



Adsorption du salicylate de sodium et du Cr(VI) par le polypyrrole

H. Chafai¹, H. Lotfi², M. Bazzaoui¹, A. Albourine¹

¹Equipe de Chimie de Coordination, Laboratoire Matériaux et Environnement, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B.P: 8106 Agadir, Maroc.

²Laboratoire de Toxicologie, Faculté de Pharmacie, 2 rue du docteur Marcland 87025 Limoges. France.

Received 6 Oct 2012, Revised 15 Oct 2012,

Author for correspondence: E-mail: albourine@yahoo.fr, Tel : +212528220957 / Fax :+212528220100

Abstract

Adsorption of sodium salicylate and Cr (VI) from aqueous solutions is carried out on polypyrrole using the batch technique. The influence of the solid/liquid ratio, pH and concentration in the adsorption of the ions on polypyrrole was analyzed. The results show that the kinetics fit the pseudo second order model. The linear forms of the adsorption isotherms were used to interpret the adsorption capacities of dichromate and salicylate ions.

Key words : Adsorption, isotherms, metals heavy, salicylate of sodium, polypyrrole, pyrrole.

Résumé

L'adsorption du salicylate de sodium et du Cr(VI) est réalisée, en milieu aqueux, sur un polymère, le polypyrrole par la technique de Batch. Différents paramètres influençant sur l'adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium sur le polypyrrole sont examinés (effet du rapport solide/liquide, pH, effet de concentration). L'étude cinétique montre que le modèle pseudo deuxième ordre est le mieux adopté. Les formes linéaires des isothermes d'adsorption permettent d'interpréter les capacités d'adsorption du Cr(VI) et du Salicylate de sodium.

Mots-clés : Adsorption, isothermes, métaux lourds, salicylate de sodium, polypyrrole, pyrrole.

1. Introduction.

Depuis les années 80 de nombreuses études ont été réalisées sur l'analyse des résidus médicamenteux dans l'eau [1,2]. Ces recherches ont montré la présence de traces de plusieurs composés organiques et inorganiques. L'homme est la source principale de la contamination de l'environnement par les métaux et les composés de médicaments.

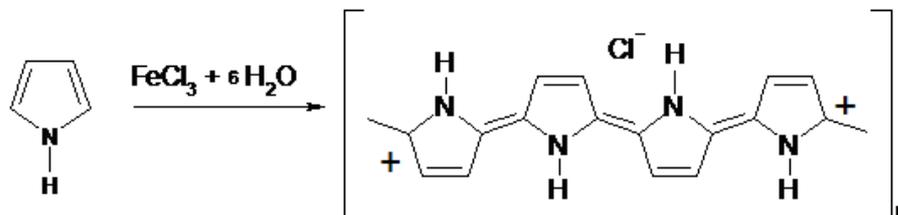
Ainsi, la présence de résidus des produits pharmaceutiques et des métaux lourds dans les eaux usées depuis un certain nombre d'années est parmi les sujets de préoccupation majeurs. Ces résidus sont qualifiés de polluants. Cette pollution est cependant non visible même si le grand public lui accorde une grande importance. Les industries pharmaceutiques constituent le premier maillon dans la chaîne du médicament. Dès cette étape, il existe des rejets de substances médicamenteuses dans les eaux usées urbaines. Toutes les classes pharmaceutiques sont concernées par la pollution des écosystèmes aquatiques. Parmi les molécules détectées dans l'eau, on peut citer les estrogènes, les antibiotiques et les anticancéreux [3,4].

L'étude réalisée dans ce travail concerne l'utilisation du polypyrrole comme support d'adsorption de deux types de polluants : un ion inorganique métallique, le chrome (VI) et un ion organique dérivé de substance médicamenteuse, le salicylate de sodium dans le but de leur extraction.

Le chrome (VI) est introduit dans l'environnement principalement par les tanneries, les textiles et les encres. Le contact avec cet ion métallique présente des risques importants pour la santé humaine : éruptions cutanées, problèmes respiratoires, cancer des poumons, dommage au foie et aux reins [5-8].

Le salicylate de sodium est l'un des dérivés de médicaments une fois évacués dans l'eau après utilisation peut réagir avec des organismes vivants entraînant ainsi des effets néfastes.

Dans le but de traiter cette pollution, plusieurs méthodes peuvent être employées pour éliminer les résidus dans les eaux usées : précipitation chimique, échange ionique, biosorption, adsorption [9-11]. Pour notre part, nous avons choisi l'adsorption du Chrome(VI) et du salicylate de sodium sur le polypyrrole : polymère organique obtenu par oxydation chimique du pyrrole [12] selon la réaction suivante :



2. Matériel et méthodes.

2.1. Réactifs.

Le monomère utilisé, le pyrrole, est distillé avant la polymérisation. L'agent oxydant est le chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Le Cr(VI) est fixé par une solution mixte d'acide sulfurique (H_2SO_4), d'acétone (CH_3COCH_3), de diphénylcarbazine ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$) et d'eau (H_2O) désionisée.

La solution du Cr(VI) est obtenue à partir du ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la solution de salicylate de sodium à partir du ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$).

2.2. Solution mère du Cr(VI) et du salicylate de sodium.

Nous avons préparé une solution mère de 1000 mg/l de Cr(VI) dans l'eau distillée en utilisant le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de masse molaire (294,188g/mole) et une solution de 10 mg/l du salicylate de sodium ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$) de masse molaire (160,11g/l).

2.3. Préparation du support.

Le polypyrrole dopé a été synthétisé par oxydation chimique selon le rapport molaire (monomère/oxydant) (1/2) [12], sous agitation à température ambiante pour une durée de 2 heures. Le produit obtenu est ensuite lavé à l'eau distillée pour éliminer toutes traces de monomère non polymérisé puis à l'éthanol pour éliminer le reste de l'oxydant. Le polypyrrole dopé est enfin séché à l'étuve à une température de 60°C.

2.4. Méthode d'analyse

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane Millipore de type 0,45 μm HA. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type JENWAY série 6405 UV/Visible.

L'analyse du Chrome (VI) est réalisée en formant un complexe de couleur violette entre le chrome (VI) et le diphénylcarbazine en milieu acide (H_2SO_4 2N) qui absorbe à une longueur d'onde égale à 545 nm [13].

Dans le cas du salicylate de sodium, l'analyse est directement dans le domaine de l'Ultra-violet à une longueur d'onde de 297 nm.

3. Résultats et discussion.

3.1. Adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium sur le polypyrrole.

L'optimisation de l'extraction par adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium sur le polypyrrole est réalisée en examinant plusieurs paramètres : le pH du milieu, le rapport masse du support/volume de la solution à épurer, l'étude cinétique et les isothermes d'adsorption.

3.1.1. Effet du pH.

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium sur le polypyrrole est étudié sur une large gamme de pH : 2-12. Les concentrations initiales du Cr(VI) et du salicylate de sodium sont respectivement 50 mg/l et 10 mg/l. La masse de l'adsorbant est de 1g/l pour le salicylate de sodium et de 1,46g/l pour le Cr(VI). Le volume de la solution est de 150 ml pour les deux adsorbats.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 1 et permettent de tirer les conclusions suivantes :

-Pour les deux adsorbats le pourcentage d'adsorption atteint les 100% notamment dans les domaines de pH acides ;

-Pour le Cr(VI), l'influence du pH est notoire car le pourcentage d'adsorption passe de 100% en milieu acide à 0% en milieu basique Ceci peut être dû au passage de l'ion bichromate en milieu acide à l'ion chromate en milieu basique ; ce dernier ne serait pas adsorbé par le polymère :



-Pour le salicylate de sodium l'influence est moins importante.

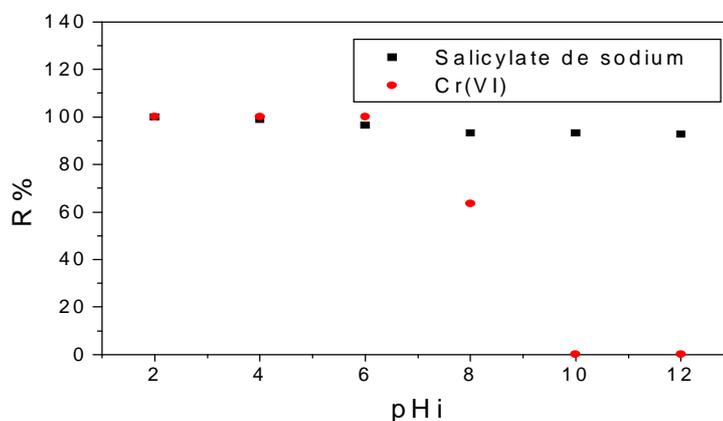


Figure 1 : Effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium par le polypyrrole.

3.1.2. Effet du rapport (masse du support/volume de la solution).

Dans le but d'examiner l'effet du rapport (masse du support/volume de la solution) sur le taux de rétention du Cr(VI) et salicylate de sodium par le polypyrrole, nous avons varié la masse du polymère en gardant le volume de la solution constant : 150 ml. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 2. D'après cette figure, nous remarquons que l'augmentation du support influe positivement sur le rendement de la rétention. Ceci est dû à l'augmentation des sites actifs.

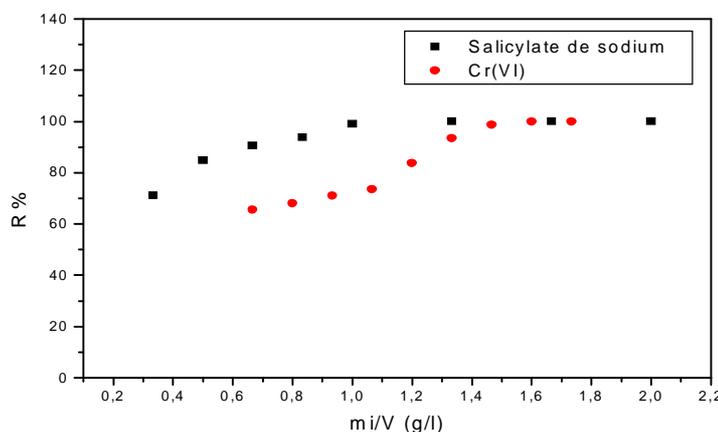


Figure 2 : Effet du rapport sur la rétention du Cr(VI) et du salicylate de sodium par le polypyrrole. Cr(VI) : $\text{pH}_{\text{initial}}=5,5$; $C_0=50\text{mg/l}$; salicylate de sodium : $\text{pH}_{\text{initial}}=4,62$; $C_0=10\text{mg/l}$; $V=150\text{ml}$; $T=25^\circ\text{C}$.

3.1.3. Etude cinétique.

Afin d'optimiser le temps de contact et de déterminer la cinétique d'adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium sur le polypyrrole, une quantité de support a été ajoutée à 150 ml de la solution de manière à avoir un rapport (masse du support/volume de la solution) respectivement 1,46 g/l pour le Cr(VI) et 1 g/l pour le salicylate de sodium. L'adsorption est réalisée pour différents temps à 25°C. La figure 3 représente la quantité d'adsorbate retenue en fonction du temps de contact. Elle permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre d'adsorption et les quantités adsorbées de l'adsorption (tableau 1).

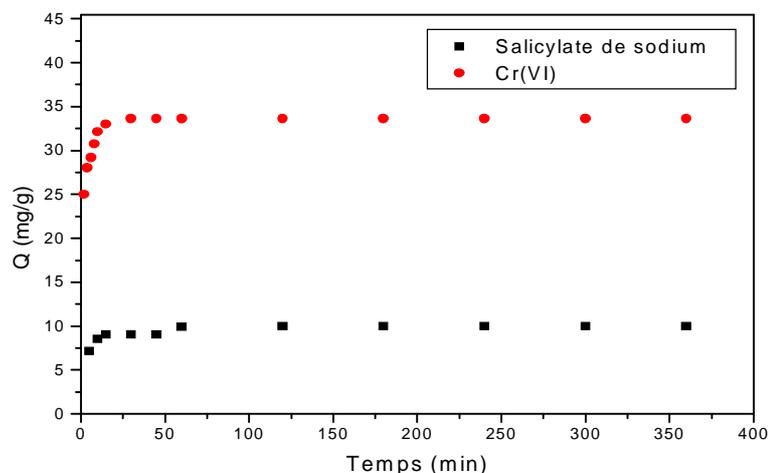


Figure 3 : Cinétiques d'adsorption du salicylate de sodium et du Cr(VI) sur le polypyrrole.

Tableau 1 : Paramètres comparatifs des cinétiques du salicylate de sodium et du Cr(VI) sur polypyrrole.

Soluté	Ci (mg/l)	teq (min)	Qe (mg/g)	Ms (g/l)	Intervalle de temps (min)	V (ml)
Salicylate de sodium	10	60	10	1	5-360	150
Cr(VI)	50	30	33,61	1,46	2-360	150

Afin d'évaluer le processus d'élimination du salicylate de sodium et du Cr(VI) nous proposons les deux modèles suivants qui permettent de tracer les figures 4 et 5 :

ü Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad [14] \quad (2)$$

ü Modèle cinétique du pseudo second ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [15] \quad (3)$$

k_1 : Constante cinétique du premier ordre de la réaction d'adsorption ;

k_2 : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption ;

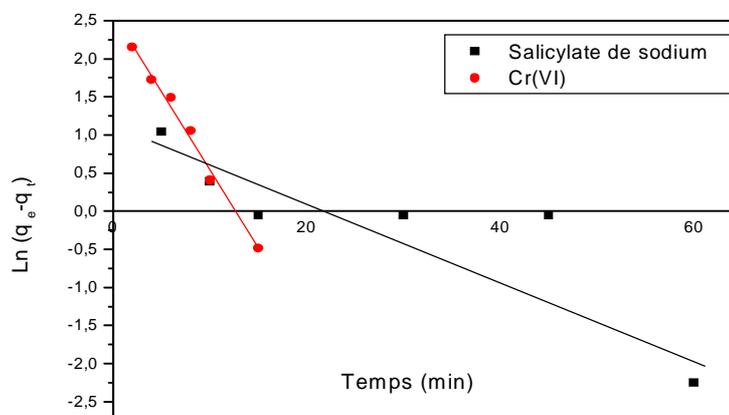


Figure 4 : Cinétique du pseudo premier ordre pour le Cr(VI) et le Salicylate de sodium.

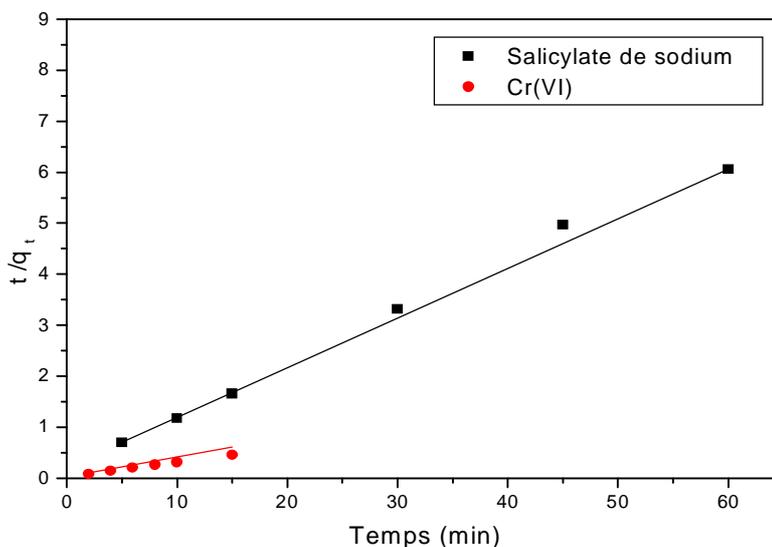


Figure 5 : Cinétique du pseudo deuxième ordre pour le Cr(VI) et le Salicylate de sodium

D'après les figures 4 et 5, il apparaît clairement que la cinétique répond au modèle du pseudo deuxième ordre. Les facteurs de corrélation sont respectivement de 0,995 pour le salicylate de sodium et 0,999 pour le Cr(VI). Les différents paramètres cinétiques correspondant aux deux modèles sont représentés sur le tableau 2.

Ainsi, on peut constater que la capacité de rétention à l'équilibre (q_e) coïncide avec la valeur expérimentale ($q_e = 9,89 \text{ mg/g}$ (salicylate de sodium) et $q_e = 33,61 \text{ mg/g}$ (Cr(VI)). La constante cinétique de ce modèle montre une rétention assez rapide pour les deux adsorbats.

Tableau 2 : Paramètres du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre du salicylate de sodium et du Cr(VI) sur le POLYPYRROLE.

Adsorbats	Pseudo 1 ^{ère} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre		
	$K_1(\text{min}^{-1})$	q_e	R^2	$K_2(\text{g/mg.min})$	q_e	R^2
Salicylate de sodium	0,044	2,88	0,749	0,047	10	0,995
Cr(VI)	0,206	13,51	0,989	0,028	35,71	0,999

3.1. 4. Isothermes d'adsorption.

Afin de déterminer les isothermes d'adsorption pour les deux systèmes nous avons réalisés notre étude dans les conditions suivantes :

Rapport support/solution : 1,46 g/l pour Cr(VI) ; 1 g/l pour salicylate de sodium ;

$t_{\text{éq}}$: 30 min pour Cr(VI) ; 60 min pour salicylate du sodium ;

$\text{pH}_{\text{initial}}$: 5,5 pour Cr(VI) ; 4,62 pour salicylate de sodium ;

V_{total} : 150 ml pour les deux adsorbats ;

Température : 25°C.

Deux intervalles de concentrations initiales sont utilisés de [50-440 mg/l] pour Cr(VI) et [10-200 mg/l] pour le salicylate de sodium.

L'utilisation des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et Généralisée permet de tracer les linéarisations des figures 6, 7, 8 et 9 :

$$\text{Langmuir} \quad : \quad \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad [16] \quad (4)$$

Frendlich :
$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad [17] \quad (5)$$

Temkin :
$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad [18,19] \quad (6)$$

Généralisé :
$$\ln \left(\frac{Q_m}{Q_e} - 1 \right) = \ln K - n_b \ln C_e \quad [20,21] \quad (7)$$

- K_L : Constante liante de langmuir ;
- C_e : Concentration résiduelle en solution à l'équilibre d'adsorption en mg/l ;
- Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée en équilibre en mg/g ;
- Q_m : Quantité maximale adsorbée en mg/g ;
- r_L : Facteur de séparation ;
- K_f, n_f : Constantes empiriques de Freundlich ;
- K_T, B : Constantes de Temkin ;
- K : Constante de saturation ;
- n_b : Constante de liaison de coordination ;

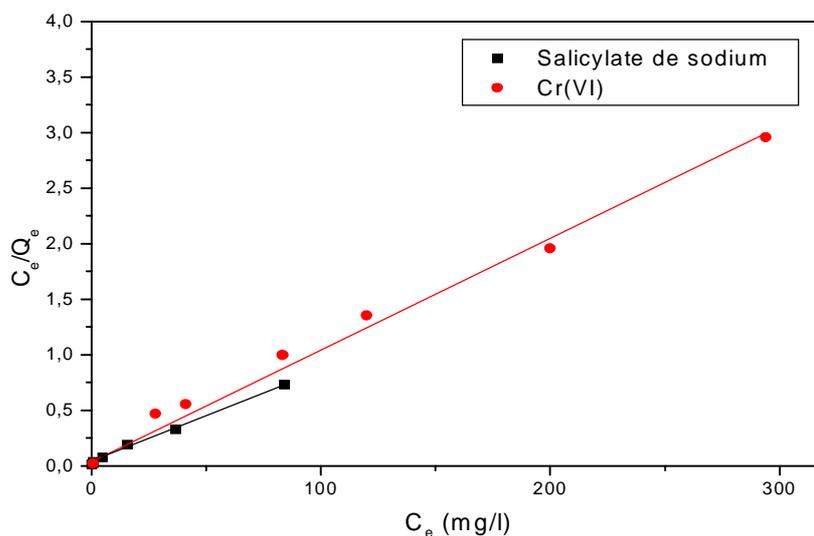


Figure 6 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium.

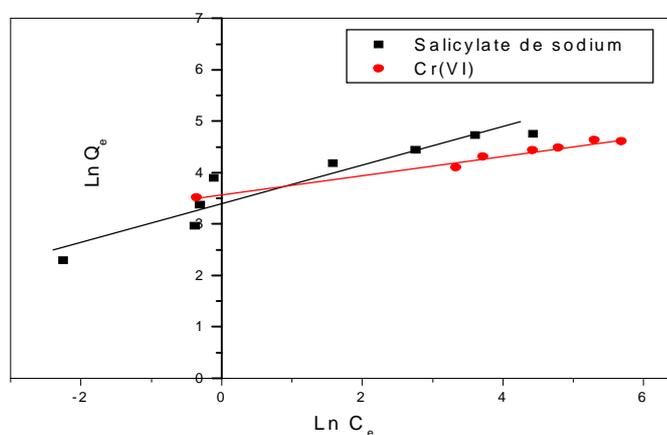


Figure 7 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium.

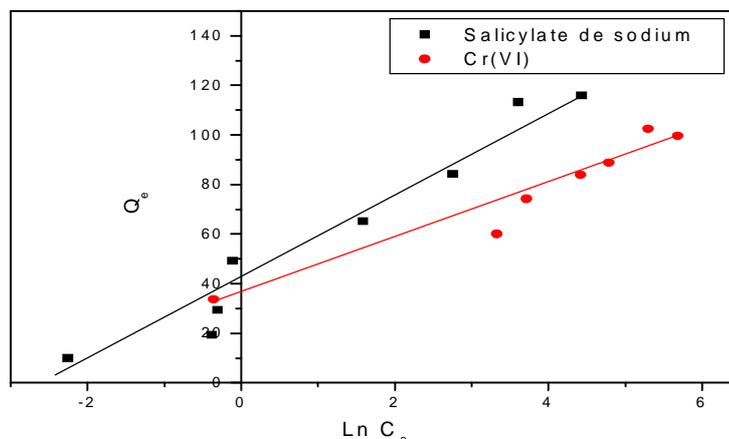


Figure 8 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium.

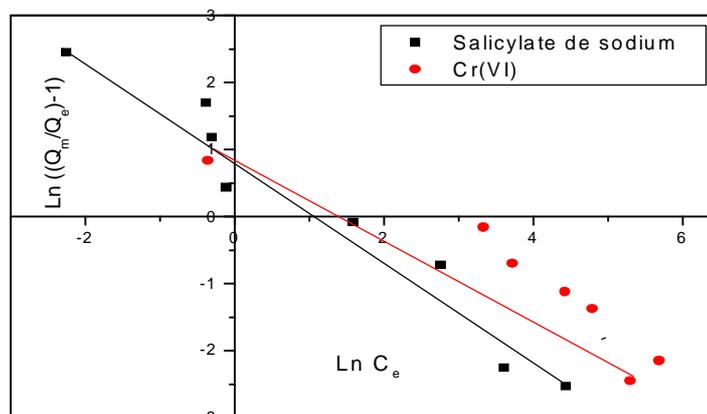


Figure 9 : Forme linéaire du modèle Généralisés de l'adsorption du Cr(VI) et du salicylate de sodium.

Les représentations linéaires permettent de déterminer les paramètres des différents modèles pour les deux polluants (tableau 3).

Tableau 3 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption du Cr(VI) et du Salicylate de sodium sur le polypyrrole.

Isothermes	Constantes	Salicylate de sodium	Cr(VI)
Langmuir	Q_m	125	111,1
	K_L	0,333	0,064
	R^2	0,996	0,993
	r_L	0,014-0,230	0,034- 0,238
Freundlich	K_f	30,05	35,304
	n_f	2,762	5,291
	R^2	0,894	0,979
Temkin	B	17,36	11,540
	K_T	10,284	17,591
	R^2	0,952	0,935
Généralisés	K	2,481	2,669
	N_b	0,760	0,520
	R^2	0,953	0,861

Ces résultats conduisent aux points intéressants suivants :

*L'adsorption des deux polluants suit le modèle de Langmuir, le facteur de corrélation de ce dernier étant le plus élevé par rapport aux autres isothermes ;

* Les capacités maximales d'adsorption respectives du salicylate de sodium et du Cr(VI) : 125 mg/g et 111,111 mg/g sont très proches des valeurs expérimentales : 115mg/g et 102,272 mg/g.

La valeur de r_L appartient au domaine de validité ($0 < r_L < 1$) pour les deux adsorbats.

4. Conclusion.

L'adsorption du salicylate de sodium et du Cr(VI) sur le polypyrrole nous a permis de confirmer l'influence de plusieurs paramètres : rapport (masse du support/volume de la solution), concentration initiale, pH.

- Les résultats ont montré que la rétention des deux adsorbats sur le polypyrrole est rapide ;
- Les représentations linéaires des cinétiques ont montré que le modèle pseudo seconde ordre est le modèle dominant ;
- L'augmentation du rapport (masse du support/volume de la solution) influe sur le processus d'adsorption par la disponibilité de la surface ;
- L'extraction du Cr(VI) par le polypyrrole montre une importante influence du pH car le pourcentage d'adsorption passe de 100% en milieu acide à 0% en milieu basique ;
- Le rendement d'extraction du salicylate de sodium sur le polypyrrole est peu sensible à l'influence du pH quel que soit le domaine de travail ;
- Pour les concentrations étudiées, l'isotherme de l'adsorption pour salicylate de sodium et Cr(VI) est celle de Langmuir.

Références.

1. Aherne G.W., Briggs R., *J. Pharm. Pharmacol.* 41(1989) 735-736.
2. Aherne G.W., English J., Marks V., *Ecotox. Environ. Safe.* 9 (1985) 79-83.
3. Aherne G.W., Hardcastle A., Nield A.H., *J. Pharm. Pharmacol.* 42 (1990) 741-742.
4. Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P., *Chemosphere* 50 (2003) 1319-1330.
5. Balk E.M., Tatsioni A., *Diabetes Care* 30(8) (2007) 2154-63.
6. Cefalu W.T., Rood J., *Metabolism* 59(5) (2010) 755-62.
7. Aghdassi E., Arendt B.M., Salit I.E., *Curr. HIV. Res.* 8(2) (2010) 113-20.
8. Kleefstra N., Houweling S.T., *Diabetes Care* 30(5) (2007) 1092-6.
9. González-Muñoz M.J., Amparo Rodríguez M., Luque S.A., Ramón Álvarez J., *Desalination* 200 (2006) 742
10. Muthukrishnan M., Guha B.K., *Desalination* 200 (2006) 351-353.
11. Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M., *J. Hazard. Mater.* 141(2007) 77-85.
12. Omastova M., Trchova M., Kovarova J., Stejskal J., *Synth. Met.* 138 (2003) 447-455.
13. Ansari R. *Acta Chim. Slov.*, 53 (2006) 88-94.
14. Williams C.J., Aderhold D., Edyvean G.J., *Water Res.* 32 (1998) 216-224.
15. Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., *Biosource Technol.* 99 (2008) 3935-3948.
16. Muthukrishnan M., Guha B.K., *Desalination* 200 (2006) 351-353.
17. Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M., *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 77-85.
18. Kim Y., Kim C., Choi I., Rengraj S., Jongheop Yi., *Environ. Sci. Technol.* 38(2004) 924-931.
19. Temkin M.J., Pyzhev V., *Acta Physiochim. USSR* 12 (1940) 217-222.
20. Kargi F., Ozmihci S., *Enzyme Microb. Tech.* 35, 267-271.
21. Crini G., Peindry H.N., *Dyes and Pigments* 70(3) (2006) 204-211.

(2013) <http://www.jmaterenvirosci.com>