ\text{C}$, $W = 300$ tr/min, $C_i = 100\mu\text{M}$, Dose d'adsorbant=10 mg/25ml).

II.2.2. Isothermes d'adsorption

Les expériences d'isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale du paracétamol (20 μM , 40 μM , 60 μM , 80 μM , 100 μM et 120 μM) en contact avec une masse fixée (10 mg) de grignons d'olives ou de noyaux de dattes pendant 180 minutes. Les **figures 39 (a et b)** tracent les isothermes types d'adsorption de paracétamol sur le GO et le ND traités à 500°C, 600°C et à 700°C.

Les données d'équilibre, communément appelées isothermes d'adsorption, sont des exigences de base pour la conception du système d'adsorption, ils permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant et l'élément adsorbé [305]. La forme de l'isotherme est le premier outil expérimental utilisé pour diagnostiquer la nature du phénomène d'adsorption [306]. Les isothermes ont été classées par Giles et al. [201], en quatre groupes principaux: L, S, H et C. Selon cette classification, les isothermes de tous les charbons étudiés (GO et ND) présentaient une courbe en L caractéristique d'une hausse initiale raide et une courbure concave à de faibles concentrations d'équilibre typiques par un plateau ou limite de saturation. Indiquant que plusieurs sites dans le substrat sont remplis, il devient plus difficile pour une molécule de soluté (Paracétamol) non adsorbée pour trouver un site vacant [276]. Les isothermes liées à l'adsorption de paracétamol sur tous les charbons préparés sont présentées sur la figure 40.

Dans ce travail, les données d'équilibre pour l'élimination de paracétamol sur les grignons d'olive et les noyaux de dattes ont été modélisées avec les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin- Radushkevich. Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation (R^2) sont récapitulés dans le tableau 13.

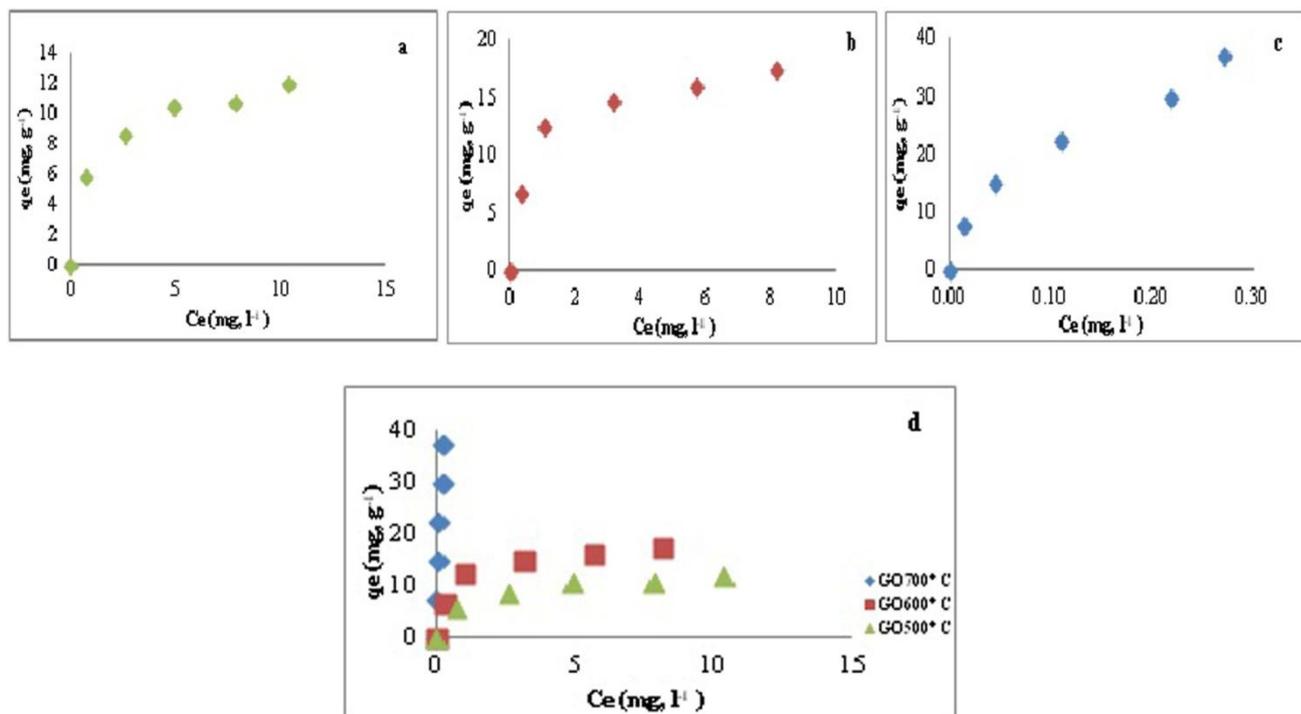


Figure 39.a : Isothermes d'adsorption du Paracétamol par les GO. ($\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $W=300$ tr/min).
 (a) : GO 500°C, (b) : GO 600°C, (c) : GO 700°C, (d) : l'ensemble des GO.

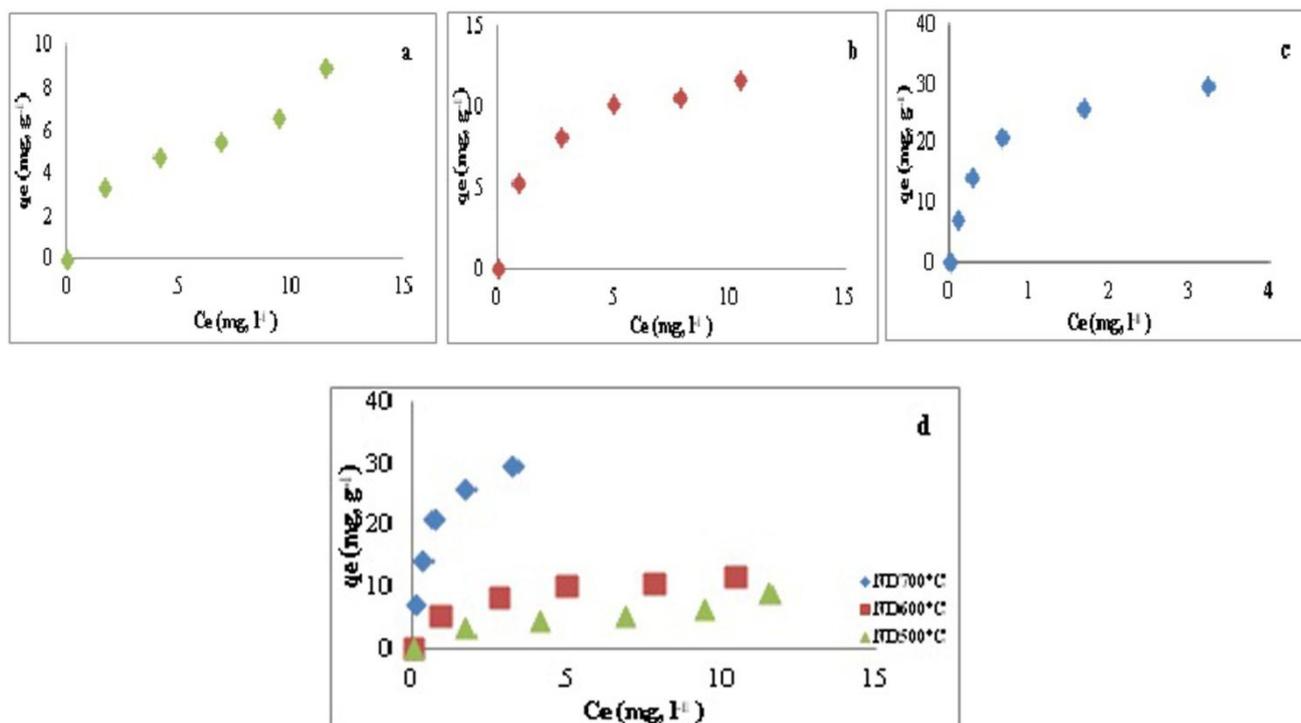


Figure 39.b : Isothermes d'adsorption du Paracétamol par les ND. ($\text{pH}=6$, $T=25^\circ\text{C}$, $W=300$ tr/min).
 (a) : ND 500°C, (b) : ND 600°C, (c) : ND 700°C, (d) : l'ensemble des ND.

II.2.2.1 Isotherme de Langmuir

Cette isotherme est décrite dans le chapitre bibliographique [206], les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$ [307]. La représentation de cette équation pour l'adsorption de paracétamol par les GO et ND à différentes températures est présentée sur la figure 41, en traçant une droite de pente de $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$.

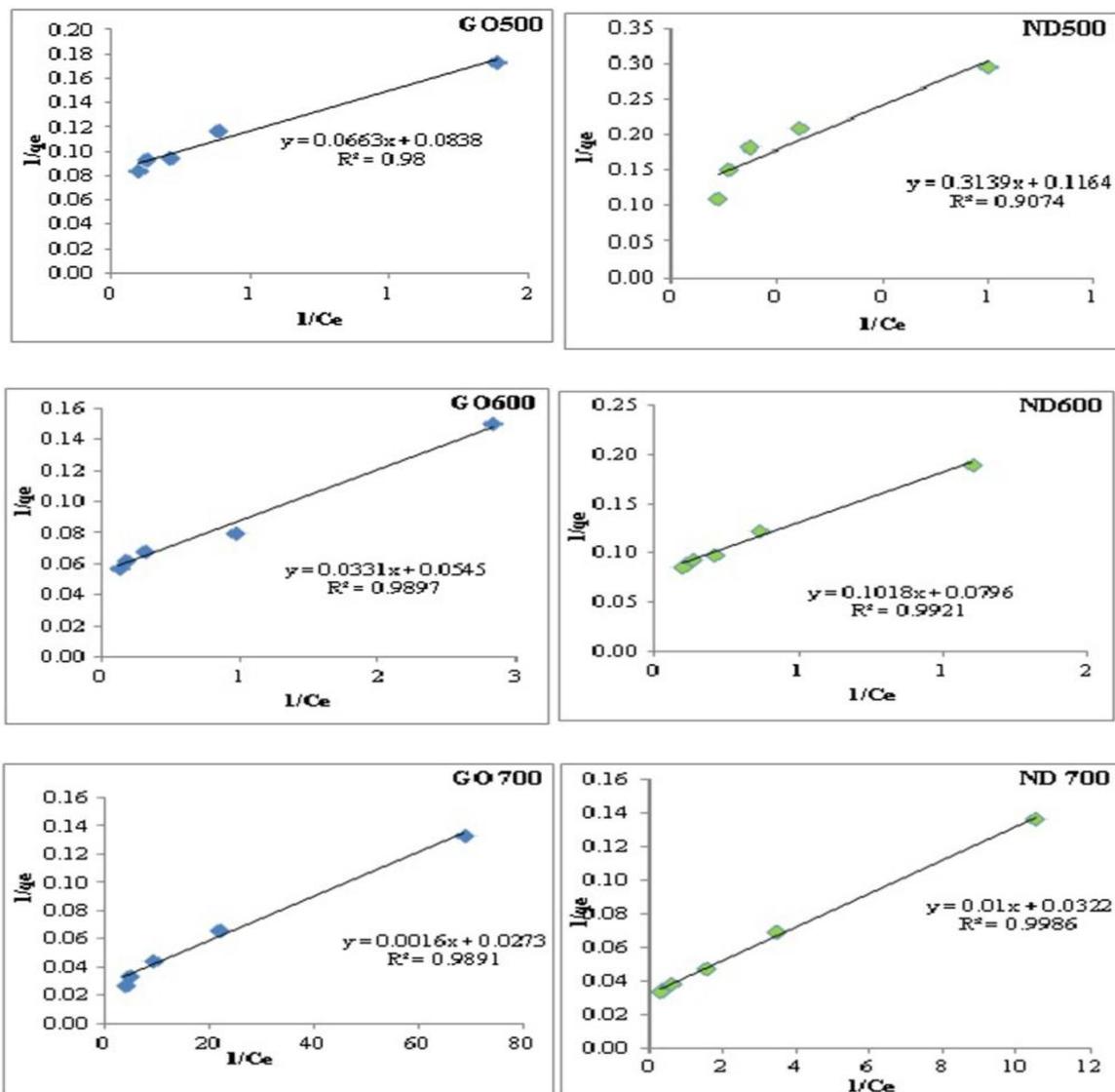


Figure 40 : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir des différents charbons préparés (GO et ND) à 25°C.

II.2.2.2 Isotherme de Freundlich

Cette isotherme est décrite dans le chapitre bibliographique [213], la représentation graphique de la variation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ conduit à des droites de régression à partir desquelles les valeurs théoriques n et K_F sont calculées. Ces droites linéaires sont tracées respectivement pour le paracétamol à GO et ND à différentes températures de traitement sur la figure 42.

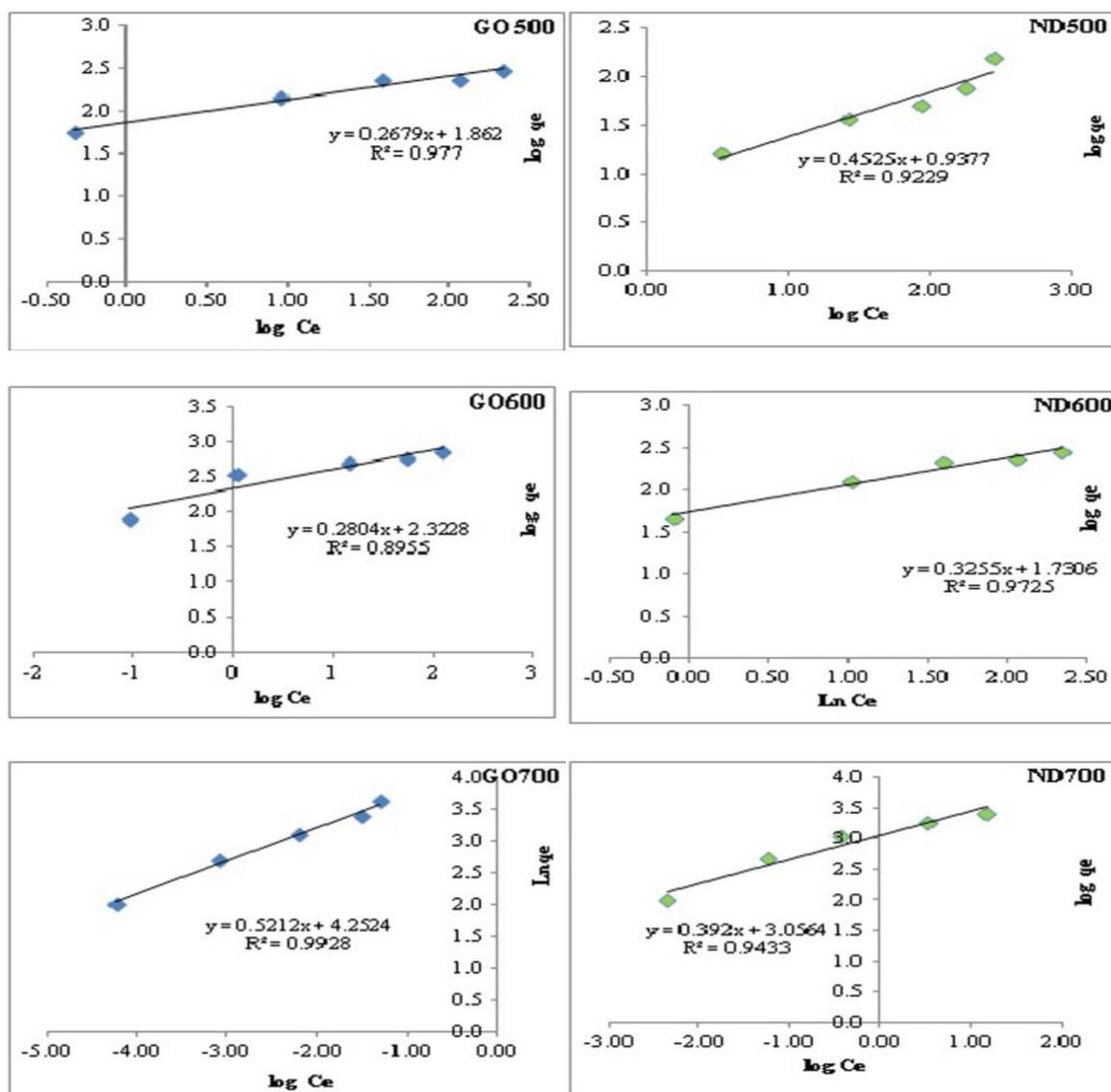


Figure 41 : Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich des différents charbons préparés (GO et ND) à 25°C.

II.2.2.2 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [219] est décrit par la relation suivante:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{Eq. 7})$$

Où :

$B = RT/b$ (Constante de Temkin) b : (J/mol), R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K)

T : température (°K)

A : constante d'adsorption (L/g),

Les résultats de la linéarisation des isothermes expérimentaux par le modèle de Temkin q_e en fonction de $(\ln C_e)$, sont présentés sur la figure 43.

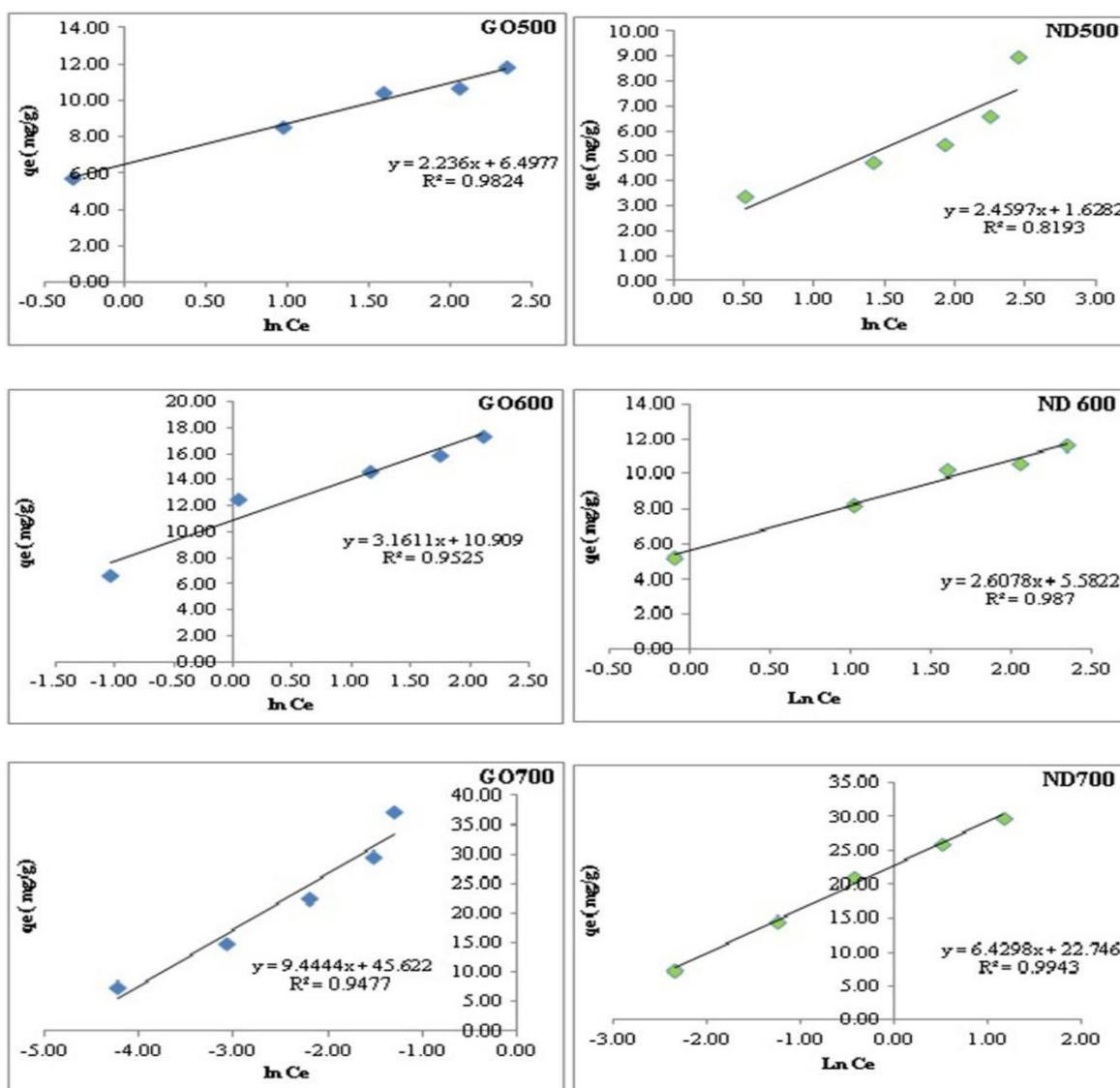


Figure 42 : Représentation linéaire de l'isotherme Temkin des différents charbons préparés (GO et ND) à 25°C.

II.2.2.4 Isotherme Dubinin et Radushkevich (D-R)

L'isotherme de D-R suppose une surface hétérogène [227], l'équation de D-R. est exprimée comme suit [308] : $\ln q_e = \ln q_{DR} - B \varepsilon^2$ (Eq. 10)

Où q_e : est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

q_{DR} : est la quantité maximale d'adsorbat (la capacité théorique de saturation) (mg/ g),

C_e : la concentration en équilibre des ions paracétamol en solution (mg/ L),

B : une constante liée à l'énergie d'adsorption $(\text{kJ/mol})^2$.

Un graphe linéaire de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 donne les valeurs de q_{DR} et B à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 44.

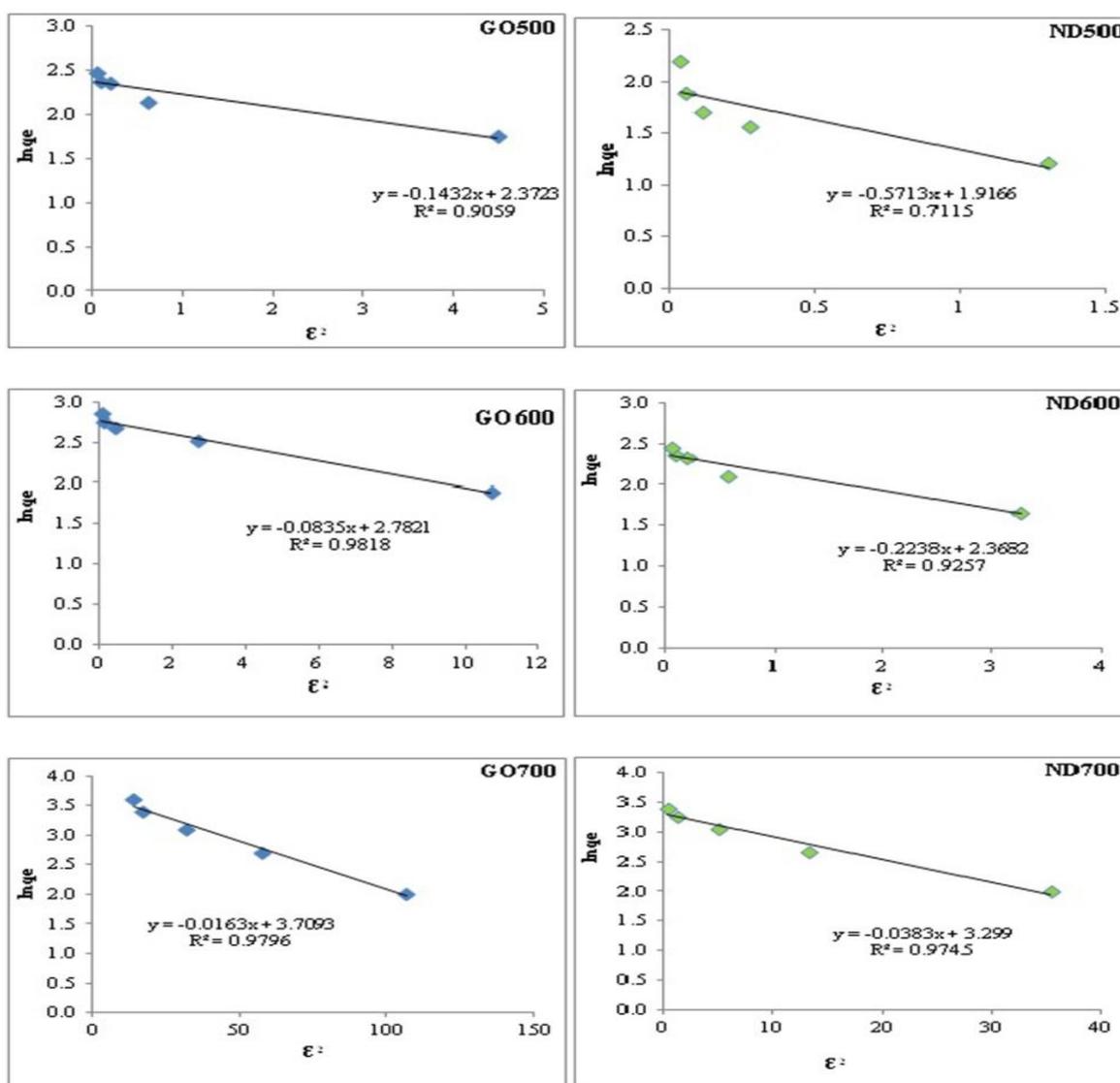


Figure 43 : Représentation linéaire des isothermes de D-R des différents charbons actifs à la température de 25°C.

Les paramètres des isothermes obtenus à partir des courbes d'ajustement par les différents modèles sont donnés dans le tableau 11. Nous pouvons voir que la capacité d'adsorption maximale a été obtenue par le GO 700°C était de 37.12 mg/g, tandis que dans le cas de ND 700°C était de 29.74 mg/g, les valeurs de la capacité d'adsorption (q_e , cal) de GO et ND à 700°C, sont supérieures à ceux de 500°C et 600°C affichés respectivement, Cependant, dans des conditions d'équilibre, le GO 700°C montre une capacité d'adsorption supérieure à celle obtenue par le ND 700°C.

Les capacités d'adsorption (q_{max}) déterminées par les isothermes Langmuir et D-R augmentent avec l'augmentation de la température de traitement thermique pour tous les échantillons. Les valeurs de R_L étaient inférieures à 1, ce qui indique que l'adsorption est un processus favorable [307].

On a étudié aussi le constant d'adsorption (K_F) et l'intensité d'adsorption (n). Les valeurs de K_F calculées étaient de 70.27 l/g et 21.25 l/g pour le GO et le ND à 700°C, respectivement, montrant une affinité appréciable pour l'adsorption de paracétamol. La plus grande valeur de K_F pour le GO indique la même tendance que l'on trouve dans l'isotherme de Langmuir, à savoir le GO est plus efficace pour le retrait de paracétamol par rapport au ND. Les valeurs de n pour l'adsorption de paracétamol par le GO et de ND à 700°C était de 1.919 et 2.551, respectivement, et qui sont supérieures à 1 dans tous les cas. La valeur de n allant de 1 à 10 montre l'adsorption favorable pour tous les charbons étudiés et montre que le modèle Freundlich est applicable [309] et pourrait être de nature physique [310] qui indiquent une bonne adsorption [277]. Tous les résultats obtenus par le GO sont similaires à celles obtenus par le CAC.

Les valeurs de coefficient de corrélation R^2 seules sont insuffisantes pour déterminer le meilleur modèle isotherme pour représenter les données expérimentales car elles sont généralement supérieures à 0,90 pour les quatre modèles, mais le modèle de Langmuir correspond mieux aux données expérimentales avec les coefficients de corrélation les plus élevés: GO ($R^2 \geq 0,98$), ND ($0,907 \leq R^2 \leq 0,998$) par rapport aux autres modèles: Freundlich, Temkin et D-R, et en outre, les valeurs maximales théoriques de la capacité d'adsorption de GO et de ND données par les équations de Langmuir et D-R (q_e , cal) étaient comparables aux valeurs mesurées expérimentalement (Tableau 11), ainsi les modèles de Langmuir et D-R peuvent parfaitement décrire le comportement d'adsorption de paracétamol sur les grignons

d'olive et les noyaux de dattes . Ceci indique que l'adsorption de paracétamol sur GO et ND se déroule comme une adsorption monocouche sur une surface qui est homogène dans l'adsorption par affinité. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption de Paracétamol sur du charbon actif [269, 276, 277].

Tableau 13 : Les constantes d'isotherme calculées (Langmuir, Freundlich, Temkin et D-R) pour l'adsorption de paracétamol sur les charbons préparés.

Charbons	Grignons d'olives			Noyaux de dattes			CAC
	500°C	600°C	700°C	500°C	600°C	700°C	
$q_{e,exp}$ (mg/g)	11.86	17.37	37.12	8.96	11.69	29.74	36.71
Langmuir							
$q_{e,cal}$ (mg/g)	11.93	18.34	36.63	8.59	12.56	31.05	34.84
K_L (l/mg)	1.26	1.64	17.24	0.370	0.781	3.22	19.23
R_L	$4.97 \cdot 10^{-2}$	$3.86 \cdot 10^{-2}$	$3.82 \cdot 10^{-3}$	1.5110^{-1}	$7.80 \cdot 10^{-2}$	$2.01 \cdot 10^{-2}$	0.003
R^2	0.98	0.989	0.989	0.907	0.992	0.998	0.964
Freundlich							
K_F (l/g)	6.43	10.20	70.27	2.55	5.64	21.25	54.09
$1/n$	0.267	0.280	0.521	0.452	0.325	0.392	0.454
R^2	0.977	0.895	0.992	0.922	0.972	0.943	0.991
Dubin et Radushkevich (D-R)							
$q_{e,cal}$ (mg/g)	10.72	16.15	40.82	6.79	10.67	27.08	36.87
B (kJ/mol) ²	0.143	0.083	0.016	0.571	0.223	0.038	0.015
R^2	0.905	0.981	0.979	0.711	0.925	0.974	0.966
Temkin							
A_T (l/g)	18.36	31.48	122.25	1.93	8.55	34.53	136.88
B	2.236	3.161	9.444	2.459	2.6078	6.429	8.411
R^2	0.982	0.952	0.947	0.819	0.987	0.994	0.961

II.2.3 Cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés pour clarifier le mécanisme d'une sorption de soluté de la solution aqueuse sur un adsorbant, en tenant compte de la littérature, la cinétique d'adsorption de paracétamol sur des grignons d'olive et de noyaux de dattes a été évaluée par les modèles de pseudo-first ordre et le pseudo-second ordre, basés sur l'adsorption de la phase solide [311,312] et le modèle de diffusion intra particulaire a également été utilisé comme une première approche pour identifier l'étape limitant l'adsorption et les mécanismes de diffusion / de transport au cours d'adsorption de l'adsorbat [313].

II.2.3.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Après intégration de l'équation de pseudo premier-ordre (Partie bibliographique, chapitre 03) en appliquant des conditions, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, on obtient

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq. 12})$$

Où q_e est la quantité de paracétamol adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_t la quantité de colorant de paracétamol adsorbée au temps t (mg/g) et k_1 est la constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier-ordre (min⁻¹).

Les graphiques des représentations linéaires du $\log (q_e - q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption de paracétamol, représentés sur la Figure 45, ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses (k_1), et les coefficients de corrélation (Tableau 14). Les valeurs de q_e et k_1 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

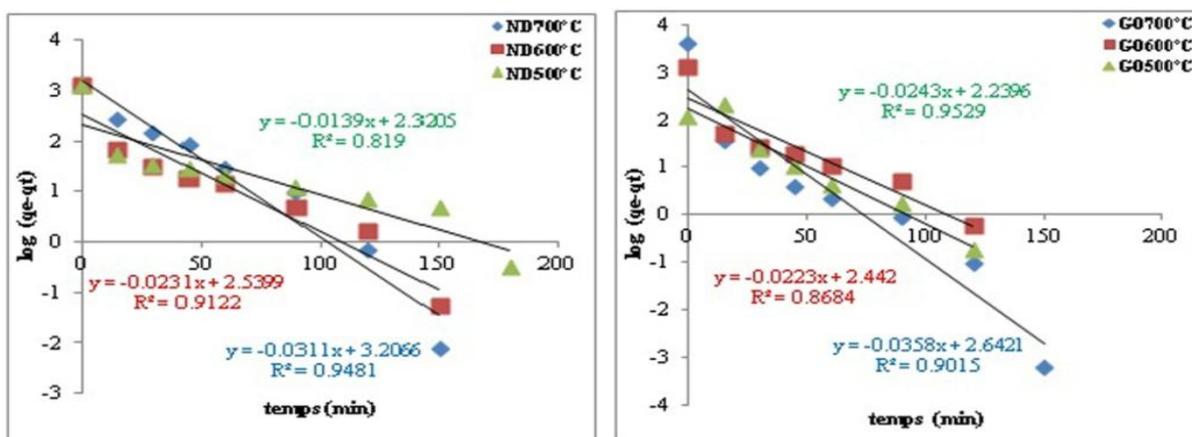


Figure 44 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de paracétamol sur les charbons préparés ensemble. Conditions : C0=100 μ ML, pH= 6, W= 300tr/min, T= 20°C.

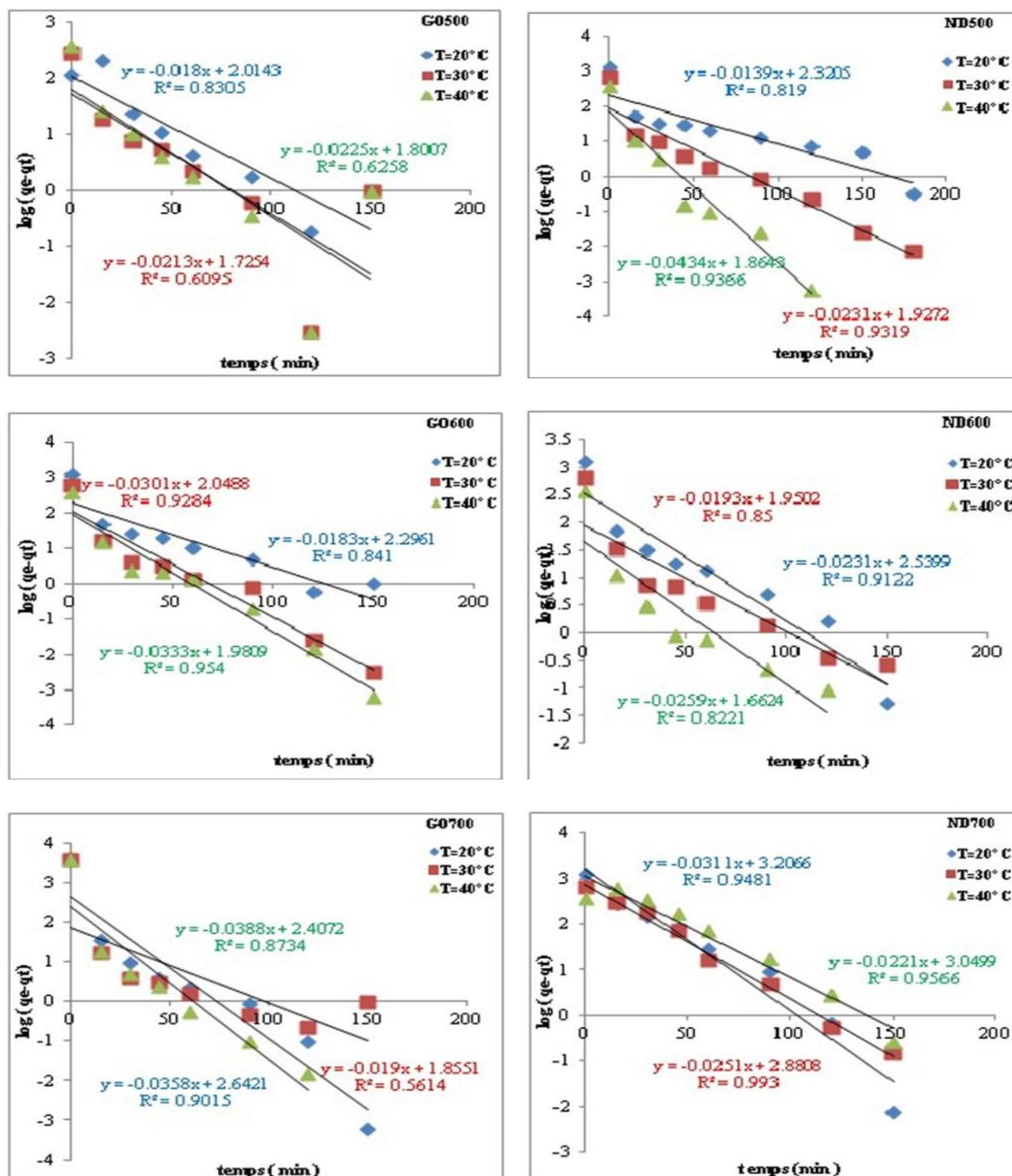


Figure 45 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de paracétamol sur les charbons préparés à différentes températures de traitement. Conditions : $C_0=100 \mu\text{Ml}$, $\text{pH}=6$, $W=300\text{tr/min}$.

2.2.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

L'intégration de l'équation cinétique de pseudo second ordre de Ho et de MacKay (Partie bibliographique, chapitre 03) donne la relation linéaire :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 14})$$

Où q_e est la quantité du paracétamol adsorbée à l'équilibre (mg/g), k_2 est la constante de la vitesse d'équilibre du pseudo second ordre (g/ mg.min) et h est la vitesse d'adsorption initiale ($h = k_2 q_e^2$) en (mg/g/min) [234].

Les valeurs de q_e et k_2 et les coefficients de corrélation ont été calculés à partir de la pente et l'interception, respectivement, de la parcelle $\frac{t}{qt}$ par rapport à t et sont représentés sur la figure 47.

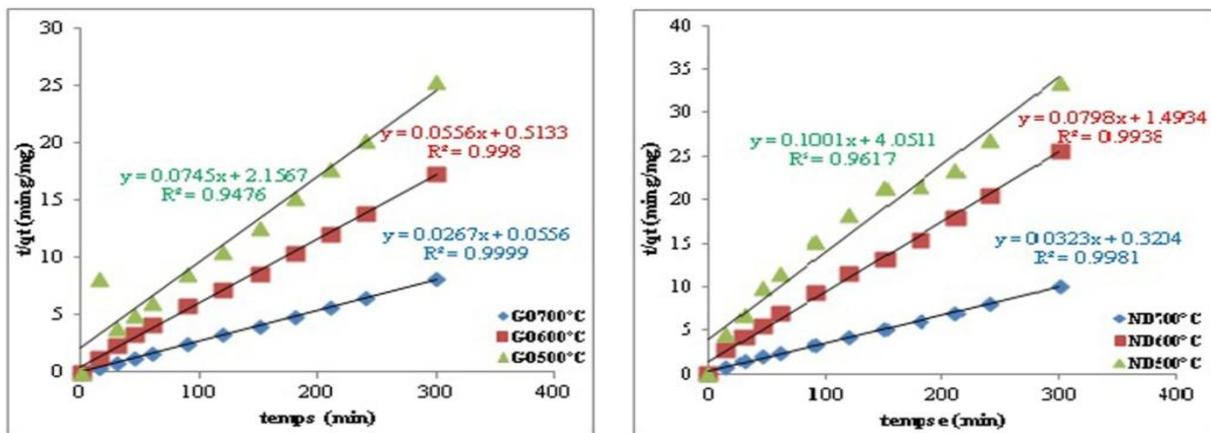


Figure 46: Cinétique d'adsorption de pseudo second ordre de paracétamol sur les charbons préparés ensemble (GO et ND). Conditions : $C_0=100 \mu\text{Ml}$, $\text{pH}= 6$, $W= 300\text{tr/min}$, $T= 20^\circ\text{C}$.

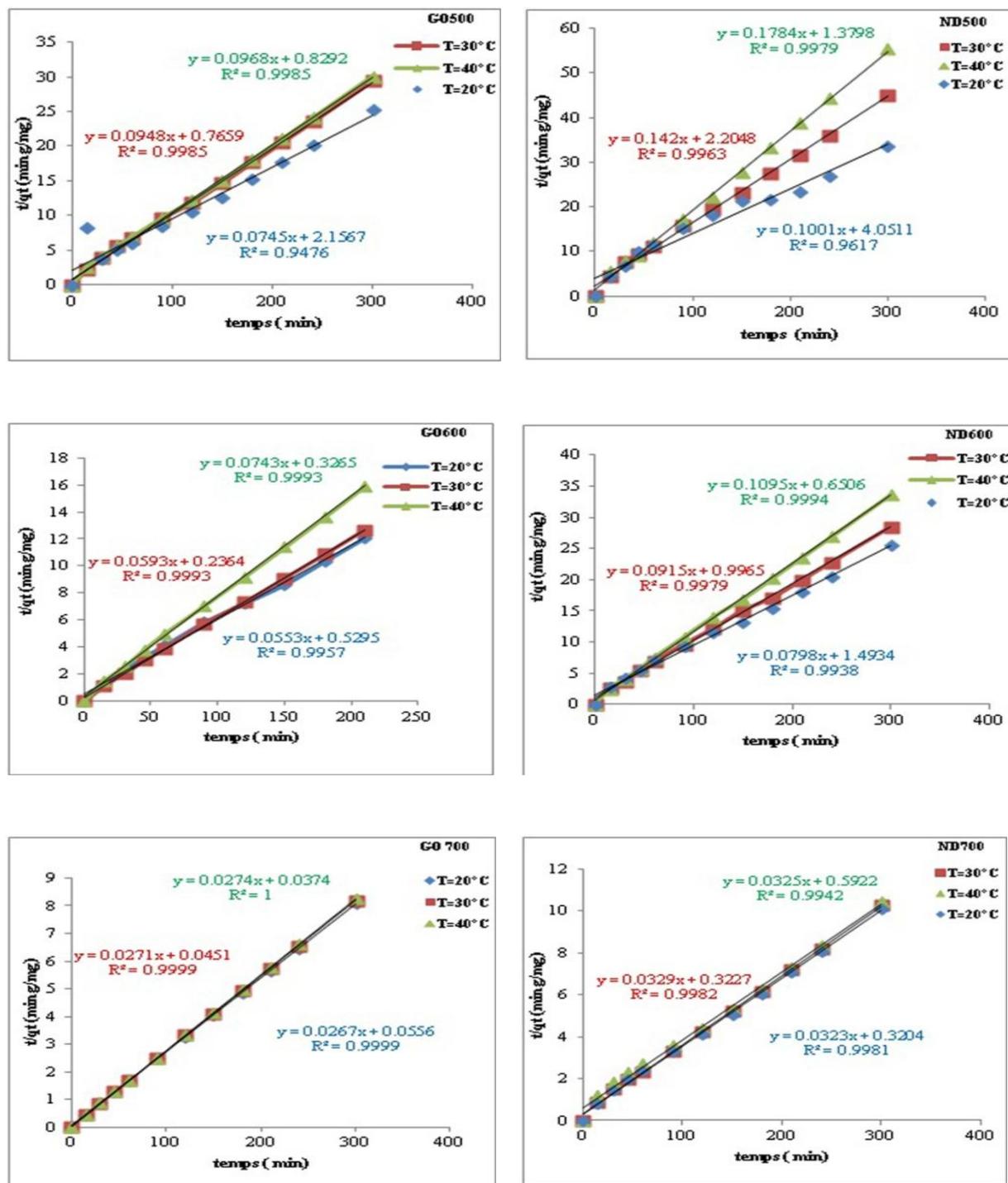


Figure 47 : Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de paracétamol sur les charbons préparés à différentes températures du système. Conditions : $C_0=100 \mu\text{Ml}$, $\text{pH}=6$, $W=300\text{tr/min}$.

2.2.1.2. Diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particulaire est le facteur de contrôle de taux d'adsorption de l'adsorbat qui varie avec la racine carrée du temps à partir de l'équation proposée par Weber et Morris :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 15})$$

Où

K_{int} : Le constant de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g^{1/2}/min)

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

C : Représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite (mg/g) [314].

t : Temps (min)

Le coefficient de diffusion, D, pour le transport intra particulaire de paracétamol est également été calculé en utilisant la relation suivante : [237]

$$D = \frac{\pi}{8640} \left(\frac{dp \cdot K_i}{q_e} \right)^2 \quad (\text{Eq. 16})$$

La Figure 49 montre les courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$ (temps) pour tous les charbons de GO et ND, respectivement. Les valeurs de K_{int} , C et D sont mentionnées dans le Tableau 12.

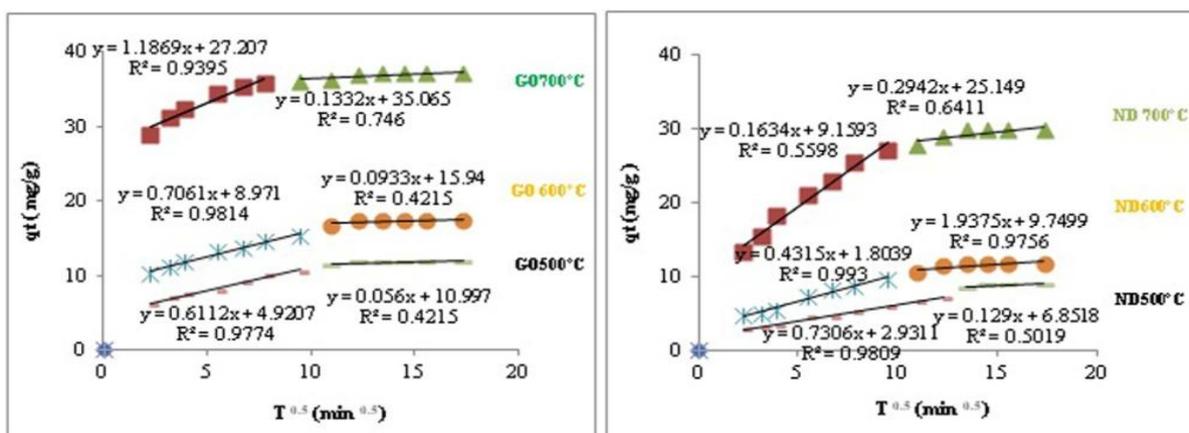


Figure 48 : Graphiques de la cinétique d'adsorption du paracétamol suivant le modèle de diffusion intra particulaire pour les charbons de GO et ND traités de 500°C à 700°C.

Le Tableau 14 présente les constantes de vitesses des pseudo premier-ordre k_1 , les constantes des vitesses de pseudo second-ordre k_2 et h (vitesse initiale d'adsorption), le paramètre de vitesse k_{int} du modèle de diffusion intraparticulaire, la constante C (qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite), la capacité d'adsorption d'équilibre calculée $q_{e,the}$ (théorique) et la capacité d'adsorption d'équilibre expérimentale $q_{e,exp}$ (expérimentale) pour les différents charbons étudiés. La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur du coefficient de régression linéaire, R^2 .

Le processus d'adsorption suivie la cinétique de pseudo-second ordre pour l'ensemble des charbons traités (grignons d'olive et de noyaux de dattes) affichée dans les Figures 47 et 48, qui ont été testées parce que le coefficient de régression linéaire (R^2) pour ce modèle est le plus proche de l'unité, et, en outre, les valeurs théoriques ($q_{e,the}$) étaient similaires à celles qui ont été obtenues expérimentalement ($q_{e,exp}$) (tableau 12) par rapport aux coefficients de régression obtenus par la cinétique pseudo first ordre qui ont été très défavorables. Ce modèle cinétique suppose que l'étape de contrôle de vitesse dépend des interactions physico-chimiques entre l'adsorbat, et les groupes de surface des adsorbants [315].

A partir des paramètres cinétiques présentés dans le tableau 12, on peut conclure que la constante de vitesse, k_2 , et le taux d'adsorption initial, h , augmente avec l'augmentation de la température de traitement de GO et ND et même les valeurs de GO sont presque similaires avec celles de CAC. Par conséquent, les valeurs de q_e , la constante de vitesse, k_2 , et de taux d'adsorption initial, h , trouvées pour GO700°C sont de 37.12 mg g⁻¹, 0.0128 g mg⁻¹ min⁻¹ et de 17.63 mg g⁻¹ min⁻¹, ces valeurs sont largement supérieures à celles obtenus par le ND700°C qui sont : 29.74 mg g⁻¹, 0.0032 mg g⁻¹ min⁻¹ et de 2.83 mg g⁻¹ min⁻¹ respectivement, certainement en raison des volumes de pores supérieurs (pores de transport) de ces échantillons, ce qui favorise la diffusion d'adsorbat sur la structure poreuse, Cela se produit peut-être parce que la force motrice qui a causé interaction avec les sites actifs des adsorbants a également augmenté [316]. Ces résultats donnent un accord avec les résultats obtenus par l'analyse de MEB.

Le modèle de diffusion intra particulaire a également été utilisé comme une première approche pour identifier l'étape limitant d'adsorption et les mécanismes de diffusion / de transport au cours d'adsorption de paracétamol. Dans la présente étude, toute parcelle n'a pas été adoptée par l'origine. Ceci indique que la diffusion intra particulaire n'est pas la seule

étape limitante, mais également d'autres modèles cinétiques peuvent contrôler la vitesse d'adsorption [237]. Cela confirme également que l'adsorption du paracétamol sur l'adsorbant est un processus à plusieurs étapes (deux étapes différenciées ont été détectées dans tous les adsorbants) impliquant une adsorption à la surface externe et la diffusion vers l'intérieur [317,318]. La partie initiale incurvée de la parcelle représente la diffusion d'adsorbat dans la couche limite (ce qu'on appelle le transfert de masse externe); la deuxième représente la phase d'adsorption progressive où les molécules de l'adsorbat diffuse à travers la porosité du charbon traité (diffusion intra particulaire) jusqu'à ce que le plateau d'équilibre (ligne parallèle à des temps plus longs) soit atteint [319,320].

Le tableau 14 montre les paramètres correspondant au modèle, dans les deux étapes, les valeurs de k_{i1} et de k_{i2} de GO et de ND augmentent avec l'augmentation de la température de traitement de 500 °C à 700 °C. On remarque aussi que les valeurs k_{i1} supérieures à celles de k_{i2} et ça peut être attribuée à une très lente diffusion de l'adsorbat (Paracétamol) de la pellicule de surface dans les pores, qui sont les sites d'adsorption les moins accessibles, Les résultats montrent que les valeurs d'interception de C augmentent avec l'augmentation de la température de traitement et même augmentent de la première étape vers la deuxième étape.

Les résultats montrent que les valeurs d'interception C pour GO sont supérieures à celles de ND (pour la première étape : de 27.20 mg g⁻¹ avec 9.74 mg g⁻¹ et pour la deuxième étape de 35.06 mg g⁻¹ avec 25.14 mg g⁻¹ pour le GO700 et ND700, respectivement), cette augmentation fournit également une mesure de l'abondance de soluté adsorbée sur la couche limite. Les valeurs des coefficients de diffusion, D_1 et D_2 , pour tous les adsorbants traités diminuent de première étape à la deuxième étape, en raison de la faible concentration en solution ainsi que moins de sites d'adsorption disponibles [321].

Tableau 14 : Paramètres cinétiques du model pseudo premier ordre, pseudo-second-order et le model diffusion intra-particules d'adsorption de paracétamol par les GO et les ND.

Charbons	Grignons d'olive			Noyaux de datte			CAC
	500°C	600°C	700°C	500°C	600°C	700°C	
$q_{e, \text{exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	11.86	17.37	37.12	8.96	11.69	29.74	36.71
Pseudo Premier Ordre							
$q_{e, \text{the}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	9.38	11.49	14.04	10.18	12.67	24.69	4.08
$K_1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	5.59	5.13	8.24	3.20	5.31	7.16	0.109
R^2	0.952	0.868	0.901	0.819	0.912	0.948	0.538
$R\%$	31.37	45.97	98.19	23.70	30.95	78.69	97.13
Pseudo-Second-Order							
$q_{e, \text{the}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	13.42	18.08	37.45	9.99	12.53	30.95	37.03
$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0.0025	0.0057	0.0128	0.0024	0.0042	0.0032	0.036
$h \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0.351	1.719	17.63	0.192	0.573	2.83	48.51
$t_{1/2} \text{ (min)}$	33.72	10.10	2.10	46.50	20.36	10.50	0.756
R^2	0.947	0.995	0.999	0.961	0.993	0.998	0.999
Model Diffusion Intra-Particles							
$C_1 \text{ mg/g}$	4.92	8.97	27.20	1.80	2.93	9.74	29.85
$D_1 \text{ (cm min}^{-1}\text{)}$	$1.50 \cdot 10^{-14}$	9.3810^{15}	$5.79 \cdot 10^{-15}$	$1.31 \cdot 10^{-14}$	2.2110^{-14}	$2.4 \cdot 10^{-14}$	5.3410^{-15}
R^2	0.977	0.981	0.939	0.993	0.980	0.975	0.937
$K_{i1} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.611	0.706	1.186	0.431	0.730	1.937	1.127
$K_{i2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.056	0.093	0.133	0.129	0.163	0.294	0.038
$C_2 \text{ mg/g}$	10.99	15.94	35.06	6.85	9.15	25.14	36.23
Rr^2	0.421	0.421	0.746	0.501	0.559	0.641	0.373
$D_2 \text{ (cm min}^{-1}\text{)}$	$1.26 \cdot 10^{-16}$	1.6210^{16}	7.2810^{-17}	$1.17 \cdot 10^{-15}$	$1.10 \cdot 10^{-15}$	$5.54 \cdot 10^{-16}$	$6.08 \cdot 10^{-18}$

2.2.4. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques d'une procédure de sorption sont essentiels pour déterminer si la procédure est spontanée ou non. Le changement d'énergie libre de Gibbs est la mesure essentielle de la spontanéité [238,322]. La réaction se produit spontanément à une

température donnée si elle est négative. L'énergie libre et l'entropie sont des facteurs nécessaires afin de déterminer le sens du processus réactionnel.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG) pour l'adsorption du paracétamol sur les grignons d'olive et les noyaux de dattes ont été déterminés selon l'équation [241,312]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K \quad (\text{Eq. 18})$$

La constante d'équilibre K , qui représente le rapport entre la concentration du soluté qui est adsorbé, et la concentration de soluté restant en solution, peut être calculée en utilisant l'expression suivante:

$$K = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \quad \text{Selon, Önal et al. [312],}$$

La variation de l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 de l'adsorption sont obtenus à partir de la pente et l'interception d'une parcelle de $\ln K$ vs $1/T$ [244], représentée sur la figure 50, qui est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln K = \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} \quad (\text{Eq. 19})$$

Où R est la constante universelle des gaz ($8,314 \text{ j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température absolue (K).

Les paramètres thermodynamiques calculés sont donnés dans le tableau 15.

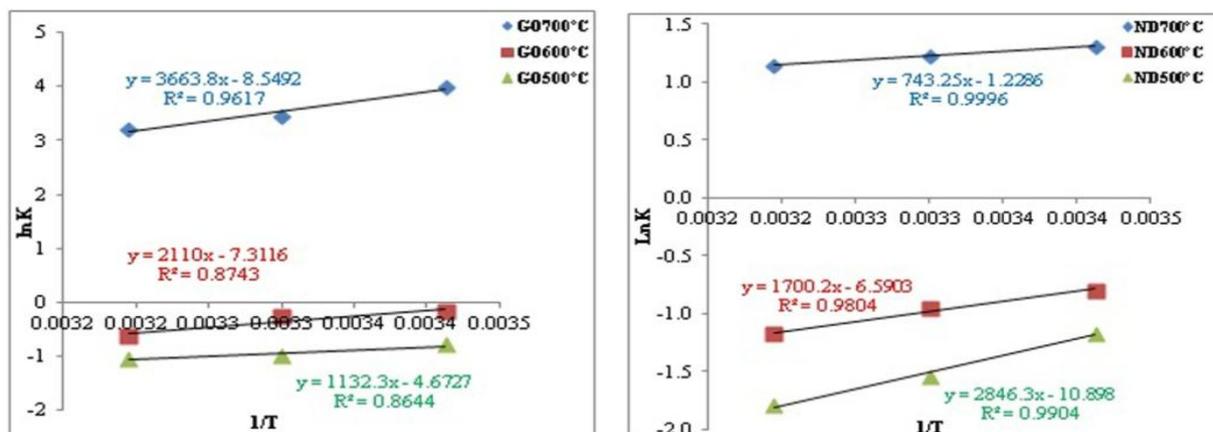


Figure 49 : Relation entre la constante d'équilibre ($\ln K$) et la température d'adsorption de paracétamol sur GO et ND à 500°C , 600°C et à 700°C ($C_0=100 \mu\text{M}$, $\text{pH}= 6$, $W= 300\text{tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$).

Les valeurs de ΔG sont positives pour GO et ND traités à 500°C et 600°C, cela indique que le processus d'adsorption du paracétamol est non spontané, indépendant de la température. Un comportement similaire a été obtenu par Márjore Antunes et Özcan [304, 323], selon ces auteurs, les valeurs positives de ΔG indiquent la présence d'une barrière d'énergie au cours du processus d'adsorption. Dans le cas d'adsorption de l'adsorbat, cette barrière d'énergie provenait probablement du fait de la répulsion entre les charges négatives qui étaient présentes à la fois sur la surface de l'adsorbant et les structures d'ions d'adsorbat.

Pour l'adsorption de paracétamol sur GO et ND traités à 700°C est un processus spontané parce que les valeurs de ΔG sont négatives, ce qui confirme l'affinité du GO et ND à 700°C pour l'adsorption de paracétamol. En général, une valeur de ΔG entre 0 et -20kJ / mol est compatible avec l'interaction électrostatique entre les sites d'adsorption et l'ion d'adsorption (adsorption physique) [269, 324,325].

La nature exothermique est également indiquée par la diminution de la quantité d'adsorption à des températures croissantes. En outre, les ΔH_{ads}^0 était inférieure à 40 kJ / mol, ce qui suggère un procédé d'adsorption physique [312] et confirme la nature exothermique, dans notre cas, l'augmentation de la température d'adsorption entraîne la diminution de la quantité de paracétamol adsorbée, ce qui suggère la nature exothermique de processus d'adsorption [239,275]. De plus, les valeurs de l'enthalpie négatives ont indiqué que le processus d'adsorption était énergétiquement favorable [326].

En ce qui concerne la valeur négative de ΔS_{ads}^0 (par exemple : $\Delta S = -71.07$ J/mol K pour GO700°C et $\Delta S = -10.21$ J/mol K pour les ND700°C), suggère une diminution aléatoire dans l'interface solide-solution lors de l'adsorption du paracétamol sur les grignons d'olive et les noyaux de dattes [327-329], on remarque que l'adsorption de paracétamol par le ND est plus aléatoire dans l'interface solide-solution par rapport au GO.

Tableau 15 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de paracétamol sur les grignons d'olive et les noyaux de dattes.

Charbons	q_e , exp (mg g ⁻¹)			ΔG^0_{ads} (KJ/mol)			ΔH^0_{ads} (KJ/mol)	ΔS^0_{ads} (J/mol K)	R^2
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C			
CAC	36.71	36.35	35.91	- 8.58	- 8.12	-7.66	-22.04	- 45.92	1
<i>Grignons d'olive</i>									
500°C	11.86	10.20	9.96	1.90	2.49	2.66	-9.41	-38.84	0.864
600°C	17.37	16.57	13.19	0.387	0.622	1.61	-17.54	-60.78	0.874
700°C	37.12	36.64	36.31	-9.74	-8.69	-8.33	-30.46	-71.07	0.961
<i>Noyaux de dattes</i>									
500°C	8.96	6.66	5.41	2.842	3.878	4.648	-23.66	-90.60	0.990
600°C	11.69	10.53	8.92	1.954	2.390	3.055	-14.13	-54.79	0.980
700°C	29.74	29.22	28.65	-3.184	-3.088	-2.979	-6.17	-10.21	0.999

II.3. DESORPTION DU PARACETAMOL

La désorption de paracétamol à partir du charbon préparé (GO et ND traités à 700°C) saturé a été étudiée en utilisant deux réactifs NaOH et HNO₃. Avant l'étude de désorption, une quantité fixe de charbon préparé (GO700, ND700) a été ajoutée à la solution de paracétamol de concentration initiale de 100 µM et équilibrée pendant un temps prédéterminé (3 heures). Une fois l'équilibre atteint, le charbon saturé par le paracétamol a été ajouté à 25 ml de solution diluée de NaOH (0,1 M) et de HNO₃ (0.1N). Les aliquotes des échantillons ont été prélevées à un intervalle de temps prédéterminé et analysées en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis.

Les résultats en termes de la capacité de rétention Paracétamol en fonction de la température de la solution et de temps sont montrés sur les figures 50.a et 50.b. Les figures 50 (a et b) ci dessous montrent que le HNO₃ est le plus efficace par rapport NaOH et que la désorption est très lente pour les deux charbons. Le pourcentage de désorption de GO700°C est de 55.29% et 43.16 avec 34.48 % et 22.91% pour le ND700°C par HNO₃ et NaOH respectivement.

Le pourcentage élevé de la désorption obtenu en utilisant une solution 0.1N de HNO₃ peut être expliqué par l'instabilité des complexes formés avec les sites actifs de la surface des charbons.

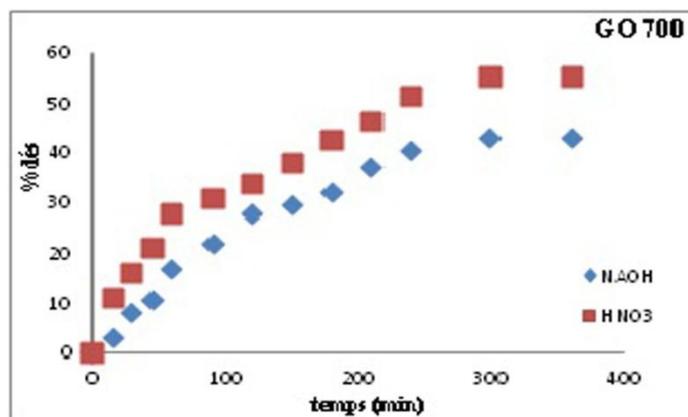


Figure 50.a : Etude de la cinétique de la désorption du paracétamol sur GO700°C.

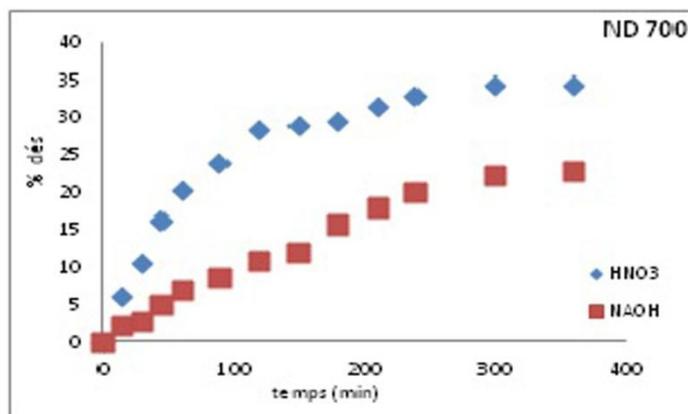


Figure 50.b : Etude de la cinétique de la désorption du paracétamol sur ND 700°C.

II.4. ETUDE DE L'ADSORPTION DYNAMIQUE

Les essais d'adsorption en lit fixe ont été effectués dans une colonne de verre, une quantité pondérée de charbon préparé (GO 700 et ND 700) était garnie entre deux tranches de laine de verre inerte à l'intérieur de la colonne. La solution de paracétamol a été pompée vers le haut à travers la colonne à un débit contrôlé en utilisant une pompe péristaltique. Les courbes de percée ont été obtenues en surveillance continue des concentrations d'effluents par spectrométrie UV. Quatre tests ont été effectués pour étudier l'influence du débit (3 et 5 ml/min) et la longueur du lit (1 et 3 cm) de charbon préparé (GO 700, ND700) sur l'adsorption cinétique aux conditions expérimentales : $C_0=100 \mu\text{M}$, $\text{pH}=6$ et $T=20^\circ\text{C}$.

II. 4.1. Effet du débit

Le débit est une caractéristique importante dans l'évaluation de la performance de la biosorption pour le traitement continu des eaux usées à l'échelle industrielle [330], l'effet du débit de percolation de l'adsorption du paracétamol a été étudié en faisant varier le débit (3 et 5 ml/min), tandis que la hauteur de lit et la concentration initiale en paracétamol sont restées constantes à 3cm et 100 μM , respectivement.

Les courbes de percée expérimentales sont représentées sur les figures 51.a et 51.b.

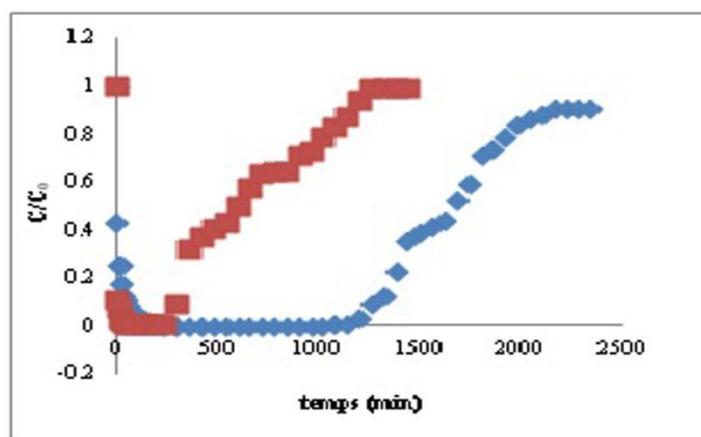


Figure 51.b: Effet du débit sur les courbes de percée de GO 700°C. $C_i= 100 \mu\text{M}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 6$, débit : (\blacklozenge 3 ml/min, \blacksquare 5ml/min).

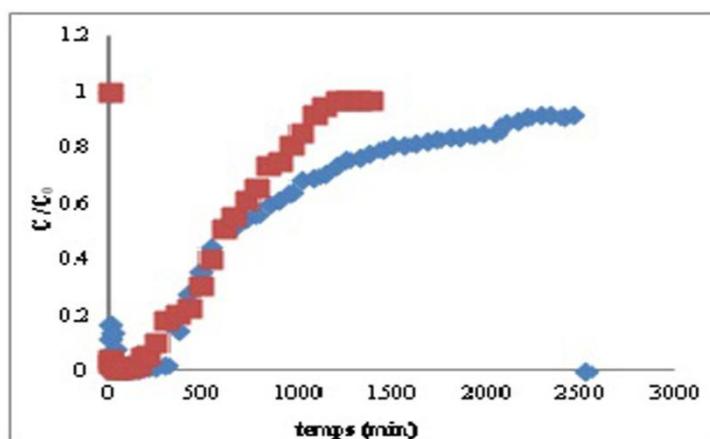


Figure 51.b: Effet du débit sur les courbes de percée de ND 700°C. $C_i= 100 \mu\text{M}$, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 6$, débit : (\blacklozenge 3 ml/min, \blacksquare 5ml/min).

La colonne performe bien au débit le plus bas. Le temps de passage de la colonne a été réduit de 35 à 21 h pour GO et de 39 à 20 h pour ND, avec l'augmentation du débit de 3 à 5 ml/min. Ce comportement était dû à la diminution du temps de séjour, qui limitait le contact de la solution de paracétamol sur les charbons préparés (GO700 et ND700).

A un débit le plus élevé, les ions de paracétamol n'ont pas eu suffisamment de temps pour se dissoudre dans les pores du charbon et ils quittent la colonne avant que l'équilibre se produise. Pour cette raison, le temps de saturation de la colonne a été réduit. Cette situation résulte d'une faible adsorption dans le milieu avec un pourcentage plus faible à un débit plus élevé.

A un débit plus faible, le temps de séjour de la solution de paracétamol dans la colonne a augmenté et les ions ont plus de temps pour se diffuser dans les pores du charbon (GO et ND) grâce à la diffusion intra-particulaire [246].

II. 4.1.1. Application du modèle de Thomas :

L'application du modèle de Thomas, nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques du modèle. Le modèle de Thomas est caractérisé par les courbes de $\ln((C_0/C)-1) = f(t)$. Ces courbes sont présentées dans la figure 52 ci-dessous.

Le modèle de Thomas donne un bon ajustement des données expérimentales, à tous les débits examinés, avec des coefficients de corrélation élevés supérieurs à 0,77. Ces valeurs montrent que la capacité du lit q_0 diminue avec un débit croissant, alors que la constante du modèle Thomas k_{Th} augmente avec un débit croissant de 3 à 5 ml/min. Peut être dû à la prédominance du mécanisme de fusion intraparticulaire à des débits plus faibles.

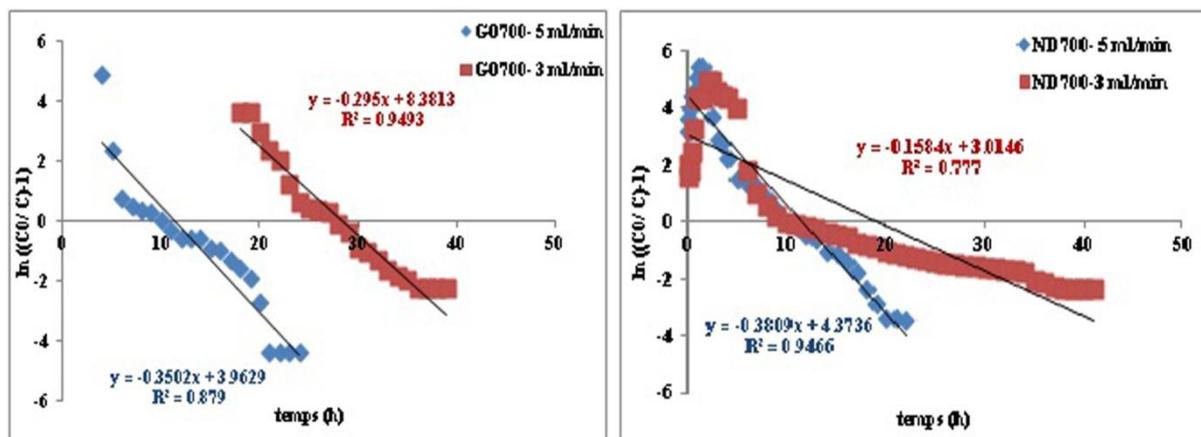


Figure 53 : Application du modèle de Thomas aux résultats obtenus à partir de courbes de percées relatives à l'influence du débit d'alimentation. Conditions : $C_i = 100 \mu\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$.

Tableau 16: Différents paramètres expérimentaux des courbes de percée et des paramètres caractéristiques du modèle Thomas, ainsi que les coefficients de détermination (R).

Paramètres	Valeurs expérimentales			Paramètres de model Thomas		
	t_p (min)	t_s (min)	q_{ads} (mg/g)	q_0 (mg/g)	K_{th} ($l\ mg^{-1}\ h^{-1}$)	R^2
GO 700°C						
3	1200	2160	97.97	77.36	0.0195	0.949
5	360	1260	95.25	51.46	0.0231	0.879
ND 700°C						
3	360	2340	106.14	54.26	0.0104	0.777
5	240	1200	90.72	52.08	0.0251	0.946

II.4.2. Effet de la hauteur du lit

L'adsorption de paracétamol sur colonne dépend de la quantité de charbon (GO et ND) dans la colonne. Les expériences ont été faites aux différentes longueurs de lit (1 et 3 cm) à des masses de 1 et 3 g, respectivement. La température, le débit et la concentration initiale en paracétamol sont constantes à 20°C, 3 ml/min et 100µM, respectivement.

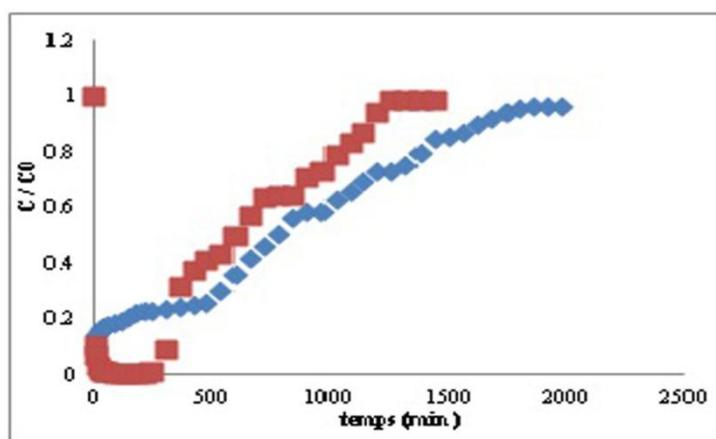


Figure 53.a: Effet de la hauteur du lit sur les courbes de percée de GO 700°C. $C_i = 100\ \mu\text{M}$, $T = 25\ ^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, débit = 3 ml/min : (\blacklozenge 3cm \blacksquare 1cm,).

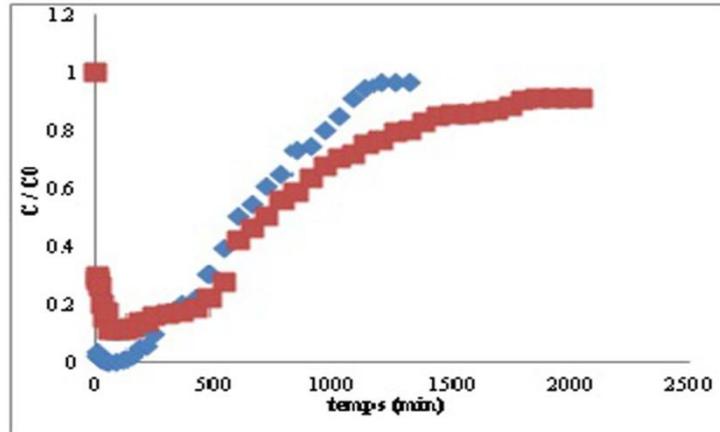


Figure 53.b: Effet de la hauteur du lit sur les courbes de percée de ND 700°C. $C_i = 100 \mu\text{M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, débit = 3ml/min : (■ 3cm, ◆ 1cm).

Comme observé sur les figures 53.a et 53.b, le temps de passage est affecté par la quantité de charbon. Selon les figures 54.a et 54.b, le temps de passage varie en fonction de la hauteur du lit. Nous obtenons des courbes de percée plus raides avec une diminution de la hauteur du lit. Le temps de percé diminue de 35 à 32 h pour GO et de 39 à 31 h, avec une diminution de la profondeur de 3 à 1 cm, les sites de liaison sont plus stricts à des profondeurs basses. Plus la hauteur est basse, la dispersion axiale prédomine dans le transfert de masse et réduit la diffusion des ions de l'adsorbat. Les ions n'ont pas assez de temps pour se dissoudre dans l'ensemble de la masse des adsorbants, en raison de laquelle la réduction du temps de pénétration se produit. Avec l'augmentation de la hauteur du lit, le temps de séjour de la solution dans la colonne a été augmenté, ce qui a permis aux ions de l'adsorbat de se dissoudre plus profondément à l'intérieur de l'adsorbant [331]. La capacité d'adsorption de paracétamol augmente également avec l'augmentation de la hauteur du lit.

Tableau 17: Différents paramètres expérimentaux des courbes de relatives à l'influence de la hauteur du lit.

Paramètres	t_p (min)	t_s (min)	q_{ads} (mg)
GO 700°C			
1 cm	600	1920	87.09
3 cm	1200	2160	97.97
ND 700°C			
1 cm	480	1860	84.36
3 cm	360	2340	106.14

CONCLUSION GENERALE

Des quantités colossales des résidus naturels ligno-cellulosiques (de grignons d'olives et de noyaux de datte) sont annuellement jetées dans la nature. Ces résidus peuvent être économiquement valorisés s'ils sont bien exploités. Ces derniers sont choisis dans le cadre de cette étude, et ont subi un mode de traitement thermique réalisé par la calcination de la matière première dans un four à moufle à différentes températures (de 500°C à 700°C).

Ce traitement a permis d'obtenir des charbons ayant des propriétés physico-chimiques et structurales comparables avec celles trouvés dans le charbon actif commercial et dans la littérature surtout les charbons GO700°C et ND700°C. Des surfaces spécifiques intéressantes ont été obtenues allant de 4.60 m²/g à 569.63 m²/g et de 3.76 m²/g à 466.55 m²/g pour GO et ND respectivement, A titre d'exemple, les résultats obtenus par le MEB montrent que la porosité augmente progressivement du brut vers le traité. Ces charbons ont été exploités pour tester leur performance à adsorber un produit pharmaceutique (paracétamol) en mode statique (batch) et dynamique (colonne).

Les résultats obtenus en mode statique, permettraient ainsi de les utiliser pour l'adsorption de ce polluant, mais dans des conditions opératoires bien déterminées. En effet, il a été constatées que :

- L'adsorption du paracétamol n'est pas grandement affectée par les changements de pH de 2 à 11 à la température ambiante 20°C.
- L'augmentation de la concentration initiale en paracétamol de 20 µM à 120 µM augmente sa capacité maximale d'adsorption de 7.52, 14.96, 22.40, 29.67, 37.12, 43.88 mg / g et de 7.32, 14.39, 21.07, 26.05, 29.74, 29.24 mg / g pour GO et ND traités à 700°C .
- Les capacités d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la température de traitement thermique des charbons (de 500°C à 700°C) et diminuent avec l'augmentation des températures de la solution (de 20°C à 40°C).
- Les capacités d'adsorption maximales (37.12 mg/g et de 29.74 mg/g) ont été obtenues pour les charbons de GO700°C et de ND700°C respectivement, pour une concentration initiale en paracétamol de 100µM.

Les essais d'adsorption de paracétamol sont en bon accord avec les modèles de Langmuir et de D-R. D'autre part, la cinétique d'adsorption est un peu rapide avec un temps d'équilibre de 180

minutes et suit convenablement le modèle du pseudo-second ordre, l'étude thermodynamique nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané, exothermique avec un caractère aléatoire dans l'interface solide-solution des charbons traités à 700°C. Les essais de régénération des charbons étudiés (GO700°C et ND700°C) après saturation ont montrés les limites d'usage de ces matériaux.

L'étude d'adsorption de paracétamol en mode dynamique sur les deux meilleures charbons préparés (GO700°C et ND700°C), a permis de constater que le débit de percolation et la hauteur du lit ont une influence sur le procédé d'adsorption, un faible débit (3 ml / min) correspond à un meilleur rendement de l'adsorption de paracétamol et la capacité d'adsorption de paracétamol augmente également avec l'augmentation de la hauteur du lit de 1cm à 3cm. L'application du modèle de Thomas donne un bon ajustement des données expérimentales et permet d'estimer les capacités d'adsorption du paracétamol.

Enfin, au vu de l'ensemble des résultats obtenus, nous avons réussi à fabriquer à partir des grignons d'olive et des noyaux de dattes, considérés comme des déchets naturels d'origine végétale, un charbon qui a la capacité de retenir le paracétamol, pourrait représenter une alternative valable et indispensable pour les stations de traitement de l'eau de consommation humaine ainsi que pour les STEPs en même temps une solution écologique et un débouché économique durable.

En perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude en essayant d'étudier l'utilisation des déchets agroalimentaires (les noyaux de dattes et les grignons d'olives) imprégné par un polymère conducteur par voie électrochimique dans l'électro-sorption des rejets pharmaceutiques.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MATE., Fiche d'identification de l'Appui à la Gestion Intégrée des Déchets (**AGID**). Edité par Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) dans le cadre du programme de coopération Algéro-belge relatif à la gestion des déchets (**2014**).
- [2] UNESCO United nation's educational, scientific and cultural organization, (**2012**).
- [3] MATE., Rapport sur l'état et l'avenir de l'environnement (**RNE**). Edité par l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD) sous tutelle Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) du avec la collaboration de l'agence allemande pour la coopération technique – GTZ dans le cadre du programme gestion de l'environnement (**2003**).
- [4] Manal Soufan, oxydation par le chlore de composes pharmaceutiques, Thèse de doctorat de l'Université Poitiers, chimie et microbiologie de l'eau .173 (**2011**).
- [5] Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C.,. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473-474, (**2014**) 619–641.
- [6] Andrea Vona, Francesco di Martino, Jorge Garcia-Ivars, Yolanda Picò ,Josè-AntonioMendoza-Roca, MariaIsabel Iborra-Clar , Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals.. *Journal of Water Process Engineering* 5 (**2015**) 48-57
- [7] Sandip Mondal, Keka Sinha, Kaustav Aikat, Gopinath Halder. Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (**2015**) 187-195
- [8] L. Berthod, et al., A solid-phase extraction approach for the identification of pharmaceutical–sludge adsorption mechanisms, *J. Pharm. Anal.* (**2013**).
- [9] Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M., Barcelo, D., Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Res.* 45 (**2011**) 1165.
- [10] Samantha Dawn Walker, Environmental risk assessment and human pharmaceuticals: Limitations and future improvements, A thesis submitted in partial fulfilment of the requirements of the University of Westminster, May (**2012**).
- [11] Chao-meng Dai, Sven-Uwe Geissen, Ya-lei Zhang, Yong-jun Zhang, Xue-fei Zhou. Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres. *Environmental Pollution* 159 (**2011**) 1660-1666
- [12] Radjenovic, J., Petrovic, M., Barceló, D., Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Res.* **43** (**2009**) 831.
- [13] M.J.Benotti,R.A.Trenholm,B.J.Vanderford,J.C.Holady,B.D.Stanford,S.A.Snyder, Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 43 (**2009**) 597–603.

- [14] Muna Shueai Abdullah yahya, Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le Procédé électrochimique d'oxydation avancé "Électro-Fenton". Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones, *Électrochimie et Chimie Analytique*, Faculté des Sciences de Rabat, Mars (2016), Maroc.
- [15] Knopp, G., Prasse, C., Ternes, T., Cornel, P., Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters, *Water Research* (2016), doi: 10.1016/j.watres.(2016).04.069.
- [16] Javier Santiago morales , ozonation and irradiation treatments for the removal of emerging water pollutants, *Universidad de alcala de henares (Madrid)*, (2013) , Spain.
- [17] Sobhy MY. Removal of the hazardous, volatile, and organic compound benzene from aqueous solution using phosphoric acid activated carbon from rice husk . *Chem Cen J.* (2014).
- [18] Selma dos Santos Melo , Joel Estevão de Melo Diniz , Jonilson Heslei Guimarães , Josivan da Silva Costa ,et al., Production and characterization of absorbent heat from the bark of residual Brazil nut bark (*Bertholletia Excelsa l.*),*Chemistry Central Journal*, (2015), 9:36 DOI 10.1186/s13065-015-0114-3.
- [19] Quesada-Penate I., Julcour-Lebigue C., Jáuregui-Haza U.J., Wilhelm A.M., Delmas H., Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – Catalytic wet air oxidation on activated Carbons, *J. Hazard. Mater.*, 221– 222 (2012) 131– 138
- [20] Diasa J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review., *J Environ Manage* (2007), 85: 833–46.
- [21] Marco-Urrea, E., Radjenovic, J., Caminal, G., Petrovic, M., Vicent, T. & Barceló, D., Oxidation of atenolol, propranolol, carbamazepine and clofibric acid by a biological Fenton-like system mediated by the white-rot fungus *Trametes versicolor*. *Water Research*, 44(2), (2010), 521-532.
- [22] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 277–296.
- [23] Vosoughi Niri, M., Shirmardi, M., Asadi, A., Golestani, H., Naeimabadi, A., Mohammadi, M.J., Heidari Farsani, M., Reactive red 120 dye removal from aqueous solution by adsorption on nano-alumina. *J. Water Chem. Technol.* 36, (2014). 125–133.
- [24] Shirmardi, M., Mahvi, A.H., Mesdaghinia, A., Nasser, S., Nabizadeh, R., Adsorption of acid red 18 dye from aqueous solution using single-wall carbon nanotubes: kinetic and equilibrium. *Des. Water Treat.* 51, (2013) b. 6507–6516.
- [25] Ajmia Chouchene. Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique. *Food and Nutrition*. Université de Haute Alsace- Mulhouse, (2012). France.

- [26] Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R., Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials* 122, (2005). 205-209.
- [27] Ferrari, B., Paxeus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garric, J., Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters : study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicol Environ Saf* 55(3), (2003). 359-70.
- [28] RAKIC, V., RAJIC, N., DAKOVIC, A. & AUROUX, A. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166(0) (2013) 185-194.
- [29] Hollender, J., Singer, H. & Mcardell, C. Polar Organic Micropollutants In The Water Cycle. In: HLAVINEK, P., BONACCI, O., MARSALEK, J. & MAHRIKOVA, I. (Eds.). *Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle* (2008) . (103-116). Springer Netherlands.
- [30] J.L. Oaks, M. Gilbert, M.Z. Virani, R.T. Watson, C.U. Meteyer, B.A. Ridesut, H.L. Shivaprasad, S. Ahmed, M.J.I. Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, A.A. Khan, Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature* 427 (2004) 630–633.
- [31] V.L. Winder, Y. Sapozhnikova, P.L. Pennington, E.F. Wirth, Effects of fluoxetine exposure on serotonin related activity in the Sheep shead Minnow (*Cyprinodon variegatus*) using LC/MS/MS detection and quantitation, *Comp. Biochem. Phys. (Part C)* 149 (2009) 559–565.
- [32] Roxan Joncour. Nouvelles voies de synthèses du paracétamol et de son précurseur. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, (2014). Français. <NNT2014LYO10295>. <tel01132399>
- [33] Paracétamol. Pharmacopée Européenne. 5ème ed . (2004).
- [34] DRIAD Yacine , Stabilité du paracétamol : Application à un sachet produit en industrie pharmaceutique, faculté de pharmacie , université HENRI POINCARÉ - NANCY 1 thèse de doctorat, (2009) ,France.
- [35] O. Lorphensri, J. Intravijit, D.A. Sabatini, T.C.G. Kibbey, K. Osathaphan, C. Saiwan, Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina , and a hydrophobic medium, *Water Res.* 40 (2006) 1481 –1491.
- [36] Pharmacopée Française 10^{ème} édition. Monographie : Paracétamol.
- [37] C. Fernández , M. González-Doncel, J. Pro, G. Carbonell, J.V. Tarazona, Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the Henares-Jarama-Tajo river system (Madrid, Spain) and a potential risk characterization. *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 543-551.
- [38] A.R. Khaskheli, J. Fischer, J. Barek, V. Vysoký, Sirajuddin, M.I. Bhangar, Differential pulse voltammetric determination of paracetamol in tablet and urine samples at a micro-crystalline natural graphite–polystyrene composite film modified electrode, *Electrochim. Acta* 101 (2013) 238–242.
- [39] Song Cheng, Jian Wu, Hongying Xia, Jinhui Peng, ShiXing Wang & Libo Zhang , Microwave-assisted regeneration of spent activated carbon from paracetamol wastewater plant using response

- surface methodology, Desalination and Water Treatment, (2015); DOI: 10.1080/19443994.2015.1102766
- [40] Bertoldi, A.D., Barros, A.J.D., Hallal, P.C. and Lima, R.C., Drug utilization in adults: Prevalence and individuals determinants. *Revista. Saúde .Pública*, vol. **38**, no. 2, (2004).
- [41] Bannwarth, B. and F. Pehourcq., Pharmacologic basis for using paracetamol: pharmacokinetic and pharmacodynamic issues. *Drugs*,. 63,(2003). Spec No 2: p. 5-13.
- [42] Holm J.V., Ruegge K., Bjerg P.L., Christensent. H. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater down-gradient of a landfill (Grindsted Denmark). *Environ. Sci. Technol.* **29**(5) (1995) 1415–1420.;
- [43] Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N. & Gamal El-Din, M. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Science & Engineering*, 38 (2006.) 353-414.
- [44] JOHNSON, K. A. P., R. Investigating the human metabolism of acetaminophen using UPLC and exact mass oa-TOF MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 39, (2005) 805-810.
- [45] Rubenstein, J.H. and Laine, L. The hepatotoxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Alimentary Pharmacology and Therapeutics*, vol. 20, no. 4, (2004). p. 373-380.
- [46] Kim Y., Choi K., Jung J., Park S., Kim P.-G.,and Park J., Aquatic toxicity of acetaminophen carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological riskKorea. *Environment International*, vol. **33**, no.3, p. 370-375 (2007).
- [47] Analyse des ventes de médicaments en France , année **2010**, **2011** et **2013** publié par l'ANSM (ansm.sante.fr).
- [48] Filipa Aleksandrova V, Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse De Doctorat, (2014).
- [49] [www.bloomberg.com \(www.bloomberg.com/apps/news?pid=newsarchive&sid=az9ShNouwC8U\)](http://www.bloomberg.com/apps/news?pid=newsarchive&sid=az9ShNouwC8U)
- [50] Besse J.P.; Garric J., Médicaments à usage humain: risque d'exposition et effets sur les milieux récepteurs. Proposition d'une liste de médicaments à usage humain à surveiller dans les eaux de surface continentales. Agence de l'Eau R.M.C., Lyon,(2007) 241 p.
- [51] Sadezky, A., Löffler, D. & Ternes, T. Proposal of an environmental indicator and classification system of pharmaceutical product residues for environmental management. In *Projet Européen KNAPPE, Deliverable D12*, (2008). 92 p. European Commission, 6th Framework Program.
- [52] Sheen, L., Dillon, J.F., Bateman, D.N., Simpson, K.J., Macdonald, T.M., Paracetamol toxicity: epidemiology, prevention and costs to the health-care system. *QJM* 95, (2002).609–619.
- [53] Kasprzyk-Horderna, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research* 42,(2008) 3498–3518.

- [54] Agenzia Italiana del Farmaco, Bollettino di informazione. Ministero della Salute, (2005). Roma.
- [55] Khan, S.J. et Ongerth, J.E. Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. *Chemosphere* 54(3), (2004). 355-367.
- [56] Josè Rivera-Utrilla, Manuel Sánchez-Polo, Marià Ángeles Ferro-García, Gonzalo Prados-Joya, Raúl Ocampo-Pèrez. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review *Chemosphere* 93 (2013) 1268-1287
- [57] Maria Quero-Pastor, Alvaro Valenzuela, Jose M. Quiroga, Asuncion Acevedo., Degradation of drugs in water with advanced oxidation processes and ozone. *Journal of Environmental Management* 137 (2014) 197-203
- [58] N. Collado, G. Buttiglieri, L. Ferrando-Climent, S. Rodriguez-Mozaz, J. Comas, I. Rodriguez-Roda, D. Barcelò. Removal of ibuprofen and its transformation products: Experimental and simulation studies. *Science of the Total Environment* 433 (2012) 296-301
- [59] Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131, (2002)5–17. doi:10.1016/S0378-4274(02)00041-3.
- [60] ANSES, Campagne nationale d'occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine. Rapport, (2011) 33 p.
- [61]: Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P., Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, (2003)1319-1330.
- [62] Bahlmann, A., Brack, W., Schneider, R.J., Krauss, M., Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. *Water Res.* 57, (2014) 104–114. doi:10.1016/j.watres.2014.03.022.
- [63] Vânia Calisto, Catarina I.A. Ferreira, Sèrgio M. Santos, Marià Victoria Gil, Valdemar I. Esteves, Marta Otero. Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water. *Bioresource Technology* 166 (2014) 335-344
- [64] Qing Yan, XuGao, You-PengChen, Xu-Ya Peng, Yi-XinZhang, Xiu-Mei Gan, Cheng-Fang Zi, Jin-Song Guo. Occurrence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir Area. *Science of the Total Environment* 470-471 (2014) 618630.
- [65] Qing Yan, Xu Gao, Lei Huang, Xiu-Mei Gan, Yi-Xin Zhang, YouPeng Chen, Xu-Ya Peng. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model. *Chemosphere* 99 (2014) 160-170
- [66] Meritxell Gros, Mira Petrovic, Antoni Ginebreda, Damià Barcelò. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International* 36 (2010) 15-26

- [67] Olivier Cardoso, Jean-Marc Porcher, Wilfried Sanchez , Factory-discharged pharmaceuticals could be a relevant source of aquatic environment contamination: Review of evidence and need for knowledge.. *Chemosphere* 115 (2014) 20-30.
- [68] Larsson, D.G.J., Pollution from drug manufacturing: review and perspectives. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* (2014). 369, 20130571. doi:10.1098/rstb.2013.0571.
- [69] P. Guerra, M. Kim, A. Shah, M. Alaei, S.A. Smyth , Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes.. *Science of the Total Environment* 473-474 (2014) 235-243
- [70] Richard H. Lindberg, Marcus Ostman, Ulrika Olofsson, Roman Grabic, Jerker Fick , Occurrence and behaviour of 105 active pharmaceutical ingredients in sewage waters of a municipal sewer collection system.. *Water research* 58 (2014) 221-229
- [71] Chao-Meng Dai, Juan Zhang, Ya-Lei Zhang, XueFei Zhou, Yan-Ping Duan, Shu-Guang Liu. Selective removal of acidic pharmaceuticals from contaminated lake water using multitemplates molecularly imprinted polymer. *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 302-309.
- [72] Sim WJ, Kim HY, Choi SD, Kwon JH, Oh JE , Evaluation of pharmaceuticals and personal care products with emphasis on anthelmintics in human sanitary waste, sewage, hospital wastewater, livestock wastewater and receiving water. *Journal of hazardous materials* (2013) .219-227.
- [73] BUI Van Hoi, contribution a l'étude de la présence et du devenir des résidus de médicaments dans les compartiments aquatiques, Université Bordeaux 1 , thèse de doctorat, chimie analytique et environnement, (2013) , France .
- [74] Fent, K., Weston, A., Caminada D., *Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic Toxicology* 76, (2006). 122-159.
- [75] Ternes, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers . *Water Research*, 32 , (1998). 3245-3260.
- [76] Thomas, H. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, (2002). 5-17.
- [77] KÜMMERER, K. *Pharmaceuticals in the Environment – A Brief Summary.* (2008). (3-21). Springer Berlin Heidelberg.
- [78] andreozi, r., caprio, v., marotta, r. & vogna, d. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system . *Water Research*, 37,(2003). 993-1004.
- [79] Katsuki Kimura, Tomonori Iwase, Shusuke Kita, Yoshimasa Watanabe, Influence of residual organic macromolecules produced in biological wastewater treatment processes on removal of pharmaceuticals by NF/RO membranes. *Water research* 43 (2009) 3751-3758.
- [80] I. Quesada-Penate, C. Julcour-Lebigue, U.J. Jáuregui-Haza, A.,M. Wilhelm, H. Delmas. Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – Catalytic wet air oxidation on activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 221-222 (2014) 131-138

- [81] Eric Carmona, Vicente Andreu, Yolanda Picò. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Science of the Total Environment* 484 (2014) 53-63.
- [82] Xiangjuan Yuan, Zhimin Qiang, Weiwei Ben, Bing Zhu, Junxin Liu. Rapid detection of multiple class pharmaceuticals in both municipal wastewater and sludge with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Environmental Sciences* 26 (2014) 1949-1959
- [83] Maeng, S.K., Ameda, E., Sharma, S.K., Grützmacher, G., Amy, G.L., Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge. *Water Res.* 44, (2010). 4003–4014.
- [84] Ortiz de García S, Pinto Pinto G, García Encina P, Irusta Mata R, Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. *Sci Total Environ* 444, (2013) 451-465.
- [85] Li Wang, Guang-Guo Ying, Jian-Liang Zhao, Xiao-Bing Yang, Feng Chen, Ran Tao, Shan Liu, Li-Jun Zhou. Occurrence and risk assessment of acidic pharmaceuticals in the Yellow River, Hai River and Liao River of north China. *Science of the Total Environment* 408 (2010) 3139-3147
- [86] Alan R. Katritzky, Kalev Kasemets, Svetoslav Slavov, Maksim Radzvilovits, Kaido Tamm, Mati Karelson. Estimating the toxicities of organic chemicals in activated sludge process. *Water research* 44 (2010) 2451-2460
- [87] Lúcia H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, Adriano Fachini, A. Pena, C. Delerue Matos, M.C.B.S.M. Montenegro. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 45-95
- [88] Vulliet E, Cren-Olivé C, Grenier-Loustalot MF. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ Chem Lett* (2011); 9: 103 – 14.
- [89] Bila, D.M. and Dezotti, M. Pharmaceutical drugs in the environment. *Química Nova*, (2003) vol. 26, no. 4.
- [90] Jeff Donn, Mendoza M, Pritchard J, *Pharmaceuticals Found in Drinking Water, AN AP INVESTIGATION: Associated Press Writers*, (2012).
- [91] Blair, B.D., Crago, J.P., Hedman, C.J., Treguer, R.J.F., Magruder, C., Royer, L.S., Klaper, R.D., Evaluation of a model for the removal of pharmaceuticals, personal care products, and hormones from wastewater. *Science of The Total Environment* 444, (2013). 515–521.
- [92] Yu, Y., Wu, L., Chang, A.C., Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment* 442, (2013). 310–316.
- [93] Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 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, (2009). 363–380.

- [94] Wahlberg, C., Björlenius, B., Paxéus, N. Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö - Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten. (2010). (Report nr: 2010-16). Stockholm: Stockholm Vatten.
- [95] Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41, (2007). 1013–1021.
- [96] Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment* 429, (2012a). 123–155.
- [97] Togola, A., Budzinski, H., Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* 1177, (2008). 150–158.
- [98] Gros, M., Petrovi c, M., Barceló, D., Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* 70, (2006). 678–690.
- [99] Gracia- Lor, E., Sancho, J.V., Hernández, F., Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1218,(2011) 2264–2275.
- [100] Gao P., Ding Y., Li H., Xagorarakis I. Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes. *Chemosphere* ; (2012). 88: 17-24.
- [101] Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.A.T. “Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance” *Environmental Science & Technology*, 36, (2002).1202-1211.
- [102] Clémence COETSIER. 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. Thèse de l’Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc. (2009). France .
- [103] Tewari, S., Jindal, R., Kho, Y.L., Eo, S., Choi, K., n.d. Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks. *Chemosphere*. (2013).
- [104] Spongberg, A.L., Witter, J.D., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., Gómez, E., Perez, G., Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research* 45, (2011). 6709–6717.
- [105] Fram, M.S., Belitz, K., Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of The Total Environment* 409, (2011). 3409–3417.

- [106] Marion Rabiet. Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant Méditerranéen - Apport des éléments majeurs, traces et terres rares.. Other. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, (2006). French.
- [107] Stuer-Lauridsen F., Birkved M., Hansen L.P., Holten H.C., Halling-Sorensen B. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. *Chemosphere* 40: (2000). 783-793.
- [108] SMPA, Environmental impact from medicinal products and cosmetic and hygiene products. (2004). Report of Swedish Medical Products Agency.
- [109] Thomas Thiebault. L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organominérales : processus et applications environnementales. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, (2015). France.
- [110] Radjenovic J, Petrovic M, Barcelo D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water research*. (2009) ;43:831-41.
- [111] Rosal R, Rodriguez A, Perdigon-Melon JA, Petre A, Garcia-Calvo E, Gomez MJ, Aguera A, Fernandez-Alba AR. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water research*. (2010);44:578-88.
- [112] Sim WJ, Lee JW, Oh JE. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environ Pollut*. (2010);158:1938-47.
- [113]. Paillet, J.-Y., Krein, A., Pfister, L., Hoffmann, L., Guignard, C., Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. *Science of The Total Environment* 407, (2009). 4736–4743.
- [114] Gamze Dalgic F. Ilter Turkdogan Kaan Yetilmezsoy Emel Kocak , treatment of real paracetamol wastewater by fenton process, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 23 (2) 177-186 (2017).
- [115] Melero J., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Res.* 43(2010) 4010-4018.
- [116] Johnson K.A., Plumb R. Investigating the human metabolism of acetaminophen using UPLC and exact mass OA-TOF MS. *J. Pharmaceut. Biomed.* 39 (2005) 805–810.
- [117] Harnagea-Theophilus E., Gadd S.L., Knight-Trent H.A., DeGeorge G.L., Michael R.M. Acetaminophen-induced proliferation of breast cancer cells involves estrogen receptors. *Toxicol. Appl. Pharm.* 155(1999) 273–279.
- [118] Falås, P., Baillon-Dhumez A., Andersen H. R., Ledin A. & la Cour Jansen, J. Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water Research*. 46 (2012) 1167–1175.

- [119] Salgado R, Marques R, Noronha JP, Carvalho G, Oehmen A, Reis MAM. Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant . *Environ Sci Pollut Res.* **19(2012)** 1818–1827.
- [120] Joss A., Zabczynski S., Gobel, A., Hoffmann B., Löffler, D., McArdell C., Ternes T., Thomsen, A., Siegrist, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res.* 40 (**2006**) 1686-1696.
- [121] Yu, J.T. Bouwer, E. Coelhan, M ,Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural Water Management*, 86 (**2006**) 72-80.
- [122] J. Timbrell, *Principles of Biochemical Toxicology*, third ed., Taylor & Francis, London, 2002.
- [123]. Bedner M., Maccrehan W. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ. Sci. Technol.* **40** (**2006**). 516-522.
- [124]. Deborde M, von Gunten U , Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: a critical review. *Water Res* 42 (**2008**), 13-51.
- [125] Rafik Karaman, Mustafa Khamis, Jehad Abbadi, Ahmad Amro, Mohannad Qurie, Ibrahim Ayyad, Fatima Ayyash, Omar Hamarsheh, Reem Yaqmour, Shlomo Nir, Sabino A. Bufo, Laura Scranò, Sofia Lerman, Shirra Gur-Reznik & Carlos G. Dosoretz, Paracetamol biodegradation by activated sludge and photo-catalysis and its removal by a micelle-clay complex, activated charcoal and reverse osmosis membranes, *Environmental Technology*, (**2016**). ISSN: 0959-3330.
- [126] Kidd, K. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic oestrogen. *PNAS* 104 (**2007**) 8897-8901.
- [127] Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P.-G. Kim, J. Park, Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, *Environ. Int.* 33 (**2007**) 275–370.
- [128] K.-P. Henschel, A. Wenzel, M. Diedrich, A. Fliedner, Environmental hazard assessment of pharmaceuticals, *Regul. Toxicol. Pharm.* 25 (**1997**) 220–225.
- [129] Kim, P., Park, Y., Ji, K., Seo, J., Lee, S., Choi, K., Kho, Y., Park, J., Choi, K., Effect of chronic exposure to acetaminophen and lincomycin on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*, and potential mechanisms of endocrine disruption. *Chemosphere* 89 (**2012**) 10–18.
- [130] Younghee K., Kyungho C., Jinyong J., Sujung P., Pan-Gyi K., Jeongim P. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ. Int.* **33** (**2007**) 370-375.
- [131] Zou, J., Neumann, N. F., Holland, J. W., Belosevic, M., Cunningham, C., Secombes, C. J. & Rowley, A. F. Fish macrophages express a cyclooxygenase-2 homologue after activation. *Biochem J*, 340 (Pt 1) (**1999**) , 153-9.

- [132] Collette-Bregand M. Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques - Etat des lieux et perspectives. *Archive Institutionnelle de l'Ifremer*. (2009).
- [133] Parolini, M. & Binelli, A. Sub-lethal effects induced by a mixture of three non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*. (2012) *Ecotoxicology*, 21, 379-92.
- [134] Johnston et al., 2002)
- [135] Lúcia H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, Adriano Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 45–95).
- [136] M.J. Gómez, M.J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, Pilotsurvey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast, *Chemosphere* 66 (2007) 993–1002.
- [137] B. Quinn, F. Gagné, C. Blaise, An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuate*, *Sci. Total Environ.* 389 (2008) 306–314.
- [138] M.J. Gómez, M. Petrović, A.R. Fernández-Alba, D. Barceló, Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquidchromatography-tandemmassspectrometryanalysisinhospitaleffluent wastewaters, *J. Chromatogr. A* 1114 (2006) 224–233.
- [139] Vazquez-Roig, P., Andreu, V., Blasco, C., Picó, Y., Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). *Science of The Total Environment* 440, (2012). 24–32.
- [140] M.J. Hilton, K.V. Thomas, Determination of selected human pharmaceutical compoundsineffluentandsurfacewatersamplesbyhigh-performanceliquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1015 (2003) 129–141.
- [141] K.-P. Henschel, A. Wenzel, M. Diedrich, A. Fliedner, Environmental hazard assessment of pharmaceuticals, *Regul. Toxicol. Pharm.* 25 (1997) 220–225.
- [142] S. Grujić, T. Vasiljević, M. Laušević, Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 4989–5000.
- [143] AFFSA, Synthèse des résultats de campagnes d'analyses de résidus de médicaments dans les eaux effectuées par les drass dans trois bassins pilotes. (2009). 95 p.
- [144] Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M.-F., Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*, 9(1), (2009) p. 103-114.

- [145] Jean-Sébastien Derauw, Pollution médicamenteuse des eaux , Chimie organique environnementale Institut Meurice.
- [146] A.Y.-C. Lin, Y.-T. Tsai, Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 3793–3802.
- [147] K. Choi, Y. Kim, J. Park, C.K. Park, M. Kim, H.S. Kim, P. Kim, Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea, *Sci. Total Environ.* 405 (2008) 120–128.
- [148] Kleywegt, S., Pileggi, V., Yang, P., Hao, C., Zhao, X., Rocks, C., Thach, S., Cheung, P., Whitehead, B., Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — Occurrence and treatment efficiency. *Science of The Total Environment* 409, (2011). 1481–1488.
- [149] K.K. Barnes, D.W. Kolpin, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.T. Meyer, L.B. Barber, A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—I) Groundwater, *Sci. Total Environ.* 402 (2008) 192–200.
- [150] Roberts, P.H., Thomas, K.V., The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment* 356 (1 e 3),(2006). 143 e 153.
- [151] M. Kadri Saadane : Secrétaire Général Chambre Algérienne De Commerce Et D'industrie, analyse statistique du marché mondial de la datte et place de l'Algérie, chambre algérienne de commerce et d'industrie, Ministère du Commerce , 22 Mars (2015).
- [152] Le séminaire international en marge du salon international « **Med Mag Oliva Algérie 2017** », sous le thème « **Le secteur Oléicole : contraintes, enjeux et défis** », au Palais des Expositions - Pins Maritimes - au niveau de la Chambre Nationale d'Agriculture CNA, 22 au 25 février (2017).
- [153] EVAGELIA T, HARRIS N. LAZARIDES and KONSTANTINOS B., Olive Mill Wastewater Treatment . Petrotos Aristotle University of Thessaloniki, Department of Food Science and Technology, 54006, (2004). Thessaloniki, Greece.
- [154] AGGOUN-ARHAB M. Caractérisation De La Composition En Microconstituants Des Margines Issues De La Production Oléicole Et Utilisabilité Comme Complément Dans La Ration Chez La Vache Laitière, Thèse De Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, (2016). 209p.
- [155] Bensemmane A., 2009. L'oléiculture: Développons le secteur de l'Huile d'Olive en Algérie. *Revue Fillaha Innove* N°4 Avril-Mai (2009). 23p.
- [156] **MADR (Ministère De L'agriculture Et Du Développement Durable)**. Statistiques Agricoles, Séries B, 2010-2015, (2016).
- [157] Food and Agriculture Organization (FAO STATE) . (2013).
- [158] C.O. I. (2009/2010). Production mondiale d'huile d'olive .Novembre (2009).

- [159] Loussert R., Brousse G., L'olivier ; Ed. G.P. Maisonneuve et Larose. Paris, (1978), 462 p.
- [160] Karray B. , La filière huile d'olive en Tunisie : Performances et stratégie d'adaptation. Thèse de L'université Montpellier I, (2002). 413 p.
- [161] Besbes. S, Hentati. B, Blecker. C, Deroanne. C, Attia. H., Microbiol, Hyg, Alim (17) (50) (2005). 3-11.
- [162] S. Hannachi, A. Benkhalifa., D. Khitri, R.A. Brac de la Perrière, Inventaire variétal de la palmeraie algérienne. Edition CDARS/URZA (1998), 225p.
- [163] le site officiel du Salon International de la Dattes de Biskra « SIDAB », dont la 1ère édition a été organisée du **21 au 24 mars 2015** à Biskra sous l'égide de la Chambre de Commerce et d'Industrie des Zibans et la Chambre Algérienne de Commerce et d'Industrie, ANONYME 2. (2015)., http://sidab.caci.dz/?page_id=427. (Consulté le 09/03/2016).
- [164] L. Boudechiche, A. Araba, A. Tahar A, R. Ouzrout, Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale, Live Stock Research for Rural Development, vol 21, N° 5 (2009), pp: 1-11.
- [165] Sakin Abdrabo. S., Analytical methods applied to the chemical characterization and classification of palm dates (*Phoenix dactylifera* L.) from Elche's Palm Grove. <http://hdl.handle.net/10045/28817>, (2013). [consulté en janvier 2015].
- [166] Nefzaoui A. Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier. In : Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Étude FAO production et santé animales **43**, (1984). Rome.
- [167] Morettini, A., L'olivi cultura. Trattadi di Agricoltura . . Vol 9. Rama Editoriale Degli Agricolturi 595 p, Roma, 1950, (2ème édition 1972).
- [168] archives des documents de la FAO.(2004).
- [169] Mekki H., Anderson M., Ben Zina M., Ammar E., Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. Journal of Hazardous Materials **158**,(2008). 308–315.
- [170] BENRACHOU NORA , Etude des caractéristiques physicochimiques et de la composition biochimique d'huiles d'olive issues de trois cultivars de l'Est algérien , Biochimie Appliquée, Université Badji Mokhtar Annaba , (2013). Algérie.
- [171] S, Al-Hootii, S, Jiuan, H, Quabazard, Studies on the physico-chemical characteristics of date fruits of five UAE cultivars at different stages of maturity, Arab Gulf J,Scient, Res (13) (1995), 553-569.
- [172] A, Rhouma, La recherche scientifique agricole au service du palmier dattier, Revue de l'Agriculture d'Oasis des Pays Méditerranéens (28), (1998), 85-104.
- [173] MERADI S., DAKHIA N., AOUACHRIA M. « Déchets De Palmeraie : Alternative Alimentaire Du Cheptel Prometteuse En Régions Arides Algérie », Livestock Research For Rural Development 28 (9) (2016), <Http://Www.Lrrd.Org/Lrrd28/9/Mera28163.Html>.

- [174] H,A, Almana, R,M, Mahmoud, Palm date seed as an alternative source of dietary fibre in Saudi bread, *Ecol,Food Nut*, (32) (**1994**), 261-270.
- [175] Munier P. Le palmier-dattier. Paris, Maisonneuve et Larose, (**1973**) 221 p.
- [176] J,S, Hamada, I,B, Hashim, A,F, Sharif, Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods, *Food Chem*,(76) (**2002**), 135-137.
- [177] A, Aldhaheri, G, Alhadrami, N, Aboalnaga, I, Wasfi, M, Elridi, Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits, *Food Chem* (86), (**2004**), 93-97
- [178] Barrevelde W.H. By-products of date packing and processing. In: *Date Palm Products*. FAO Agricultural Services Bulletin No. 101. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.(**1993**).
- [179] LAKHDARA Nedjoua , Les sous-produits de l'agriculture en Algérie, thèse de Doctorat en Sciences Alimentation , Institut des Sciences Vétérinaires-Université Constantine 1, (**2014**), Algerie.
- [180] Topal H., Atimtay A.T., Durmaz A. Olive cake in a circulating fluidized bed. *Fuel* , **82**, (**2003**) , 1049-1056.
- [181] Nefzaoui, A., Valorisation des grignons d'olives en alimentation animale. Laboratoire Nutrition Animale (INRA), (**1996**). Tunisie.
- [182] Kademi A., Ismaili-Alaoui M., Houde A. Des arômes synthétiques...au naturel. Centre de Recherche et de Développement sur les aliments Saint Hyacinthe, (**2003**). Québec.
- [183] Hammad M., Badarneh D., Tahboub K., Evaluating variable organic waste to produce methane. *Energy Conversion and Management* **40**, (**1999**). 1463-1475.
- [184] Martinez-Garcia G., Bachmann R.Th., Williams C.J., Andrea B., Edyvean R.G.J., Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration and Biodegradation*, **58**,(**2006**).231-238.
- [185] Stasinakis A.S., Elia I., A.V. Petalas, Halvadakis C.P., Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* **160**, (**2008**). 408–413.
- [186] F. Lecheb, S. Benamara, H. Gougam, Valorisation de l'huile du noyau de dattes, Editions universitaires européennes EUE, (**2011**), 192p.
- [187] D. Genin, A. Kadri, T. Khorchani, K. Sakkal, F. Belgacem, M. Hamadi, Valorisation of date-palm by-products (DPBP) for livestock feeding in Southern Tunisia. I-Potentialities and traditional utilisation, in Ben Salem H. (ed.), Nefzaoui A. (ed.), Morand-Fehr P. (ed.), *Nutrition and feeding strategies of sheep and goats under harsh climates, CIHEAM Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens*, n.59 (**2004**), pp: 221-226.

- [188] M.L. Sekirifa, Étude des propriétés absorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes, Application au traitement d'effluent aqueux, thèse de doctorat, génie chimique, Université Badji Mokhtar Annaba , (2013). Algérie.
- [189] A. Al Dhaheri, G. Al Hadrami, N. Abo Alnaga, I. Wasfi, M. El Ridi Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits. Food Chem., 86, (2004), pp: 93- 97.
- [190] M.S. Baliga, B.V. Baliga, S.M. Kandathil, H.P. Bhat, P.K Vayalil, A review of the chemistry and pharmacology of the date fruits (Phoenix dactylifera L.). Food Chemistry International, FRIN - 03245, (6 July, 2010),11p.
- [191] TOUZI. A ., Les dattes et la transformation technologique. Présentation exposée à la 1^{ère} édition du Salon International de la Datte de Biskra « **SIDAB** » organisé du 21 au 24 Mars (2015) à Biskra.
- [192] ZIATI Mounir, Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement, Chimie Physique, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA ; (2012) ; Algérie.
- [193] Aksas H., Boureghda M.Z., Babaci H., Louhab K., Kinetics and Thermodynamics of Cr Ions Sorption on Mixed Sorbents prepared from Olive Stone and Date pit from Aqueous Solution , International Journal of Food and Biosystem Engineering. (2015) Vol. 1, No. 1.
- [194] Shehdeh Jodeh, Rasha Ahmad, Mohammed Suleiman, Smaail Radi, Khadija M. Emran, Rachid Salghi, Ismail Warad, Taibi Ben Hadda, Kinetics, Thermodynamics and Adsorption of BTX Removal From Aqueous Solution via Date-Palm Pits Carbonization Using SPME/GC-MS. J. Mater. Environ. Sci. 6(10) (2015) 2853-2870, ISSN: 2028-2508 CODEN: JMESCN.
- [195] Masschelein, W.J., « processus unitaires du traitement de l'eau potable », 19.
- [196] Hawari.H , Mulliga .C.N., Biosorption of lead (II) , cadmium(II), copper(II) and nickel (II) by anaerobic granular biomasse, bioresource technol, 97. (2005),p 692-700.
- [197] Leonard, Lauwerys. Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. Mut. Res., 76, (1980), 227-239,
- [198] Mancuso T.F. Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31, (1991), 343-356.
- [199] Boucif A. Etude de la co-adsorption de deux pesticides sur un charbon actif en poudre, Mémoire de Magistère l'ENSP ; (2009). Alger.
- [200] Knappe D.R.U., Snoeyink V.L. Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon. Rapport Final pour la Compagnie Générale des Eaux, (1995). 229p.
- [201] Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J, Colloid ,Int, Sci, 47 (3), (1974), 755-765.
- [202] Tóth, J, Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations, J, Colloid, Int, Sci, 163 (2), (1995), 299-302.

- [203] Pignatello, J.J, The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media, *Adv, Agro*, 69, (2000) 1-73.
- [204] Karimi-Lotfabad, S., Pickard, M.A., Gray, M.R, Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil, *Environ, Sci, Technol*, 30, (1996), 1145-1151.
- [205] Hinz, C, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99 (3-4), (2001), 225-243.
- [206] I. Langmuir ,The adsorption of gases on plane surfaces of glass,mica and platinum, *Journal of the Americane chemical society* 40, (1918), 1361-1402.
- [207] SUBRAMANYAM, B. & DAS, A. linearized and non linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution. *Environmental Science & Technology*, 6(4): (2009) 633-640.
- [208] R.H Perry, *Perry's Chemical Engineers Handbook* (1997), 6thEdt, MC Graw-Hill, USA.
- [209] R. E.Treybal, *Mass Transfer-Operations* (1981), 3rd Edt, MC Graw-Hill, New York.
- [210] Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochem*, 1421–1430, 37 (2002).
- [211] Freundlich,H, 1909, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany.
- [212] L. Samanni-Vaute, J-L. Fanlo et P.Le Cloirec, Elimination de l'ammoniac sur divers adsorbants: charbons actif, tourbes et boues de station d'épuration. *Pollution Atmosphérique*, (1993)103-115.
- [213] Freundlich., H.M.F., Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [214] R. DEJARDINS, R., « le traitement des eaux », 2eme édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal, (1997).
- [215] AL-WAHBI, A. A. M. & DAMMAG, H. A. Q. Removal of methylene blue dye from aqueous solution using yemen bentonite. *Diyala Journal of Engineering Science*, 4(1): (2011). 30 53.
- [216] Temkin M.I., and Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim, URSS*, 12, (1940). 327–356.
- [217] Kim Y., Kim C., Choi I., Rengraj S. and Yi J. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a tinplating method. *Environ. Sci. Technol.* 38, (2004). 924–931.
- [218] Aharoni C. and Ungarish M. Kinetics of activated chemisorptions. Part 2. Theoretical models. *Journal of the Chemical Society—Faraday Transactions*, 73, (1977). 456–464.
- [219] Temkin M.J. and Pyzhev V., Recent modifications to langmuir isotherms, *Acta physiochim USSR.*, 12, 217-225 (1940).
- [220] Akkaya, G., Ozer, A, Adsorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Process Biochem*, 40 (11), (2005), 3559- 3568.

- [221] Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells, *Dyes Pigments*, 58, (2003), 179-196.
- [222] Hand D.W., Crittenden J.C, Asce M., Thacker W.E. Useroriented batch reactors solutions to the homogeneous surface diffusion model, *Journal of Environmental Engineering*, 109(1), (1983), 82-101.
- [223] Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Dokl .Akad. Nauk Sssr*, (1947). 55: 327-329.
- [224] Hsieh, CT., Teng, H, Langmuir and Dubinin Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions, *J, Chem, Technol, Biotechnol*, 75, (2000), 1066-1072.
- [225] Hasany, S.M., Saeed, M.N, A kinetic and thermodynamics study of the silver sorption onto manganese dioxide from acid solutions, *Sep, Sci, Technol*, 27, (1992), 1789-1800.
- [226] Hobsen, J.P, Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapour pressure, *J, Phys, Chem*, 73, (1969), 2720-2727.
- [227] Akcay, M, Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: thermodynamic and kinetic calculations, *J, Colloid, Int, Sci*, 296, (2006), 16-21.
- [228] Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y. Indraswati N., Ismadji S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studie. *Journal of Hazardous Materials* 162, (2009) 616–645
- [229] Lagergren, S, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska Vetenskapsakad Handlingar* 1898,, 24, (1898), 1-39.
- [230] Lataye, D. H., Mishra, I. M. & Mall, I. D. Adsorption of 2-picoline onto bagasse fly ash from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 138(1–3): (2008). 35-46.
- [231] A.S. Mestre et al., Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal, *Chemical Engineering Journal* 253 (2014) 408–417
- [232] K. Mphahlele, et al., Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/b -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method, *J. Environ. Chem. Eng.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.018>
- [233] L.R. Rad, I. Haririan, F. Divsar, Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: single and binary systems, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.052>

- [234] Ho, Y.S., McKay, G, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34, (1999), 451–465.
- [235] YEDDOU, N. & BENSMAILI, A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination*, 185(1–3): (2005). 499-508.
- [236] Weber, W.J., Morris, J.C, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89, (1963), 31-63.
- [237] Pino G.H., Mesquita L.M.S., Torem M.L., Pinto G.A.S., biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minra. Eng*, 380-387, 19 (2006).
- [238] D.G. Myszka, Kinetic, equilibrium, and thermodynamic analysis of macro-molecular interactions with Biacore, in: G.K.A . Michael, L. Johnson (Eds.), *Methods in Enzymology*, Academic Press, (2000) , pp. 325 –340.
- [239] A. Kara, E. Demirbel, N. Tekin, B. Osman, N. Bes, irli, Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 286 (2015) 612–623.
- [240] Abdel Salam, M. Coating carbon nanotubes with crystalline manganese dioxide nanoparticles and their application for lead ions removal from model and real water, *Colloids Surf. A* Volume 419, (2013) , Pages 69-79.
- [241] Chakir A., Bessiere J., El Kacemi K., Marouf B. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, (2002) 29-46.
- [242] Cayllahua J. E. B., de Carvalho R. J. and Torem M. L. Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for biosorption of nickel (II) ions onto bacteria strain, *Rhodococcus opacus*. *Minerals Engineering*, 22, (2009). 1318–1325.
- [243] Z. Zawani, L. Chuah, T.S.Y. Choong, Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: Adsorption of Remazol Black 5 on the palm kernel shell activated carbon, *Eur. J. Sci. Res.* 37(1) (2009) 67–76.
- [244] I.I. Fafous, E.S. Radwan, J.N. Dawoud, Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the sorption of tetrabromobisphenol A on multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 256 (23) (2010) 7246– 7252.
- [245] K. Vijayaraghavan , D. Prabu, Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data, *Journal of Hazardous Materials B*137 (2006) 558–564.
- [246] Ramamoorthy Ramasamy, Renganathan Sahadevan, Velan Manikam, Dharmendra Kumar Mahendradas, and Raajenthiren Muniswamy, Biosorption of Acid Blue 5 by Biomass Derived from *Eichhornia crassipes*: Batch and Column Studie, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* Vol. 6 (2008), Article A67.

- [247] A.B. Pérez Marín, M.I. Aguilar, V.F. Meseguer, J.F. Ortuno, J. Sáez, M. Lloréns A.B. Pérez, Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 199–206.
- [248] R. Apiratikul, P. Pavasant, Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2766–2777.
- [249] K. Vijayaraghavana, J. Jegamb, K. Palaniveluc, M. Velana, Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*, *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 177–184.
- [250] Tufenkji, N.; Elimelech, M. Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions. *Langmuir.* (2004), 20, 10818 – 10828
- [251] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Proc. Biochem.* 39 (2003) 599–613.
- [252] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Fixed bed studies for the sorption of chromium(VI) onto tea factory waste, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 4363–4372.
- [253] H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1466–1664.
- [254] W.H. He, G.C. Lu, J. Cui, L.M. Wu, L.B. Liao, Regeneration of spent activated carbon by yeast and chemical method, *Chin. J. Chem. Eng.* 20 (2012) 659–664.
- [255] X.Y. You, L.Y. Chai, Y.N. Wang, Y.R. Su, N. Zhao, Y.D. Shu, Regeneration of activated carbon adsorbed EDTA by electrochemical method, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 855–860.
- [256] C.H. Weng, M.C. Hsu, Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process, *Sep. Purif. Technol.* 64 (2008) 227–236.
- [257] Y.Q. Guo, E.D. Du, The effects of thermal regeneration conditions and inorganic compounds on the characteristics of activated carbon used in power plant, *Energy Procedia* 17 (2012) 444–449.
- [258] K.S. Irfan, P. Pascaline, B.J. Alappat, Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1733–1738.
- [259] Séminaire de Gruttée, Application des procédés d'adsorption, (1981).
- [260] E. Caliskan, J.M. Bermudez, J.B. Parra, J.A. Menedez, M. Mahramanlioglu, C.O. Ania, Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom, *J. Environ. Manage.* 102 (2012) 134–140.
- [261] K.Y. Foo, B.H. Hameed, A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation, *Chem. Eng. J.* 193–194 (2012) 404–409.

- [262] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Microwave-assisted regeneration of activated carbon, *Bioresour. Technol.* 119 (2012) 234–240.
- [263] Song Cheng, Jian Wu, Hongying Xia, Jinhui Peng, ShiXing Wang & Libo Zhang, Microwave-assisted regeneration of spent activated carbon from paracetamol wastewater plant using response surface methodology, (2015): *Desalination and Water Treatment*,
- [264] B. Ruiz, I. Cabrita, A.S. Mestre, J.B. Parra, J. Pires, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 5171–5175.
- [265] I. Villaescusa, N. Fiol, J. Poch, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of p–p interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect, *Desalination*, 270 (2011) 135–142.
- [266] A.V. Flores Nardy Ribeiro, M. Belisario, R. Moretto Galazzi, D. Cazoni Balthazar, Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media, *J. Biotechnol.*, 14 (2011) 1–10.
- [267] A.S. Mestre, A.S. Bexiga, M. Proença, M. Andrade, M.L. Pinto, I. Matos, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 8253–8260.
- [268] P. Pandey, V. Kumar Saini, Synthesis of low cost carbon replica for paracetamol removal from waste water and effect of temperature on adsorption capacity, *Int. J. Occup. Health Saf. Fire Environ. Allied Sci.*, 5 (2015) 17–19.
- [269] R.C. Ferreira, O.M. Couto Jr., K.Q. Carvalho, P.A. Arroyo, M.A.S.D. Barros, Effect of solution pH on the removal of paracetamol by activated of dende coconut mesocarp, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 29 (2015) 47–53.
- [270] F.J. García-Mateos, R. Ruiz-Rosas, M.D. Marqués, L.M. Cotoruelo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments, *Chemical Engineering Journal* (2015).
- [271] Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., Dorado, A.D., Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics, *Process Safety and Environment Protection* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.013>
- [272] Margarida Galhetas, Ana S. Mestre, Moisés L. Pinto, Ibrahim Gulyurtlu, Helena Lopes, Ana P. Carvalho, Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption, *Chemical Engineering Journal* 240 (2014) 344–351
- [273] Maroua Ferchichi and Hatem Dhaouadi, Sorption of paracetamol onto biomaterials, *Water Science & Technology*, 74.1, (2016), 287–294.
- [274] H. Liu, W. Ning, P. Cheng, J. Zhang, Y. Wang, C. Zhang, Evaluation of animal hairs-based activated carbon for sorption of norfloxacin and acetaminophen by comparing with cattail fiber-based activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 101 (2013) 156–165.

- [275] L.A. Al-Khateeb, S. Almotiry, M.A. Salam, Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets, *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 191–199.
- [276] I. Cabrita, B. Ruiz, A.S. Mestre, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 249–255.
- [277] Mukoko T, Mupa M, Guyo U, Dziike F, Preparation of Rice Hull Activated Carbon for the Removal of Selected Pharmaceutical Waste Compounds in Hospital effluent, *J. Environ. Anal. Toxicol*, S7 ISSN: 2161-0525 , (2015).
- [278] Monal Dutta , Uttiya Das, Saurav Mondal, Suparna Bhattachriya, Remanisha Khatun and Ratan Bagal, Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon, *International Journal of Environmental Sciences* Volume 6 No.2 (2015); ISSN 0976 – 4402 .
- [279] Yusoff N.A., Ngadi N., Alias H., Jusoh M., Chemically treated chicken bone waste as an efficient adsorbent for removal of acetaminophen, *Chemical Engineering Transactions*, 56, (2017). 925-930 DOI:10.3303/CET1756155
- [280] K. Mphahlele, et al., Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/b -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method, *J. Environ. Chem. Eng.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.018>
- [281] Carla Escapa, Ricardo N. Coimbra, Cristina Nuevo, Samuel Vega, Sergio Paniagua, Ana I. García, Luis F. Calvo and Marta Otero, Valorization of Microalgae Biomass by Its Use for the Removal of Paracetamol from Contaminated Water, *Water* (2017), 9, 312; doi:10.3390/w9050312www.
- [282] Mattson J.S, Mark B.H. Activated Carbon, surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, (1971). New York.
- [283] Ghouma I, et al. Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. *C. R. Chimie* (2014).
- [284] M. Belhachemi, M. Jeguirim, L. Limousy, F. Addoun, Comparison of NO₂ removal using date pits activated carbon and modified commercialized activated carbon via different preparation methods: effect of porosity and surface chemistry, *Chemical Engineering Journal* (2014), doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.004>.
- [285] Aksas. H., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. (**Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of heavy metals by the use of natural adsorbents**), a doctoral thesis, Boumerdes UNIVERSITY , Algérie ,198 (2012).
- [286] Durán-Valle C.J., Gómez-Corzo M., Pastor-Villegas J., , Gómez –Serrano V., Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, (73) 59–67 (2005).
- [287] Artur P, Terzyk; The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro, Part II, TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the

- temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, *Journal of Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2001).
- [288] Garg VK, Bansal M, Garg U, Singh D, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of Hazardous Materials* **162**: (2009) 312-320.
- [289] N. Petrov; T. Budinova; M. Razvigorova; E. Ekinici; F. Yardim; V. Minkova; Preparation and characterization of carbon adsorbents from furfural, *Carbon* (38) (2000); 2069-2075,
- [290] A. C. Lua ; J. Guo ; Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, *Journal of Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (179), (2001), 151-162.
- [291] Bohli. T., and al., Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases, *C. R. Chimie* (2014).
- [292] Abdedayem A, et al. Copper supported on porous activated carbon obtained by wetness impregnation: Effect of preparation conditions on the ozonation catalyst's characteristics. *C. R. Chimie* (2014).
- [293] Annadurai, G., Ling, L. Y. & Lee, J.-F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (1) (2008). 337-346.
- [294] REFFAS Abdelbaki , Etude De L'adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés A Partir Du Marc De Café, (2010), Université De Constantine , Algerie.
- [295] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Kameche, Z. Derriche, Adsorption a study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption* 13 (2007) 149–158.
- [296] Ismail Z.Z., Abdelkareem H.N., Sustainable approach for recycling waste lamb and chicken bones for fluoride removal from water followed by reusing fluoride-bearing waste in concrete, *Waste Management* 45, (2015), 66-75.
- [297] Ayanda Olushola, Akintayo Cecilia, Mthembu Zandile, Emmanuel Farida And Ximba Bhekumusa, a comparative study of the kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Pb(ii) ions onto activated carbon and fly ash from aqueous solution, vol. 20. (2016) res. j. chem. environ.
- [398] Adak A, Bandyopadhyay M, Pal M , Removal of anionic surfactant from wastewater from alumina: A case study. *Colloid Surface A* 254(2005): 165-171.
- [399] A. Mashayekh-Salehi & Gholamreza Moussavi , Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH₄Cl, *Desalination and Water Treatment*, (2015) 1 –13.
- [300] E.M. Cuerda-Correa, J.R. Domínguez-Vargas, F.J. Olivares-Marín, J.B. de Heredia, on the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river waters, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 1046–1053.

- [301] Arya V, Philip L, Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe₃O₄ coated polymer clay composite. *Micropor Mesopor Mater* 232(2016):273–280 ., DOI 10.1016/j.micromeso.2016.06.033.
- [302] Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM , Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf. A: Physicochemical Engineering Aspects* 272 (2006) : 89-104.
- [303] Caroline Saucier, P. Karthickeyan, Glaydson S. dos Reis, V. Ranjithkumar, Irineu A. S. de Brum; Eder C. Lima ,Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon , *Environ Sci Pollut Res*, (2017).
- [304] Antunes M., Esteves V.I., Guégan R., Crespo J.S., Fernandes A.N., Giovanela M., Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse, *Chem. Eng. J*, 114–121192 (2012).
- [305] Ozer A., Dursun G., Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J.Hazard.Mater*, 262-269,**146(2007)**.
- [306] Baccar R., Sarra M., Bouzid J., Fiki M. and Blanquez P., Removal of pharmaceutical compounds by activated carbons prepared from agricultural by product, *Chem. Eng. J*, **211-212**, 310-317 (2012)
- [307] Hameed B.H., , Al Ahmed A.T.M. Din., Adsorption of methylene blue onto bombo- based activated carbon: kenitics and equilibrium studies,*J.Hazard.Mater*, 819-825,**141(2007)**.
- [308] M.M.Dubinin, Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **39 (1965)** 1305–1317.
- [309] Hameed B.H., Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low –cost adsorbent for removal of methylene blue, *J,Hazard,Mater*,**162 (2009)**939-944
- [310] Behnamfard A, Salarirad MM, Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *J Hazard Mater* 170 (2009) : 127-133.
- [311] Ho Y.S., Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* **136**, 681–689.,(2006).
- [312] Önal Y., Akmil-Bas C.A.R., Sarıç1-Özdemir Ç., Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, *J. Hazard. Mater.* **148 (2007)** 727–734.
- [313] Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P.R., Subburaam, C.V, Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresour, Technol*, 97 (14) (2006), 1618-1625.
- [214] Kilic M., Apaydin-Varol E., Putun A.E., Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater*, **189** : 397-403(2011).

- [315] Mimura A.M.S., A. Vieira T.V., Martelli P.B., F. Gorgulho H., Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn , Quím. Nova **33** (2010) 1279–1284.
- [316] Bajpai S.K., Bhowmik M., Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potencial sorbent. I. Kinetic studies, J. Appl. Polym. Sci. **117** (2010) 3615–3622.
- [317] Dogan M., Abak H., Alkan M., adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters, J. Hazard. Mater., 172-181, **164**(2009).
- [318] Bhattacharyya K.G., Sarma A., Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on Neem leaf powder, Dyes Pigments, 211-222, **57**(2003).
- [319] Valderrama C., Gamisans X., las Heras F.X., Cortina J.L., Farran A., Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200, Reactive Funct. Polymers, 1515– 1529, **67** (2007).
- [320] Medley J.A., Andrews M.W., The effect of a surface barrier on uptake rates of dye into wool fibers, Text. Res. J, 398–403, **29** (1959).
- [321] Venkata Mohan S., Chandrasekhar Rao N., Karthikeyan J., Adsorption removal of direct azodye from aqueous phase onto coal based sorbents- a kinetic and mechanistic study, J.Hazard.Mater, 262-204, **90**(2)(2002).
- [322] El Haddad M., Slimani R., Mamouni R., Elantri S., Lazar S., 2013, Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences 14, 51-59..
- [323] Özcan A.S. and Özcan A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, J. Colloid Interf. Sci., **276**, 39–46 (2004)
- [324] Jaycock M.J. and Parfitt G.D., Chemistry of interfaces, Ellis Horwood Limited (1981)
- [325] Singh D., Studies of the adsorption thermodynamics of oxamymyl on fly ash, Adsorpt Sci. Technol, **18**, 742-748 (2000)
- [326] E.K. Silva, S.V. Borges, J.M.G. da Costa, F. Queiroz, Thermodynamic properties, kinetics and adsorption mechanisms of Swiss cheese bioaroma powder, Powder Technol. 272 (2015) 181–188.
- [327] A. Kara, E. Demirbel, Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis on adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions by synthesis and characterization of magnetic-poly(divinylbenzene-vinylimidazole) microbeads, Water Air Soil Pollut. 223(5) (2012) 2387–2403.
- [328] Nandi B.K., Goswami A. and Purkait M.K., Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, J. Hazard Mater, **161**(1), 387 –395 (2009)
- [329] Purkait M.K., Maiti A., Das Gupta S. and DE S., Removal of congo red using activated carbon and its regeneration, J. Hazard Mater, **145**(1), 287– 295 (2007).

PUBLICATIONS



Comparative study of the adsorption of paracetamol from aqueous solution on olive stones and date pits

Fatma Medjdoub*, Krim Louhab, Aksas Hamouche

Research Laboratory of Food Technology, Faculty of Engineering Sciences, Boumerdès University, 35000 Boumerdès, Algeria, Tel. +213 24911116; emails: fatma.medjdoub@yahoo.fr (F. Medjdoub), louhab_ka@yahoo.fr (K. Louhab), Tel. +213 551158145; email: aksas_ha@yahoo.fr (A. Hamouche)

Received 17 April 2017; Accepted 21 December 2017

ABSTRACT

The present study consists of comparing the retention of paracetamol dispersed in aqueous solutions by two different natural adsorbents commonly found in Algeria, namely olive stones (OS) and date pits (DP). Comparative study was carried out using adsorption parameters such as contact time, temperature and initial concentration of paracetamol. The kinetic study revealed that adsorption on both adsorbents follow the pseudo-second-order equation but the values of adsorption capacity, q_e , and the rate constant, k_2 , are found to be 37.12 mg g⁻¹ and 0.0128 g mg⁻¹ min⁻¹, respectively, for OS, which are significantly higher than those obtained for DP which are 29.74 mg g⁻¹ and 0.0032 mg g⁻¹ min⁻¹, respectively, on the other hand, data of equilibrium has been well adjusted by the Langmuir isothermal model. The adsorption of paracetamol on these adsorbents is exothermic and spontaneous with $\Delta S^\circ = -71.0$ J mol⁻¹ K⁻¹ and $\Delta H^\circ = -30.4$ kJ mol⁻¹ for OS and $\Delta S^\circ = -10.2$ J mol⁻¹ K⁻¹ and $\Delta H^\circ = -6.1$ kJ mol⁻¹ for DP. The results indicate that the OS was more efficient with a removal percentage greater than 98% compared with the DP which is about 78%, these results are similar to those found by scanning electron microscopy in the OS which represent porous structure with a number of pores larger than those observed for DP and even the X-ray fluorescence analysis shows that the surface nature of OS contains a significant percentage of calcium contrary to DP which has a higher percentage in potassium.

Keywords: Adsorption; Paracetamol; Olive stones; Date pits; Comparative study

1. Introduction

The global concern for the presence of pharmaceutical compounds in water has increased dramatically in recent years [1], which is actually presenting, one of the most important environmental and public health problems [2]. These compounds that can be found in a drinking water [3,4] are detected in wastewater and surface water at levels of ng L⁻¹ to µg L⁻¹ [5,6]. In particular, paracetamol (PAC), also known as acetaminophen mostly consumed over the world, is analgesic and antipyretic [7] with or without medical prescription, [8] both of them are distinguished to be very toxic to the liver [9] with a potential risk of developing hepatitis [9].

Therefore, it is imperative to search for efficient and economically feasible procedures to improve water treatment. Olive stones (OS) and date pits (DP) are solid wastes from the oleic industry and the date pulp industry, respectively, produced on a large scale in Algeria with an olive oil patrimony valued at more than 32 million olive trees occupying about 383,443 hectare [10] and with a production date of nearly 790,000 tons per year according to the official website of the International Exhibition of the Dating of Biskra "SIDAB", whose first edition was organized from 21 to 24 March 2015 in Biskra under the auspices of the Zibans Chamber of Commerce and Industry and the Algerian Chamber of Commerce and Industry [11].

In general, the use of OS and DP as natural adsorbents in adsorption processes is an interesting strategy to deal with the problem of elimination of this landfill wastes and its

* Corresponding author.

recycling. There are many studies in literature that included using OS and DP as adsorbents for dyes [11,12] and heavy metals elimination [13,14].

This study consists of making a comparative study between the OS and the DP as natural adsorbents in terms of efficiency of removal of PAC from aqueous solutions. From this perspective, a study of the kinetics, equilibrium and thermodynamics of the suppression of PAC was carried out and the most efficient adsorbent was olive stone.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and materials

The olive stone was harvested from an oil mill in the north of Algeria and the DP were supplied by an industry in the south of Algeria. The adsorbents were washed with hot water and then with distilled water, after grinding, the adsorbents were impregnated in hexane (Sigma-Aldrich, 99%) at room temperature for 24 h to extract any type of oil and impurities, and then washed until the pH is between 6.5 and 7. The mixture was then heat-treated in a programmable muffle furnace (Stuart mod SF3/S) during 60 min at 700°C, and then characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray fluorescence (μ FRX). The PAC (molecular weight = 151.2 g mol⁻¹; chemical formula = C₈H₉NO₂; pKa = 9.5 = 4.2; hydrophobicity = logK_{ow} ~ 0.46) [15] was procured from the bio-pharma SAIDAL, Algeria, and all solutions were prepared with distilled water.

2.2. Characterization of adsorbents

SEM (600 Quanta/EDAX) at 25 kV and energy dispersive X-ray spectrometry were used to observe the morphology of the adsorbents.

Main functional groups were determined by an infrared spectrophotometer transform infrared FTIR (Fourier, Thermo Nicolet typical 6700). The spectra were performed between 400 and 4,000 cm⁻¹ (64 scans) using the KBr pellet method.

μ FRX is a non-destructive, qualitative and quantitative elemental analysis technique for any sample (solid, liquid or gaseous). The device used is Horiba; XGT model 5000, with a rhodium X-ray source.

2.3. Adsorption experiments

The kinetics and the equilibrium adsorption process were conducted at different concentrations of PAC (20, 40, 60, 80 and 100 μ M) using 10 mg of heat-treated coal mixed with 25 mL of the PAC solution. The solution was then stirred at a constant speed of 300 rpm for 3 h on electromagnetic stirrers at a pH = 6 at room temperature (20°C \pm 2°C). After stirring, the adsorbate was separated from the solution by filtration through a 0.45 μ m filter paper of cellulose and the PAC residual concentration was analyzed by UV-vis spectrophotometry (SHIMADZU, UV 1800, 240 V) at the wavelength of 243 nm. PAC uptake (q_t , in mg g⁻¹) was calculated using Eq. (1):

$$q = \frac{(C_i - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

where C_i (mg L⁻¹) and C_t are the concentrations of PAC at time $t = 0$ and at time t , respectively, V (L) is the volume of solution and m (g) is the amount of adsorbent added.

In order to determine the effect of initial pH of the two sorbents performance, experiments at different initial pH were carried out. For these experiments, 10 mg of the sorbents was thoroughly mixed with PAC solution (25 mg L⁻¹) at different initial pH within the range of 2.0–11.0 for 3 h and the pH of the solutions was adjusted with either HCl (1 M) or NaOH (1 M).

The thermodynamics and the effect of temperature on the adsorption of PAC were studied using three different temperatures (20°C, 30°C and 40°C) with initial concentrations of 100 μ M using an ultrathermostatic bath for up to 3 h.

3. Results and discussion

3.1. SEM analysis

SEM analysis (Fig. 1) revealed that the surface texture of the OS had a porous structure, holes and small openings on the surface with a number of larger pores than those observed for DP. Thus, increasing the contact surface, which facilitates diffusion into the pores during the adsorption process, the SEM analysis of OS found by Bohli et al. [16] and Ghouma et al. [17] is almost similar to that of present study. SEM micrographs of OS and DP show that the distribution of OS pores is somewhat homogeneous unlike DP, which presents few pores with some superficial heterogeneity, a similar result for DP is found by Sekirifa [18].

3.2. FTIR analysis

The OS and DP spectra are characterized by a main band corresponding to the groups of OH and NH with vibrations of valence from 3,424 to 3,416.8 cm⁻¹, same results have been reported by Aksas [19], the bands around 2,922.7–2,841.78 cm⁻¹ for DP and non-existent for OS spectrum, correspond to the C–H/OH and C–H of CHO asymmetric valence vibrations that are similar to those found by Bohli et al. [16]. The bands from 1,666 to 1,600.4 cm⁻¹ can be assigned to groups of C=O, in the following bands two ranges have been found: 1,666.0 cm⁻¹ for OS and 1,600.4 cm⁻¹ for DP, same peaks are found by Belhachemi et al. [20], which shows that the DP band decreases slightly compared with

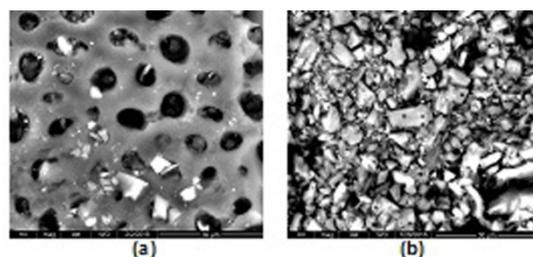


Fig. 1. SEM images of (a) OS and (b) DP.

that of OS. Peaks around 1,589.1–1,564.1 cm⁻¹ for OS which are decreased to 1,493.2–1,432.9 cm⁻¹ for DP are attributed to the C–H bond, C=O amide and N–H.

The 1,225.4 cm⁻¹ band of OS which corresponds to the vibrations of the OH and NO₂ function with bands of 1,188.6–1,077.9 cm⁻¹ of DP indicate the presence of C–OH primary alcohol and CN elongation bonds, similar results were found by Bellhachemi et al. [20]. And finally the bands 906.7–696.3 cm⁻¹ which characterize the two spectra of OS and DP corresponding to the C–H and C–N bonds.

These results allow us to observe that the OS bands have a slightly higher wave number than that of DP, contrary to the characteristic spectral intensity of the DP which is higher than that of OS (Fig. 2).

Table 1 presents the results obtained by FTIR for samples of OS and DP.

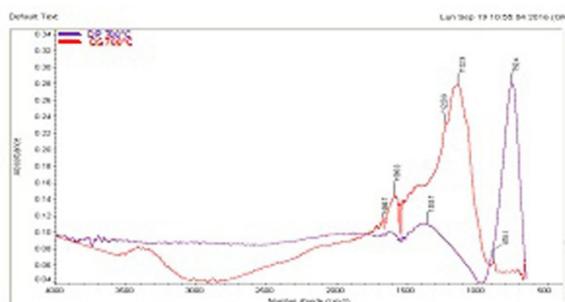


Fig. 2. FTIR data for olive stones and date pits.

Table 1
FTIR assignments of functional groups on OS and DP surface

Surface groups	Peak (cm ⁻¹)	
	OS 700°C	DP 700°C
OH/NH	3,416.8	3,424/3,060/3,026.8
C–H/OH	–	2,922.7/2,917.1
C–H of CHO	–	2,850
C=O	1,666.0	1,600.4
C–OH/C=O	1,589.1/1,564.1	1,493.2/1,452.9
amide/N–H		
OH/NO ₂	1,225.4	–
C–H/C–O primary alcohol/C–N	–	1,188.6/1,151.9/1,077.9
C–H/N–H	869.9/706.5	906.7/756.5/696.3

3.3. Chemical analysis by X-ray fluorescence

Table 2 and Fig. 3 show that the material treated is composed mainly of calcium (87.48% for OS and 20.36% for DP) and potassium (7.13% for OS and 60.16% for DP).

In view of the mentioned results, according to this study, the OS are the richest in calcium, similar results are found by Ghouma et al. [17], in addition, the DP have a higher potassium content indicating that the surface of the coals is of a potash nature. The P and S with Si detected on the surface of DP and OS, respectively, are present in low concentrations.

3.4. Influence of solution pH

The pH of the solution is a key factor that could affect the adsorption of a drug on an adsorbent [21]. The adsorption capacity of PAC onto OS and DP as a function of initial pH of 2–11 is presented in Fig. 4.

Table 2
Chemical analysis of OS and DP by X-ray fluorescence

Mass %	OS	DP
Si	5.39	1.82
P	–	15.24
S	–	2.42
K	7.13	60.16
Ca	87.48	20.36
Mn	–	–
Fe	–	–

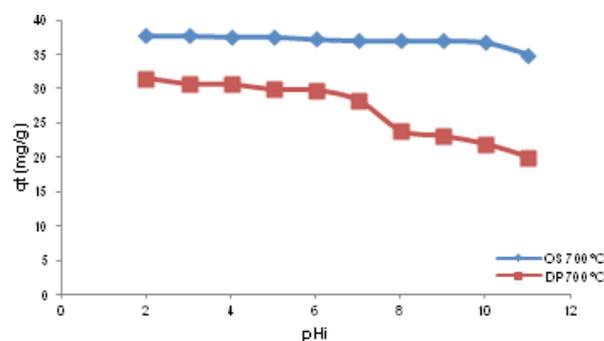


Fig. 4. Adsorption of paracetamol (PAC) on olive stone (OS) and date pit (DP) as a function of initial pH after 3 h contact time, sorbent amount 10 mg, T 20°C, PAC initial concentration 100 μM.

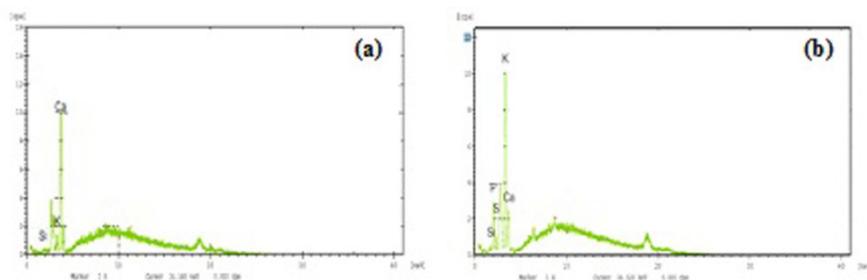


Fig. 3. Chemical analysis graphs of (a) OS and (b) DP by X-ray fluorescence.

As shown in Fig. 4, the adsorption capacity did not significantly change by alternating the pH value and shows the higher adsorption capacity of OS compared with the percentage of PAC removed by DP. The adsorption capacity of PAC decreased very slowly from 37.76 to 36.99 mg g⁻¹ and 31.15 to 23.10 mg g⁻¹ for OS and DP, respectively. With the pH increase from 2 to 9. But, with further increases of pH up to 12, the adsorption capacity declined considerably from 36.99 to 34.90 mg g⁻¹ and from 23.10 to 20.03 mg g⁻¹ for OS and DP, respectively.

The results presented in Fig. 4 put into evidence that PAC adsorption onto the studied sorbents is not dependent on pH as the adsorption capacity of PAC by OS and DP is equal for all the tested initial pHs. In the case of DP, the decrease in adsorption capacity observed at initial pH higher than 7 can be justified by damaging the sorbent at so high pH values. Therefore, depending on the initial pH the adsorbents are partially positively or negatively charged and ready to interact electrostatically with any deionized sorbate. However, this is not the case of PAC as it possesses a pKa of 9.38, and therefore in the studied range of pH it is mostly in its molecular form [15]. Similar observation was reported by Villaescusa et al. [22], PAC paracetamol sorption onto cork bark, yohimbe bark and grape stalk sorbents was not depended on pH; since there was minimal change in the sorption capacity it is clear that electrostatic interactions are not responsible for PAC adsorption onto the sorbents.

According to the literature, for example, the adsorption of norfloxacin and acetaminophen (ACE) by animal hair-based activated carbon, the ACT (PAC) adsorption had a constant rate from 88% to 92% at the pH of 2–9; but, in a higher pH range, the removal efficiency was significantly decreased by 70% [23]. In another research performed by Mashayekh-Salehi and Moussavi [24], the sorption of ACE by NH₄Cl⁻ induced activated carbon did not significantly change by alternating the pH value (decreased very slowly from 90% to 83%). But, with further increases of pH up to 12, the adsorption capacity declined to 70%. In another study [25], it was observed that for pH values from 3 to 10, the percentage removal for PAC onto magnetic activated carbon C-1 was practically constant within this pH interval.

For the treatment with adsorption, it is not necessary to make any pH adjustments if the solution of the effluent is within pH 2.0–9.0. This result also reveals that the mechanism of adsorption of PAC in OS and DP process can perform at natural pH of the solution and for full scale application. So, this process will be more cost-effective than other pharmaceutical compounds adsorption mechanisms which may need acidic or basic agents for attaining proper pH level.

Almost all the researchers have similarly reported the nearly constant adsorption of ACT by different adsorbents in the pH range of 2–10 [24].

For this reason, all the solutions were prepared in natural pH of the solution pH 6.

3.5. Effect of temperature

The influence of temperature on the adsorption capacity of PAC in OS and DP is shown in Fig. 5. For these two adsorbents and after a time of 150 min, it was found that the adsorption capacity decreased with the temperature increase from 37.12 mg g⁻¹ at 20°C to 36.31 mg g⁻¹ at 40°C for OS and 29.74 mg g⁻¹ at 20°C to 28.65 mg g⁻¹ at 40°C for DP (Table 4) and even the adsorption capacity obtained by the OS is greater than that obtained by the DP for different studied temperatures. This shows that the adsorption was exothermic and the decrease of the adsorption capacity of the PAC with the increase in temperature is due to the increase in the solubility of the adsorbate (PAC), which has hampered the adsorption because the drug would have more affinity with the solvent than with the adsorbent.

As the temperature increases, the attraction forces between the surface of the adsorbents and the PAC ion are weakened and the sorption decreases [26].

3.6. Kinetic study

Several kinetic models have been proposed to clarify the mechanism of a solute sorption from aqueous solution onto an adsorbent: (a) a pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetic model, based on solid phase sorption [27,28] and (b) intra-particle diffusion model was also used as a first approach for identifying the limiting adsorption step and the diffusion/transport mechanisms during solute adsorption [29].

First, the adsorption kinetics of PAC for OS and DP was evaluated using the linearized pseudo-second-order equation (Eqs. (2) and (3)) as follows:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

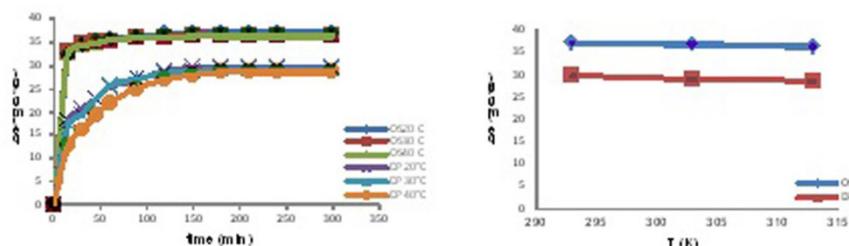


Fig. 5. Effect of temperature on adsorption of PAC. T (20°C, 30°C and 40°C), sorbent amount 10 mg, initial pH 6.0, initial concentration 100 μ M and contact time 3 h.

where k_1 and k_2 are the pseudo-first-order (h^{-1}) and pseudo-second-order ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$) rate constant, q_e and q_t are the adsorbate uptake ($mg\ g^{-1}$) at equilibrium and at time t , respectively. $h = k_2 q_e^2$ ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$) represents the initial adsorption rate.

Intra-particle diffusion model can be expressed as follows:

$$q_t = K_{int} t^{\frac{1}{2}} + C \tag{4}$$

where K_{int} is the intra-particle diffusion rate constant ($mg\ g^{-1}\ min^{-0.5}$) and C ($mg\ g^{-1}$) represents the thickness of the boundary layer [29]. The diffusion coefficient, D , for the intra-particle transport of PAC was also calculated using the following equation [30]:

$$D = \frac{\pi}{8,640} \left(\frac{dp \cdot K_i}{q_e} \right)^2 \tag{5}$$

Table 3 presents the evaluated parameters of the kinetic models for the adsorption of PAC in the two adsorbents. The adsorption process follows the pseudo-second-order kinetics for OS and DP (Fig. 6(a)) because the obtained coefficients of determination (R^2) are closer to unity. The theoretical values of q_e were similar to those obtained experimentally (Table 3) compared with those obtained by pseudo-first-order kinetics which were very unfavorable. As a result, the values of q_e , the rate constant, k_2 , and

the initial adsorption rate, h , found for OS ($37.12\ mg\ g^{-1}$, $0.0128\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ and $17.63\ mg\ g^{-1}\ min^{-1}$, respectively) were significantly greater than those obtained for DP which were $29.74\ mg\ g^{-1}$, $0.0032\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ and $2.83\ mg\ g^{-1}\ min^{-1}$, respectively, certainly due to pore volumes (transport pores) of OS, which promotes adsorbate diffusion on the porous structure, this may occur because the motive force that has caused interaction with the active sites of the adsorbents has also increased [31].

In the present study, all plots were not adopted by origin (Fig. 6(b)). This indicates that intra-particle diffusion is not the only limiting step but also other kinetic models can control the rate of adsorption [32]. Two differentiated steps were detected for the adsorption of PAC in OS and DP: the curved initial part represents the diffusion of adsorbate in the boundary layer (external mass transfer). The second phase is the phase of progressive adsorption where the molecules of the adsorbate diffuse through the porosity of the adsorbent (intra-particle diffusion) until the equilibrium plateau is reached [33].

In both steps and from the values of K_i and D obtained for DP, these are higher than those obtained for OS, due to the adsorption sites available on the DP surface which are smaller compared with those available on OS that have a porous structure and also because of the low concentration of solution [34]. The results show that the intercept C values for OS are higher than those of DP (for the first step: $27.20\ mg\ g^{-1}$ with $9.74\ mg\ g^{-1}$ and for the second step $35.06\ mg\ g^{-1}$ with $25.14\ mg\ g^{-1}$ for OS and DP, respectively), this increase also provides a measure of the abundance of adsorbed solute on the boundary layer.

Table 3 Kinetic parameters for the adsorption of PAC onto olive stones and date pits

First-order kinetic model				Second-order kinetic model					
	$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)	$k_1 \cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	h ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	R^2	$R\%$
OS	37.12	14.04	8.24	0.901	37.45	0.0128	17.63	0.999	98.19
DP	29.74	24.69	7.16	0.948	30.95	0.0032	2.83	0.998	78.69
Intra-particle diffusion model									
	C_1 ($mg\ g^{-1}$)	D_1 ($cm\ min^{-1}$)	K_{i1} ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2	C_2 ($mg\ g^{-1}$)	D_2 ($cm\ min^{-1}$)	K_{i2} ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2	
OS	27.20	5.79×10^{-15}	1.186	0.939	35.06	7.28×10^{-17}	0.133	0.746	
DP	9.74	2.40×10^{-14}	1.937	0.975	25.14	5.54×10^{-16}	0.294	0.641	

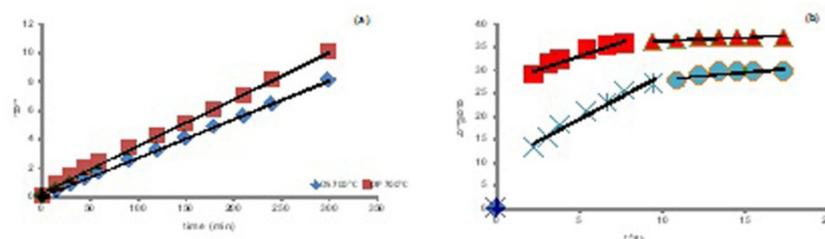


Fig. 6. Linear plots of (a) the pseudo-second-order and (b) intra-particle diffusion models for the removal of paracetamol by olive stones and date pits.

3.7. Adsorption isotherms

Equilibrium data, commonly known as adsorption isotherms, are basic requirements for the design of adsorption system [35]. In this study, the equilibrium data for PAC removal onto OS and DP were modeled with the Langmuir (Eq. (6)) [36] and Freundlich (Eq. (8)) [37] models.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (6)$$

The essential characteristics of Langmuir isotherm can be expressed in terms of dimensionless separation factor, R_L given [38] by Eq. (7):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (7)$$

Freundlich isotherm presented an empirical isotherm equation can be written as follows:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

where K_L (L mg^{-1}) and K_F (L g^{-1}) are the Langmuir and Freundlich constants, respectively; q_{\max} (mg g^{-1}) is a parameter related to the maximum amount of adsorbate required for monolayer formation; and n is a parameter related to the intensity of adsorption and to the system heterogeneity.

According to the classification of Giles et al. [39], the adsorption isotherms of PAC on OS and DP display an isotherm of the curve L (Fig. 7) characteristic of a steep initial rise and a curvature concave at low equilibrium concentrations typical of a plateau or saturation limit, indicating that several sites in the substrate are filled, it becomes more difficult for a molecule of unadsorbed solute (PAC) to find a vacant site [40].

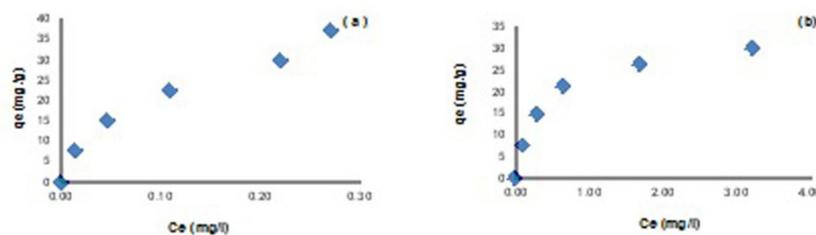


Fig. 7. Equilibrium adsorption isotherms of paracetamol sorption onto OS (a) and DP (b), paracetamol initial concentration (20–100 μM), sorbent amount 10 mg, initial pH 6.0, temperature 20°C and contact time 3 h.

Table 4
Equilibrium parameters for the adsorption of PAC onto OS and DP

Samples	Langmuir					Freundlich		
	$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	$1/n$	K_F (L g^{-1})	R^2
OS 700°C	37.12	36.63	17.24	3.82×10^{-3}	0.989	1.919	70.27	0.992
DP 700°C	29.74	31.05	3.22	2.01×10^{-2}	0.998	2.551	21.25	0.943

Table 4 summarizes the parameters related to the Langmuir and Freundlich isotherm. The correlation coefficients obtained by the Langmuir isotherm using OS and DP are 0.989 and 0.998, respectively, representing the applicability of the Langmuir model under equilibrium conditions. The maximum adsorption capacity for OS was 37.12 mg g^{-1} as an adsorbent, while in the case of DP it was 29.74 mg g^{-1} , indicating that OS had a greater adsorption capacity than DP. The R_L values were less than 1, indicating that adsorption is a favorable process [41].

The adsorption constant (K_F) and the adsorption intensity (n) were also studied. The calculated K_F values were 70.27 L g^{-1} for OS and 21.25 L g^{-1} for DP, showing appreciable affinity for PAC adsorption. The largest K_F value for OS indicates the same trend as found in the Langmuir isotherm, OS is more effective for the removal of PAC than DP. The (n) values for adsorption of PAC using OS and DP was 1.919 and 2.551, respectively. The value of (n) ranging from 1 to 10 shows favorable adsorption for both adsorbents and shows that the Freundlich model is applicable [42] and could be of physical nature [43] indicating good adsorption [44]. A comparison of the maximum experimental adsorption capacities between different adsorbents is given in Table 5. From these results, it is possible to verify that the activated carbon obtained from OS and DP has a good adsorption capacity in comparison with other adsorbents.

3.8. Thermodynamic study

Thermodynamic parameter such as Gibb's free energy (ΔG°) for the adsorption of PAC on OS and DP was determined by using the following equation [28]:

$$\Delta G_{\text{ads}}^\circ = -RT \ln K \quad (9)$$

The K equilibrium constant, which represents the ratio between the concentration of solute that is adsorbed and

Table 5
Summary of recently published literature on PAC adsorption by several activated carbon

Adsorbent	Experimental conditions	Observations	Adsorption capacity q_e	Models	References
B Box	$T = 30^\circ\text{C}$ $C_0 = 120 \text{ mg dm}^3$ Dose of AC: $10 \text{ mg}/15 \text{ cm}^3$	Coal B has obtained from physical activation Box obtained by chemical oxidation with ammonium persulfate	171 mg g^{-1} 87 mg g^{-1}	Intra-particle diffusion model	[45]
Vegetable wastes: Grape stalk, Yohimbe bark Cork bark	$[C_0] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $T = 22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ $V = 15 \text{ mL}$ Carbon dose = 100 mg $\text{pH} = 6$ Time contact = 2 h	Vegetable wastes before being crushed and sieved to a particle size of $0.63\text{--}0.75 \text{ mm}$. After this procedure, the adsorbent was used without any physical or chemical pretreatment	2 mg g^{-1} 0.77 mg g^{-1} 0.99 mg g^{-1}	Langmuir	[22]
Vegetable wastes: Sugar cane bagasse (SCB) Vegetable sponge (VS)	$\text{pH} = 7.0$ $[C_0] = 5 \text{ } \mu\text{mol}$ Weight of activated carbon: 3 g $D = 30 \text{ mL min}^{-1}$	Vegetable wastes were washed with water ($\text{pH} 7.0$) and then dried in a laboratory oven (60°C) for 15 h . In the next step, the material went to an industrial blender with posterior sieving to obtain particles sizes between 1.19 and 4.76 mm for SCB and VS, respectively	$120.5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ $37.5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$	Langmuir	[2]
Sisal waste: S/0.5:1/700 S/0.5:1/800	$T = 30^\circ\text{C}$ $C_0 = 120 \text{ mg dm}^3$ Weight of activated carbon: $10 \text{ mg}/15 \text{ cm}^3$	Sisal waste was used as precursor to prepare carbons by chemical activation with K_2CO_3 and different temperatures (700°C and 800°C)	120.5 mg g^{-1} 124.5 mg g^{-1}	–	[46]
Carbon replica	200 rpm $C_0 = 20 \text{ ppm}/500 \text{ mL}$ Dose of AC: 0.920 mg	Carbon replica has obtained from physical activation and chemical oxidation with H_2SO_4	2.989 mg g^{-1}	–	[47]
Dende coconut mesocarp	$T = 25^\circ\text{C}$ and 200 rpm $C_0 = 20 \text{ cm}^3$ Dose of AC: 10 mg	The samples were previously washed with hot deionized water (50°C), dried in an incubator for 24 h at 60°C , ground and sieved with average diameter of 0.180 mm ($70\text{--}100$ mesh ASTM). No previous chemical or physical treatment was done	64.65 mg g^{-1}	Langmuir	[48]
Olive stone Date pit	$[C_0] = 100 \text{ } \mu\text{M}$ $T = 22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ $V = 15 \text{ mL}$ Carbone dose = 10 mg $\text{pH} = 6$ Time contact = 3 h	Vegetable wastes were heat treated at 700°C without any physical or chemical pretreatment	37.12 mg g^{-1} 29.74 mg g^{-1}	Langmuir	Present study

Table 6
Thermodynamic parameters for paracetamol adsorption onto OS and DP at different temperatures

Samples	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)			ΔG° (kJ mol ⁻¹)			ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C			
OS 700°C	37.12	36.64	36.31	-9.74	-8.69	-8.33	-30.46	-71.07	0.961
DP 700°C	29.74	29.22	28.65	-3.18	-3.08	-2.97	-6.17	-10.21	0.999

the concentration of solute remaining in solution, can be calculated using the expression: $\kappa = \frac{(C_i - C_e)}{C_e}$, the variation of enthalpy ΔH° and entropy ΔS° of adsorption is obtained from slope and intercept of a plot of $\ln \kappa$ vs. $1/T$ [28], is expressed by the following equation:

$$\ln \kappa = \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} \quad (10)$$

where R is the universal gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) and T is the absolute temperature (K). The calculated thermodynamic parameters are given in Table 6. The negative values of ΔG° (between 0 and -20 kJ mol⁻¹) are compatible with the electrostatic interaction between the adsorption sites and the adsorption ion (physical adsorption) [49] and indicates that the adsorption of PAC on OS and DP is a spontaneous process.

The exothermic nature is also indicated by the decrease in the amount of adsorption at increasing temperatures. In addition, the value of ΔH° for the OS was -30.46 kJ mol⁻¹, whereas in the case of DP it was -6.17 kJ mol⁻¹, indicating that the OS adsorption process is more exothermic compared with DP, and even the values obtained were less than 40 kJ mol⁻¹, suggesting a physical adsorption process [50] and confirming the exothermic nature [24]. Concerning the negative value of ΔS°_{ads} ($\Delta S^\circ = -71.07$ J mol⁻¹ K⁻¹ for OS and $\Delta S^\circ = -10.21$ J mol⁻¹ K⁻¹ for DP), this suggests that the adsorption of PAC by DP is more random in the solid-solution interface compared with the OS [51].

4. Conclusion

Between the two wastes studied in this paper, olive stone has a high adsorption capacity of PAC compared with the performance of DP (98.19% for OS with 78% for the DP). The velocity control step was described by pseudo-second-order kinetics, and the adsorption isotherms were well determined by both the Langmuir and Freundlich models. When the temperature rises from 20°C to 40°C, a slight decrease in the adsorption capacity is observed, which shows that the process of adsorption of PAC is more exothermic, accompanied by a decrease in the randomness to the solid interface/solution compared with DP. Because of its better PAC adsorption capacity as well as its high availability at low cost, olive residue can be used as a sorption agent in sewage treatment plants in the same region (northern Algeria), and even can be removed after use by combustion under controlled conditions.

References

- [1] M. Soufan, Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques, Thèse de doctorat, l'Université Poitiers, chimie et microbiologie de l'eau, 173, 2011 (Oxidation of Pharmaceutical Compounds by Chlorine, Doctoral Thesis, University Poitiers, Chemistry and Microbiology of Water, 173, 2011).
- [2] A.V. Flores Nardy Ribeiro, M. Belisario, R. Moretto Galazzi, D. Cazoni Balthazar, Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media, *J. Biotechnol.*, 14 (2011) 1–10.
- [3] J. Radjenovic, M. Petrovic, D. Barceló, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Res.*, 43 (2009) 831–841.
- [4] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*, 93 (2013) 1268–1287.
- [5] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes-Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Res.*, 45 (2011) 1165–1176.
- [6] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, E. Zambello, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – a review, *Sci. Total Environ.*, 429 (2012) 123–155.
- [7] S. Cheng, J. Wu, H. Xia, J. Peng, S. Wang, L. Zhang, Microwave-assisted regeneration of spent activated carbon from paracetamol wastewater plant using response surface methodology, *Desal. Wat. Treat.*, 57 (2016) 18981–18991.
- [8] J. Lladó, C. Lao-Luque, B. Ruiz, E. Fuente, M. Solé-Sardans, A.D. Dorado, Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics, *Process Saf. Environ. Prot.*, 95 (2015) 51–59.
- [9] Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P.-G. Kim, J. Park, Aquatic toxicity of acetaminophen carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, *Environment Int.*, 33 (2007) 370–375.
- [10] The State of Food and Agriculture, FAO STATE, 2013.
- [11] The official website of the International Exhibition of the Dating of Biskra "SIDAB", whose first edition was organized from 21 to 24 march in Biskra under the auspices of the Zibans Chamber of Commerce and Industry and the Algerian Chamber of Commerce and Industry, 2015.
- [12] H. Babaci, H. Aksas, K. Louhab, Biosorption of anionic dye Bezaktiv Yellow HE-4G on mixture of olive stone and date pits in backed bed column, *Asian J. Chem.*, 27 (2015) 4029–4033.
- [13] N. Babakhouya, S. Boughrara, F. Abed, N. Abai, S. Midoune, Etude du potentiel d'utilisation des déchets agroalimentaires, les grignons d'olives et les noyaux de date pour récupération et adsorption des métaux lourds, *Algerian J. Environ. Sci. Technol.*, 1 (2015). ISSN: 2437-1114.
- [14] A. Chouchene, Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique, Food and Nutrition, University Haute Alsace, Mulhouse, 2012 (Experimental and theoretical study of processes for the valorization of sub-olive products by thermal and physico-chemical means).

- [15] O. Lorphensri, J. Intravijit, D.A. Sabatini, T.C.G. Kibbey, K. Osathaphan, C. Saiwan, Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium, *Water. Res.*, 40 (2006) 1481–1491.
- [16] T. Bohli, A. Ouederni, N. Fiol, I. Villaescusa, Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases, *C.R. Chim.* (2014) 1–12.
- [17] I. Ghouma, M. Jeguirim, S. Dorge, L. Limousy, C.M. Ghimbeu, A. Ouederni, Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature, *C.R. Chim.* (2014) 1–12.
- [18] M.L. Sekirifa, Étude des propriétés absorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes, Application au traitement d'effluent aqueux, une thèse de doctorat, 2013 (Study of the Absorbent Properties of Activated Carbons from Date Pits. Application to the Treatment of Aqueous Effluent, Doctoral Thesis, Badji Mokhtar –Annaba University, 2013).
- [19] H. Aksas, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels (Kinetic and Thermodynamic Study of the Adsorption of Heavy Metals by the Use of Natural Adsorbents), Doctoral Thesis, Boumerdes University, Algérie, 198, 2012.
- [20] M. Belhachemi, M. Jeguirim, L. Limousy, F. Addoun, Comparison of NO₂ removal using date pits activated carbon and modified commercialized activated carbon via different preparation methods: effect of porosity and surface chemistry, *Chem. Eng. J.*, 253 (2014) 121–129.
- [21] V. Arya, L. Philip, Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe₃O₄ coated polymer clay composite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 232 (2016) 273–280.
- [22] I. Villaescusa, N. Fiol, J. Poch, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of p–p interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect, *Desalination*, 270 (2011) 135–142.
- [23] H. Liu, W. Ning, P. Cheng, J. Zhang, Y. Wang, C. Zhang, Evaluation of animal hairs-based activated carbon for sorption of norfloxacin and acetaminophen by comparing with cattail fiber-based activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 101 (2013) 156–165.
- [24] A. Mashayekh-Salehi, G. Moussavi, Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH₄Cl, *Desal. Wat. Treat.*, 57 (2016) 12861–12873.
- [25] C. Saucier, P. Karthikeyan, G.S. dos Reis, V. Ranjithkumar, I.A.S. de Brum, E.C. Lima, Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24 (2017) 5918–5932.
- [26] M. Antunes, V.I. Esteves, R. Guégan, J.S. Crespo, A.N. Fernandes, M. Giovanela, Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse, *Chem. Eng. J.*, 192 (2012) 114–121.
- [27] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, 136 (2006) 681–689.
- [28] Y. Önal, C.A.R. Akmil-Bas, Ç. Sarılcı-Özdemir, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, *J. Hazard. Mater.*, 148 (2007) 727–734.
- [29] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, 89 (1963) 31–60.
- [30] G.H. Pino, L.M.S. Mesquita, M.L. Torem, G.A.S. Pinto, Biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Miner. Eng.*, 19 (2006) 380–387.
- [31] S.K. Bajpai, M. Bhowmik, Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. Kinetic studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117 (2010) 3615–3622.
- [32] M. Kilic, E. Apaydin-Varol, A.E. Putun, Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.*, 189 (2011) 397–403.
- [33] C. Valderrama, X. Gamisans, F.X. las Heras, J.L. Cortina, A. Farran, Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200, *React. Funct. Polym.*, 67 (2007) 1515–1529.
- [34] S. Venkata Mohan, N. Chandrasekhar Rao, J. Karthikeyan, Adsorption removal of direct azodye from aqueous phase onto coal based sorbents – a kinetic and mechanistic study, *J. Hazard. Mater.*, 90 (2002) 189–204.
- [35] A. Ozer, G. Dursun, Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J. Hazard. Mater.*, 146 (2007) 262–269.
- [36] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361–1367.
- [37] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385–470.
- [38] Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang, Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochem.*, 37 (2002) 1421–1430.
- [39] C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, (1960) 3973–3993.
- [40] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Fiki, P. Blanquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbons prepared from agricultural by-product, *Chem. Eng. J.*, 211–212 (2012) 310–317.
- [41] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Al Ahmed, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.*, 141 (2007) 819–825.
- [42] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.*, 162 (2009) 939–944.
- [43] A. Behnamfard, M.M. Salarirad, Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 170 (2009) 127–133.
- [44] T. Mukoko, M. Mupa, U. Guyo, F. Dziike, Preparation of rice hull activated carbon for the removal of selected pharmaceutical waste compounds in hospital effluent, *J. Environ. Anal. Toxicol.* (2015) S7.
- [45] B. Ruiz, I. Cabrita, A.S. Mestre, J.B. Parra, J. Pires, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 5171–5175.
- [46] A.S. Mestre, A.S. Bexiga, M. Proença, M. Andrade, M.L. Pinto, I. Matos, I.M. Fonseca, A.P. Carvalho, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 8253–8260.
- [47] P. Pandey, V. Kumar Saini, Synthesis of low cost carbon replica for paracetamol removal from waste water and effect of temperature on adsorption capacity, *Int. J. Occup. Health Saf. Fire Environ. Allied Sci.*, 5 (2015) 17–19.
- [48] R.C. Ferreira, O.M. Couto Jr., K.Q. Carvalho, P.A. Arroyo, M.A.S.D. Barros, Effect of solution pH on the removal of paracetamol by activated of dende coconut mesocarp, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 29 (2015) 47–53.
- [49] D. Sigh, Studies of the adsorption thermodynamics of oxamymyl on fly ash, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 18 (2000) 742–748.
- [50] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.*, 161 (2009) 387–395.
- [51] M.K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, S. De, Removal of congo red using activated carbon and its regeneration, *J. Hazard. Mater.*, 145 (2007) 287–295.

Removal of paracetamol on olive stones and date pits heat treated: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies

Medjdoub Fatma*, Saliha Bouhrara, Benali Ali and Louhab Krim

Research Laboratory of Alimentary Technology, Faculty of Engineering Sciences, University of Boumerdes, Boumerdes 35000, ALGERIA

*fatma.medjdoub@yahoo.fr

Abstract

The aim of this work is to investigate the potential of olive stones 'OS' and date pits 'DP' waste as natural adsorbents for the removal of paracetamol 'PAC'. The influence of reaction parameters such as contact time and temperature was also evaluated. For a constant mass of olive stones and date pits heat treated at different temperatures (500°C, 600°C and 700°C), kinetics resulted in good PAC removal efficiencies following the model Langmuir and the pseudo second order equation. The olive stones heat treated to 700°C show a higher adsorption capacity (over 98%). Concerning the thermodynamic data, the results show that the adsorption of PAC on to olive stones and date pits treaties is produced by means of an exothermic process accompanied by a decrease of randomness solid interface / solution.

Keywords: Paracetamol, olive stones, date pits, adsorption, thermal activation.

Introduction

Research on water pollution by emerging contaminants such as pharmaceuticals is one of the important aspects of current research on the environment due to their potential toxic effects on wildlife and humans.^{1,2} Paracetamol, also known as acetaminophen, is analgesic and antipyretic most consumed in the world³, with or without a medical prescription.⁴ It stands out to be very toxic to the liver⁵ with a potential risk of developing hepatitis⁶. It is also found in most aquatic environments and in effluents from municipal wastewater treatment plants⁷.

So it is imperative to seek effective and economically feasible procedures to eliminate this type of pollutant. Among the advanced treatment technology, activated carbon adsorption.⁸⁻¹¹ In addition, activated charcoal obtained from agro-industry waste is abundant in nature. It is good alternative to be used in adsorption to reduce processing costs, applicability to very low levels and ease of use.^{12,13} It is also an interesting strategy to further address the problem of waste disposal and recycling^{14,15}.

In Algeria, the olive stones and date stones, two by-products of olive oil manufacturing industries and pulp to date, respectively, are produced on a large scale. In general, the use of OS and DP in the adsorption process can be a way to help manage these local wastes.

Our work is to promote the olive stones and date pits as natural adsorbents, heat treated in their forms for PAC removal. For this we determined the morphological and chemical characteristics of OS and DP treated and studied the kinetics, the equilibrium and the thermodynamics of paracetamol adsorption process and the results are compared with the commercial activated carbon.

Material and Methods

Adsorbents preparation: The raw material used in this study is the olive stone collected by an oil mill, and date pits were provided by an industry production date paste in Algeria. The adsorbents were washed with hot water followed by distilled water where the milled particles have been impregnated with hexane for the extraction of any kind of oil type and dirt (Aldrich, 99%), at room temperature for 24 hours and then washed with hot distilled water until the pH ranges from 6.5 to 7, the mixture was kept in an oven for 24 hours at 100°C, mixture was then heat treated in a programmable muffle furnace (Stuart mod. SF3/O) for 1 hour at different temperatures 500°C, 600°C and 700°C and then characterized by FTIR and SEM.

Paracetamol solutions preparation: Paracetamol used in this study was obtained from the BIO-PHARME Saidal, Algeria. The maximum absorption wavelength is 243 nm. Other authors have determined that the optimum wavelength for analyzing paracetamol is $\lambda = 242$ ¹⁶, $\lambda = 243$ ¹⁷. The PAC stock solution was prepared by dissolving accurately 100 μ M amounts of PAC into 1000 ml of distilled water. Before each series of tests, the calibration curve is determined: absorbance (A) = f (concentrations of PAC) from successive dilutions of the stock solution. Distilled water has a pH = 6. Table 1 illustrates the chemical structure of PAC and its main properties¹⁶.

Characterization of the adsorbents: The surface morphology of the prepared carbon was analyzed by scanning electron microscopy (SEM, 600 Quanta / EDAX) at 25 kV. Secondary electron detector (SED) was used as a detector at a working distance (WD) and has been used for high resolution imaging.

Main functional groups were determined by an Infra red spectrophotometer transform infrared FTIR (Fourier, Thermo Nicolet typical 6700). The spectra were performed between 400 and 4000 cm^{-1} (64 scans) using the KBr pellet method.

Kinetics of adsorption: The kinetics and the equilibrium adsorption process were conducted at different concentrations of PAC (20, 40, 60, 80 and 100 μM) using 10 mg of heat-treated coal mixed with 25 ml of the paracetamol solution. The solution was then stirred at a constant speed of 300 rpm for 3 hours on electromagnetic stirrers at pH = 6 at room temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). After stirring, the adsorbate was separated from the solution by filtration through a 0.45 μm filter paper of cellulose. The adsorption capacity of the OS and DP heat treated in a given contact time (qt, in mg g^{-1}) was calculated using eq. 1:

$$q = \frac{(C_i - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

where C_i (mg/L) and C_t , are the concentrations of paracetamol at time $t = 0$ and at time t , V is the volume of solution (L) and m is the amount of adsorbent (g) added.

The thermodynamics of the adsorption process, however, was evaluated using paracetamol solutions with initial concentrations of 100 μM . The temperatures of the systems (20, 30 and 40 $^\circ\text{C}$) were maintained using an ultra-thermostatic bath for up to 3 h.

Results and Discussion

Characterization of the adsorbents: The coals of the olive stones and date pits samples were examined using SEM to analyze their morphological characteristics with the different activation temperatures (500 $^\circ\text{C}$ to 700 $^\circ\text{C}$). Herein, we present a few representative SEM images of the texture of natural olive stones (OS) and date pits (DP) with the commercial activated carbon (CAC) in fig. 1. Fig. 2 and 3 represent the olive stones and date pits treated at 500 $^\circ\text{C}$, 600 $^\circ\text{C}$ and 700 $^\circ\text{C}$ respectively.

Fig. 2 and 3 show that the surface morphology of OS and DP treated at 500 $^\circ\text{C}$, 600 $^\circ\text{C}$ and 700 $^\circ\text{C}$ has undertaken significant changes under the combined thermal activation and has a highly porous structure. The pores on the surface

are clearly identifiable. Thermal activation can make the structure of OS and DP more porous compared to natural adsorbents (fig.1) and the pore size distribution for OS and DP increase when the thermal activation temperature rises. SEM images showed that after thermal activation of OS and DP at 700 $^\circ\text{C}$, the surface of adsorbent become more porous and homogeneous.

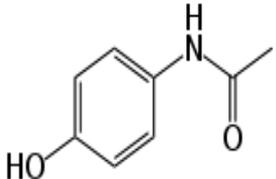
Table 1 presents the results obtained by FTIR for samples of olive stones and date pits.

FTIR spectra of olive stones and date pits natural and treated (fig. 5) are characterized by a main band corresponding to the groups of OH and NH valence vibrations^{18,19} at 3423.8-3007 cm^{-1} spectral bands around 2924.9 to 2850 cm^{-1} consistent with asymmetric valence vibrations of C-H/OH and C-H of CHO²⁰. The band 1746.1 at 1710.7 cm^{-1} indicates the presence of C = O groups of lactones^{21,22}, also the peak around 1493.2 - 1429.7 cm^{-1} is assigned to the CH binding, C = O amide and NH, the 1248.1 binding 1225.4 cm^{-1} corresponds to the vibrations of the OH and NO₂. The bands 1077.9, 1069 and 1048.1 cm^{-1} indicate the presence of the C-OH elongation primary alcohol and CN bonds^{21,23}. Finally, the bands from 906.7 to 557.3 cm^{-1} correspond with the C-H and C-N bonds.

These results show that the majority of the characteristic bands of the spectrum of olive stones disappeared after the heat treatment at different temperatures at 500 $^\circ\text{C}$ to 700 $^\circ\text{C}$ such as the band 2924.9, 2854.4, 1746.1 and 1048.1 cm^{-1} and others are slightly shifted or their intensity decreased or increased. Also the 1260, 1263.3 1225.4 cm^{-1} bands showed up for OS at 500 $^\circ\text{C}$, 600 $^\circ\text{C}$ and 700 $^\circ\text{C}$ respectively.

For bands characterizing the coal-based date stones at 500 $^\circ\text{C}$, 600 $^\circ\text{C}$ and 700 $^\circ\text{C}$, some have disappeared such as the 1743.6, 1710.7, 1248.1 bands and 1069 cm^{-1} and others are slightly shifted or their intensity decreased or increased.

Table 1
Physico-chemical parameters of PAC

Formula	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	
Molecular weight M	151.2 g/mole	
Density	1.293g /ml à 21 $^\circ\text{C}$	
Dissociation constant pKa	9.5	
Hydrophobicity : Log K_{ow}	0.46	
Elemental analysis	C : 63,56 %, H : 6 %, N : 9,27 %, O : 21,17 %	

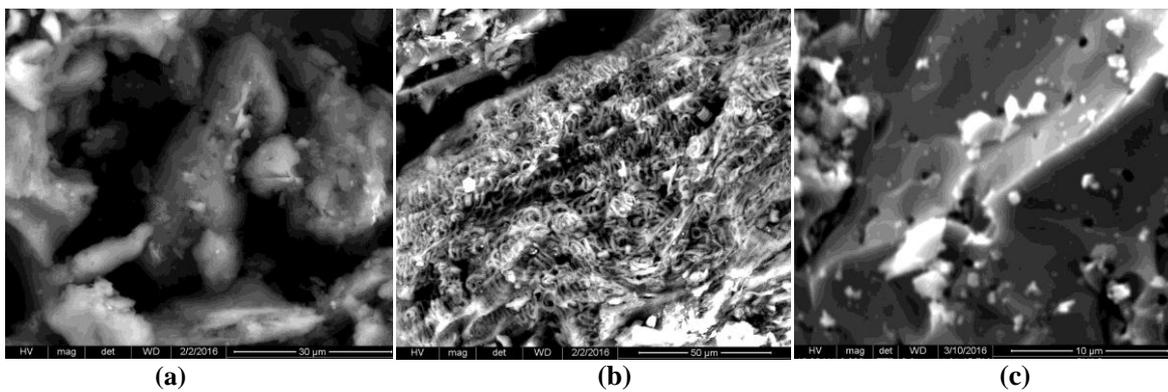


Fig. 1: SEM images of (a) OS natural, (b) DP natural and (c) CAC

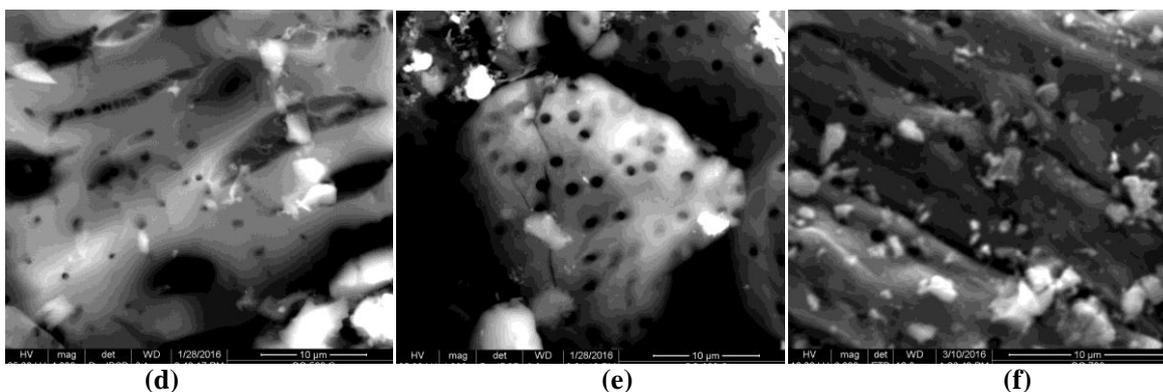


Fig. 2: SEM images of (d) OS activated at 500°C, (e) OS activated at 600°C and (f) OS activated at 700°C

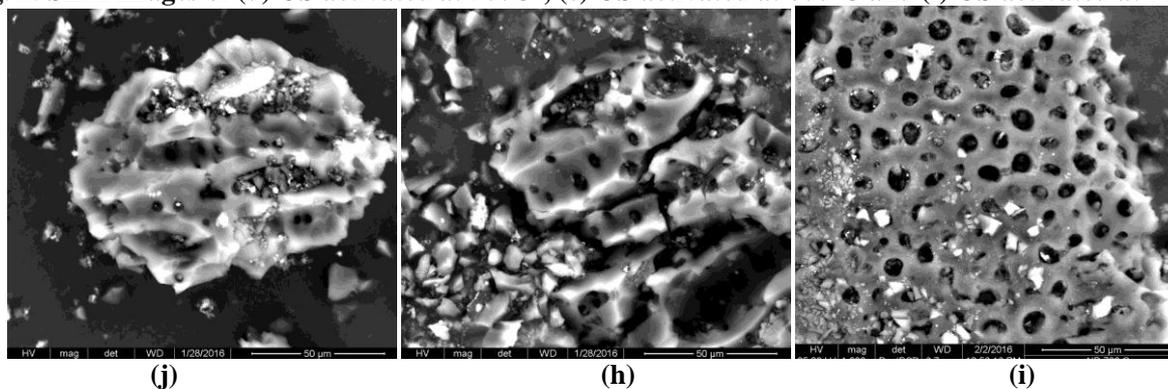


Fig. 3: SEM images of: (j) DP activated at 500°C, (h) DP activated at 600°C, (i) DP treated at 700°C

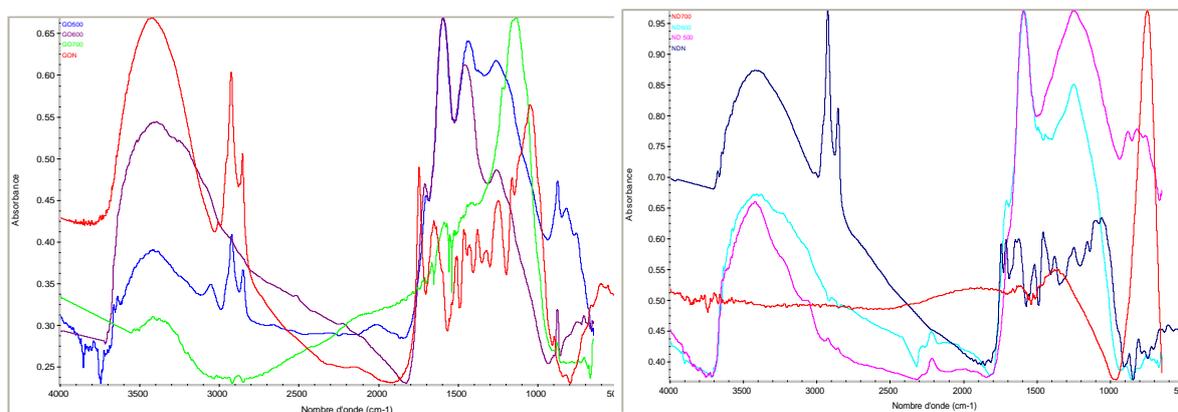


Fig. 4: FTIR data for OS natural, activated at 500°C, 600°C and 700°C / DP natural, treated at 500°C, 600°C and 700°C respectively.

Table 2
Results of analyzes by FTIR

Surface group	Peak (cm ⁻¹) : Olive stones				Peak (cm ⁻¹) : Date pits			
	OS Natural	500°C	600°C	700°C	DP Natural	500°C	600°C	700°C
OH /NH	3423.8 3007.0	3392.7	3411 3047.9	3416.8	3419.9	3406.8	3417.9 3062	3424,3060 3026.8
C-H/OH	2924.9	2500.3	2922.2	-	2925.3	-	2917.1	2922.7 2917.1
C-H of CHO	2854.4	-	2851.1	-	2854.8	-	2847.7	2850
C=O	1746.1	1708.4	-	-	1743.6 1710.7	1703.5	-	-
CO NH	1652.8	-	1695.3	1666.0	1622.9	-	-	1600.4
C-OH / C=O amide / N - H	1464.6 1429.7	1593.2 1461	1593.2 1444.1	1589.1 1564.1	1457.3	1580.9 1442	1589.1	1493.2 1452.9
OH/NO ₂	-	1260	1263.3	1225.4	1248.1	1260.7	1237.7	-
C-H / C-O primary alcohol / C-N	1048.1	-	-	-	1069	-	-	1188.6 1151.9 1077.9
C-H/N-H	890.4/816.8 666.6/607 557.3	877.7 711	876.6 816.8 759.6	869.9 706.5	874 809.5 606.6	886.3 739.2	874 820.8 747.3	906.7 756.5 696.3

Kinetics of paracetamol adsorption: The adsorption kinetics of paracetamol onto olive stones and date pits was evaluated using the linearized pseudo second-order equation 2 represented below^{24, 25}:

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

where k_2 is the pseudo-second order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), q_e and qt are the adsorbate uptake (mg g^{-1}) at equilibrium and at time t respectively. The values of q_e and k_2 can be estimated from the slope and the intercept respectively of the plot (t/qt) versus t . The product $k_2 q_e^2$ represents the initial adsorption rate and in this study will be designated by h . The half-life time, $t_{1/2}$, that is, the time required for the adsorbent to uptake half of the adsorbate amount that will be retained at equilibrium, is often used as a measure of adsorption rate and is determined by eq. (3):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

This equation is obtained by the rearrangement of eq. (3) considering $t = t_{1/2}$ as $qt = \frac{q_e}{2}$.

The process of adsorption follows the kinetics of pseudo-second order for all treated coals (olive stones and date pits) illustrated in figure 5 which were tested because the coefficient of determination (r^2) for this model is the closest to the unit. In addition, the theoretical values of q_e were similar to those obtained experimentally (table 3) with respect to the correlation coefficients obtained (not mentioned) by the kinetic pseudo first order being very

unfavorable. This kinetic model assumes that the rate controlling step depends on the physico-chemical interactions between the adsorbate and the surface groups of adsorbents²⁶.

From the kinetic parameters shown in table 3 (pseudo-second order rate constant, k_2 , initial adsorption rate, h and half-life time, $t_{1/2}$), we can conclude that the rate constant k_2 and the initial adsorption rate increases with the increase of the activation temperature of olives stones and date pits, certainly due to the higher pores volumes (transport pores) of these samples, which promote the diffusion of adsorbate on the porous structure (Table 3). This possibly may occur because the driving force that caused the interaction with the active sites of the adsorbents, has also increased.²⁷

Intra-particle diffusion model: The intraparticle diffusion model is the rate –controlling factor, uptake of the adsorbate varies with the square root of time^{28, 29}. The intraparticle diffusion rate constant (k) can be obtained from the equation proposed by Weber and Morris²⁸:

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (4)$$

where k_i is the intraparticle diffusion rate constant ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) and C (mg g^{-1}) represents the thickness of the boundary layer²⁸. The diffusion coefficient, D , for the intraparticle transport of paracetamol was also calculated using the following relationship³⁰:

$$D = \frac{\pi}{8640} \left(\frac{dp \cdot K_i}{q_e} \right)^2 \quad (5)$$

The intra particle diffusion model was also used as a first approach for identifying the limiting adsorption step and the diffusion/transport mechanisms during PAC adsorption (Fig. 6). In the present study, any plot did not pass through the origin. This indicates that the intra particle diffusion is not the only rate limiting step but also other kinetic models can control the adsorption rate³¹. This also confirms that the adsorption of PAC on the adsorbent is a multistep process involving adsorption in the external surface and diffusion into the interior^{32,33}.

The initial curved portion of the plot represents the adsorbate diffusion in the boundary layer (so called external mass transfer); the second one accounts for the gradual adsorption stage where the molecules of the adsorbate diffuse through the porosity of the carbon (intra particle diffusion) until the equilibrium plateau (parallel line at longer times) is reached^{34,35}.

Table 4 shows the corresponding model fitting parameters in two stages; the values of k_{i1} and k_{i2} of OS and DP increase with increasing activation temperature of 500°C to 700°C. It is also noted that the k_{i1} has superior values than k_{i2} which can be attributed to a very slow diffusion of the adsorbate (PAC) of the surface film into the pores which are the least accessible adsorption sites. The results show that the C intercept values increase with increase in the activation temperature and even rise from the first step to the second step. The increase of the value of C also

provides a measure of the abundance of solute adsorbed on the boundary layer. The values of diffusion coefficients D_1 and D_2 , for all treated adsorbents decreased by first step to the second step, due to the low concentration in solution as well as fewer available adsorption sites³⁶.

Equilibrium of adsorption: Equilibrium data, commonly known as adsorption isotherms, are basic requirements for the design of adsorption system³⁷. In this work, the equilibrium data for PAC removal onto olive stones and date pits were modeled with the Langmuir model (eq. 7). Langmuir model suggests that uptake occurs on a homogenous surface by monolayer sorption without interaction between adsorbed molecules and can be represented as³⁸:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \tag{6}$$

The essential characteristics of Langmuir isotherm can be expressed in terms of dimensionless separation factor R_L is calculated by eq. 8:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \tag{7}$$

R_L values less than unity confirm the favorable uptake of the sorbent⁴⁰.

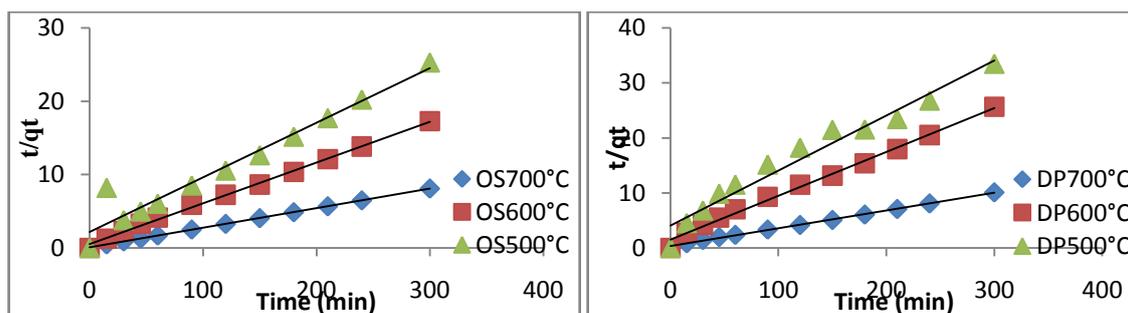


Fig. 5(a) and (b): Linear plots of the pseudo-second order kinetic equation for the removal of paracetamol by OS and DP treated at 500°C, 600°C and 700°C respectively.

Table 3
Kinetic parameters for the adsorption of PAC onto OS and DP .

Sample	Olive stones			Date pits			CAC
	500°C	600°C	700°C	500°C	600°C	700°C	
Pseudo-second-order							
$q_{e, exp} (mg g^{-1})$	11.86	17.37	37.12	8.96	11.69	29.74	36.71
$q_{e, cal} (mg g^{-1})$	13.42	18.08	37.45	9.99	12.53	30.95	37.03
$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	0.0025	0.0057	0.0128	0.0024	0.0042	0.0032	0.036
$h (mg g^{-1} min^{-1})$	0.351	1.719	17.63	0.192	0.573	2.83	48.51
$t_{1/2} (min)$	33.72	10.10	2.10	46.50	20.36	10.50	0.756
r^2	0.947	0.995	0.999	0.961	0.993	0.998	0.999
R%	31.37	45.97	98.19	23.70	30.95	78.69	97.13

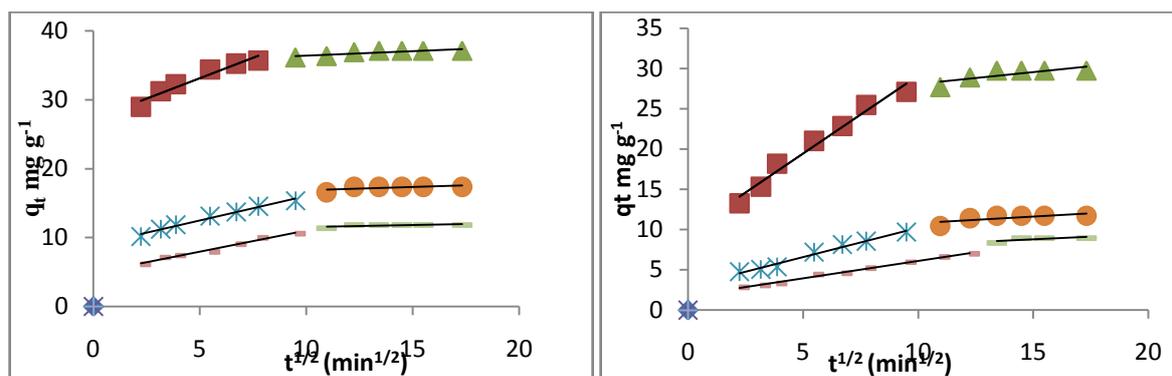


Fig. 6: Effect of contact time on amount of PAC adsorption as per diffusion model for OS and DP.

Table 4
Intra-particle diffusion for the adsorption of PAC onto OS and DP

Sample	Olive stones			Date pits			CAC
	500°C	600°C	700°C	500°C	600°C	700°C	
C_1 mg/g	4.92	8.97	27.20	1.80	2.93	9.74	29.85
D_1 (cm min ⁻¹)	$1.50 \cdot 10^{-14}$	$9.38 \cdot 10^{-15}$	$5.79 \cdot 10^{-15}$	$1.31 \cdot 10^{-14}$	$2.21 \cdot 10^{-14}$	$2.4 \cdot 10^{-14}$	$5.34 \cdot 10^{-15}$
r^2	0.977	0.981	0.939	0.993	0.980	0.975	0.937
K_{i1} g mg ⁻¹ min ⁻¹	0.611	0.706	1.186	0.431	0.730	1.937	1.127
K_{i2} g mg ⁻¹ min ⁻¹	0.056	0.093	0.133	0.129	0.163	0.294	0.038
C_2 mg/g	10.99	15.94	35.06	6.85	9.15	25.14	36.23
r^2	0.421	0.421	0.746	0.501	0.559	0.641	0.373
D_2 (cm min ⁻¹)	$1.26 \cdot 10^{-16}$	$1.62 \cdot 10^{-16}$	$7.28 \cdot 10^{-17}$	$1.17 \cdot 10^{-15}$	$1.10 \cdot 10^{-15}$	$5.54 \cdot 10^{-16}$	$6.08 \cdot 10^{-18}$

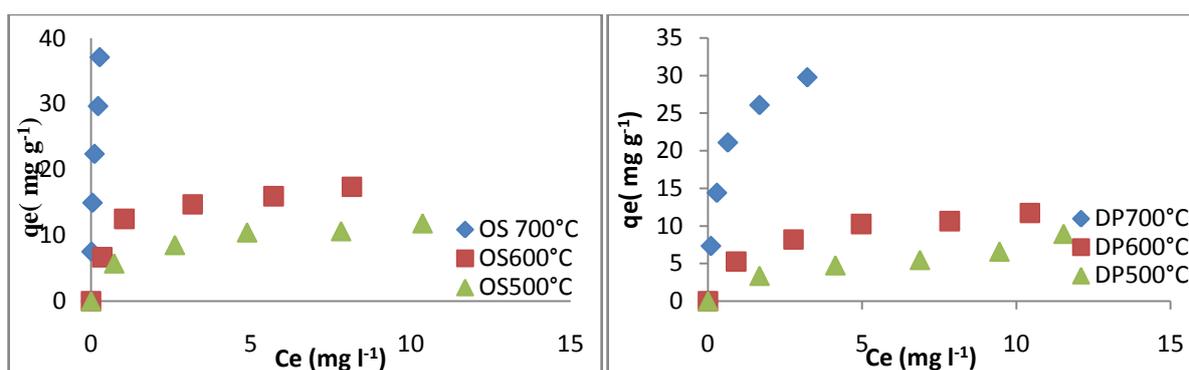


Fig. 7: Experimental adsorption isotherms of PAC onto OS and DP treated at 500°C, 600°C and 700°C.

Fig. 7 illustrates the paracetamol adsorption isotherms. According to the classification of Giles et al⁴¹, the isotherms OS and DP displayed an L curve pattern, characteristic of a steep initial rise and a concave curvature at low equilibrium concentrations typical by a plateau or saturation limit. It indicated that as more sites in the substrate are filled, it becomes more difficult for a fresh solute molecule to find a vacant site.^{14,42}

Table 5 summarizes the parameters related to the Langmuir isotherm. We can see that the highest adsorption was obtained for the OS and DP heat treated at 700°C (which also displays the fastest adsorption rate), the values of the

adsorption capacity (q_m) of coals treated at 700°C, are greater than those of 500°C and 600°C respectively displayed; however, in equilibrium conditions the OS at 700°C showed a greater adsorption capacity than DP at 700°C. The adsorption capacities (q_{max}) determined by the Langmuir isotherm increase with the increase of the activation temperature (500°C to 700°C) for all samples (OS and DP). The R_L values were less than 1 indicating that the adsorption is a favorable process.

The adaptation of the Langmuir equation was better with high values of correlation coefficient r^2 , this indicates that the paracetamol adsorption on olive stones and date pits is a

monolayer adsorption on a surface that is homogenous in affinity adsorption. A similar result was reported for the PAC adsorption on activated coal.^{14,43,44}

Thermodynamics for adsorption and effect of temperature: To observe the effect of temperature on the adsorption capacity, experiments are carried out at three different temperatures of 20, 30 and 40 °C for a fixed initial PAC concentration of 100 µM. It has been found from table 6 that with an increase in temperature, adsorption capacity decreases.

Similar results were obtained by other researchers^{45,46}. They have attributed the decrease in adsorption capacity to two factors: the solubility of the pharmaceuticals in water and the energy exchange that occurred during the process. Thus, the temperature increase possibly caused an increase in the solubility of the adsorbate which hindered its adsorption because the pharmaceutical would have more affinity with the solvent than with the adsorbent. With increasing temperature, the attractive forces between the adsorbents surface and PAC ion are weakened and then sorption decreases.

Thermodynamic parameter such as Gibb's free energy (ΔG) for the adsorption of PAC on olive stones and date pits was determined by using the following equations²⁵:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K \quad (8)$$

The K equilibrium constant which represents the ratio between the concentration of solute that is adsorbed and the concentration of solute remaining in solution can be calculated using the expression:

$$K = \frac{(C_i - C_e)}{C_e}$$

According to Önal et al²⁵, the variation of enthalpy ΔH^0 and entropy ΔS^0 of adsorption is obtained from slope and intercept of a plot of $\ln K$ vs. $1/T$ which is expressed by:

$$\ln K = \frac{-\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} \quad (9)$$

where R is the universal gas constant (8.314 j.mol⁻¹.K⁻¹) and T is the absolute temperature (K).

The calculated thermodynamic parameters are given in table 5.

ΔG_{ads} values are positive for OS and DP heat treated at 500°C and 600°C, this indicates that the PAC adsorption process is not spontaneous, independent of temperature. Similar behavior was obtained by Nandi et al⁵⁰ and Purkait et al⁵¹. According to these authors, positive values of ΔG_{ads} indicated the presence of an energy barrier during the adsorption process, this energy barrier possibly originated due to the repulsion between the negative charges that were present both on the surface of the adsorbent and the adsorbate ion structures.

The adsorption of PAC onto OS and DP heat treated at 700°C is a spontaneous process because the values of ΔG are negative which confirm the affinity of OS and DP700°C for adsorption of PAC. In general, a value of ΔG_{ads} between 0 and -20kJ/mol is consistent with the electrostatic interaction between the adsorption sites and the ion adsorption (physical adsorption).^{48,49}

The exothermic nature is also indicated by the decrease of the adsorption amount at increasing temperatures. In addition, ΔH_{ads}^0 was less than 40 kJ/mol suggesting a physisorption process²⁵ and confirms exothermic in nature.

The negative value of ΔS_{ads}^0 suggests decreased randomness in the solid-solution interface during adsorption of paracetamol onto the olive stones and date pits.^{47,49-51}

Table 5
Equilibrium parameters for the adsorption of PAC onto OS and DP

Samples	Langmuir				
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_L l/mg	R_L	R^2
CHAC	36.71	34.84	19.23	0.003	0.964
Olive stones at					
500°C	11.86	11.93	1.26	$4.97 \cdot 10^{-2}$	0.98
600°C	17.37	18.34	1.64	$3.86 \cdot 10^{-2}$	0.989
700°C	37.12	36.63	17.24	$3.82 \cdot 10^{-3}$	0.989
Date pits at					
500°C	8.96	8.59	0.370	$1.51 \cdot 10^{-1}$	0.907
600°C	11.69	12.56	0.781	$7.80 \cdot 10^{-2}$	0.992
700°C	29.74	31.05	3.22	$2.01 \cdot 10^{-2}$	0.998

Table 6
Thermodynamic parameters for the adsorption of PAC onto OS and DP

Samples	$q_e, \text{exp (mg g}^{-1}\text{)}$			$\Delta G^0 \text{ (KJ/mol)}$			$\Delta H^0 \text{ (KJ/mol)}$	$\Delta S^0 \text{ (J/molK)}$	R^2
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C			
CAC	36.71	36.35	35.91	-8.58	-8.12	-7.66	-22.04	-45.92	1
<i>Olive stones</i>									
500°C	11.86	10.20	9.96	1.90	2.49	2.66	-9.41	-38.84	0.864
600°C	17.37	16.57	13.19	0.387	0.622	1.61	-17.54	-60.78	0.874
700°C	37.12	36.64	36.31	-9.74	-8.69	-8.33	-30.46	-71.07	0.961
<i>Date pits</i>									
500°C	8.96	6.66	5.41	2.842	3.878	4.648	-23.66	-90.60	0.990
600°C	11.69	10.53	8.92	1.954	2.390	3.055	-14.13	-54.79	0.980
700°C	29.74	29.22	28.65	-3.184	-3.088	-2.979	-6.17	-10.21	0.999

Conclusion

The paracetamol adsorption efficiency of olive stones and date pits heat treated at 500°C, 600°C and 700°C increases with the increase of the thermal activation temperature. OS heat treated at 700°C has a high adsorption capacity of PAC compared to the performance of the commercial activated carbon with the removal percentage as 98.19%. With respect to the adsorption process, the rate-controlling step was described by the pseudo-second-order kinetic, and the adsorption isotherms were well determined by the Langmuir model. Finally the thermodynamic parameters are determined at three different temperatures (20, 30 and 40°C) and it has been found that the adsorption process is exothermic accompanied by a decrease in the randomness at the solid / solution interface.

It can be concluded that the reuse of olive stones and date pits for adsorption of pharmaceuticals product case of PAC has some advantages such as significant commercial value due to the fact that they are waste product of production. These residues, having regionalized origin, can be used in waste water treatment plants in the same area, resulting in reduced transport costs. Moreover, the olive stones and date pits can be used as adsorbents without prior chemical treatment.

References

- Oaks J.L., Gilbert M., Virani M.Z., Watson R.T., Meteyer C.U., Ridesut B.A., Shivaprasad H.L., Ahmed S., Chaudhry M.J.I., Arshad M., Mahmood S., Ali A. and Khan A.A., Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature*, **427**, 630–633 (2004)
- Winde V.L.R., Sapozhnikova Y., Pennington P.L. and Wirth E.F., Effects of fluoxetine exposure on serotonin related activity in the Sheep shad Minnow (*Cyprinodon variegatus*) using LC/MS/MS detection and quantitation, *Comp. Biochem. Phys.*, **149**, 559–565 (2009)
- Filipa Aleksandrova V., Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse De Doctorat (2014)
- Bertoldi A.D., Barros A.J.D., Hallal P.C. and Lima R.C., Drug utilization in adults: Prevalence and individuals determinants, *Revista. Saúde. Pública*, **38**(2), 228-238 (2004)
- Rubenstein J.H. and Laine L., The hepatotoxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs, *Alimentary Pharmacology and Therapeutics*, **20**(4), 373-380 (2004)
- Kim Y., Choi K., Jung J., Park S., Kim P.G. and Park J., Aquatic toxicity of acetaminophen carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides and their potential ecological risk Korea, *Environment International*, **33**(3), 370-375 (2007)
- Bila D.M. and Dezotti M., Pharmaceutical drugs in the environment, *Química Nova*, **26**(4), page (2003)
- Flores Nardy Ribeiro A.V., Belisario M., Moretto Galazzi R. and Cazoni Balthazar D., Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media, *Electronic Journal of Biotechnology*, **14**(6), 1-10 (2011)
- Quesada-Peñate I., Julcour-Lebigue C., Jauregui-Haza U., Wilhelm A. and Delmas H., Comparative adsorption of levodopa from aqueous solution on different activated carbons, *Chem. Eng. J.*, **152**, 183–8 (2009)
- Quesada-Penate I., Julcour-Lebigue C., Jáuregui-Haza U.J., Wilhelm A.M. and Delmas H., Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – Catalytic wet air oxidation on activated Carbons, *J. Hazard Mater.*, **221-222**, 131-138 (2012)
- Villaescusa I., Fiol N., Poch J., Bianchi A. and Bazzicalupi C., Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of p– p interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect, *Desalination*, **270**, 135–142 (2011)
- Diasa J.M., Alvim-Ferraza M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J. and Sánchez-Polo M., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *J Environ Manage*, **85**, 833–46 (2007)
- Mohanty K., Das D. and Biswas M.N., Preparation and characterization of activated carbons from Sterculia ala ta nutshell by chemical activation with zinc chloride to remove phenol from wastewater, *Adsorption*, **12**, 119-132 (2006)

14. Cabrita I., Ruiz B., Mestre A.S., Fonseca I.M., Carvalho A.P. and Ania B.C.O., Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues, *Chem. Eng. J.*, **163**, 249–255 (2010)
15. Ioannidou O. and Zabaniotou A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production – a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **11**, 1966–2005 (2007)
16. Lorphensri O., Intravijit J., Sabatini D.A., Kibbey T.C.G., Osathaphan K. and Saiwan C., Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium, *Water Res.*, **40**, 1481–1491 (2006)
17. Sirajuddin Khaskheli A.R., Shah A., Bhangar M.I., Niaz A. and Mahesar S., Simpler spectrophotometric assay of paracetamol in tablets and urine samples, *Spectrochim. Acta A*, **68**, 747–75 (2007)
18. Durán-Valle C.J., Gómez-Corzo M., Pastor-Villegas J. and Gómez-Serrano V., Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **73**, 59–67 (2005)
19. Petrov N., Budinova T., Razvigorova M., Ekinici E., Yardim F. and Minkova V., Preparation and characterization of carbon adsorbents from furfural, *Carbon*, **38**, 2069–2075 (2000)
20. Park S.H., McClain S., Tian Z.R., Suib S.L. and Karwacki C., Surface and bulk measurements of metals deposited on activated carbon, *Chem. Mater.*, **9**, 176 (1997)
21. Trchova M. and Sapurina I., FTIR spectroscopy of ordered polyaniline films, *Synthetic. Metals*, **135**, 305–306 (2003)
22. Zawadzki J.I., manuscript title, *Carbon*, **18**, 281 (1980)
23. Zed Mezdour D., Contribution à l'étude des propriétés électriques dans les matériaux hétérogènes, Thèse de doctorat en électronique (2011)
24. Ho Y.S., Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard Mater.*, **136**, 681–689 (2006)
25. Önal Y., Akmil-Bas C.A.R. and Sarıoğlu-Özdemir Ç., Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, *J. Hazard Mater.*, **148**, 727–734 (2007)
26. Mimura A.M.S., Vieira T.V., Martelli P.B. and Gorgulho H., Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} , *Quím. Nova*, **33**, 1279–1284 (2010)
27. Bajpai S.K. and Bhowmik M., Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. Kinetic studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 3615–3622 (2010)
28. Weber W.J. and Morris J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, **89**, 31–60 (1963)
29. Ho Y.S., Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, *Water Res.*, **37**(10), 2323–2330 (2003)
30. Pino G.H., Mesquita L.M.S., Torem M.L. and Pinto G.A.S., biosorption of cadmium by green coconut shell powder, *Minra. Eng.*, **19**, 380–387 (2006)
31. Kilic M., Apaydin-Varol E. and Putun A.E., Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard Mater.*, **189**, 397–403 (2011)
32. Dogan M., Abak H. and Alkan M., adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters, *J. Hazard Mater.*, **164**, 172–181 (2009)
33. Bhattacharyya K.G. and Sarma A., Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on Neem leaf powder, *Dyes Pigments*, **57**, 211–222 (2003)
34. Valderrama C., Gamisans X., las Heras F.X., Cortina J.L. and Farran A., Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200, *Reactive Funct. Polymers*, **67**, 1515–1529 (2007)
35. Medley J.A. and Andrews M.W., The effect of a surface barrier on uptake rates of dye into wool fibers, *Text. Res. J.*, **29**, 398–403 (1959)
36. Venkata Mohan S., Chandrasekhar Rao N. and Karthikeyan J., Adsorption removal of direct azodye from aqueous phase onto coal based sorbents- a kinetic and mechanistic study, *J. Hazard Mater.*, **90**(2), 262–204 (2002)
37. Ozer A. and Dursun G., Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J. Hazard Mater.*, **146**, 262–269 (2007)
38. Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361–1367 (1918)
39. Ho Y.S., Huang C.T. and Huang H.W., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochem.*, **37**, 1421–1430 (2002)
40. Hameed B.H. et al, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard Mater.*, **141**, 819–825 (2007)
41. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N. and Smith D., Studies in adsorption, Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, DOI: 10.1039/JR9600003973, 3973–3993 (1960)
42. Baccar R., Sarra M., Bouzid J., Fiki M. and Blaquez P., Removal of pharmaceutical compounds by activated carbons prepared from agricultural by product, *Chem. Eng. J.*, **211–212**, 310–317 (2012)
43. Mukoko T. et al, Preparation of Rice Hull Activated Carbon for the Removal of Selected Pharmaceutical Waste Compounds in Hospital effluent, *J. Environ. Anal. Toxicol.*, doi:10.4172/2161-0525.S7-008 (2015)

44. Ferreira R.C. et al, Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **29(1)**, 47–53 (2015)
45. Cuerda-Correa E.M., Domínguez-Vargas J.R., Olivares-Marín F.J. and Heredia J.B., On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river waters, *J. Hazard Mater*, **177**, 1046–1053 (2010)
46. Antunes M., Esteves V.I., Guégan R., Crespo J.S., Fernandes A.N. and Giovanela M., Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse, *Chem. Eng. J.*, **192**, 114–121 (2012)
47. Özcan A.S. and Özcan A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid Interf. Sci.*, **276**, 39–46 (2004)
48. Jaycock M.J. and Parfitt G.D., Chemistry of interfaces, Ellis Horwood Limited (1981)
49. Singh D., Studies of the adsorption thermodynamics of oxamymyl on fly ash, *Adsorpt Sci. Technol*, **18**, 742-748 (2000)
50. Nandi B.K., Goswami A. and Purkait M.K., Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard Mater*, **161(1)**, 387–395 (2009)
51. Purkait M.K., Maiti A., Das Gupta S. and DE S., Removal of congo red using activated carbon and its regeneration, *J. Hazard Mater*, **145(1)**, 287–295 (2007).

(Received 20th May 2016, accepted 08th August 2016)