



Elimination d'un médicament, le métronidazole, par adsorption sur la polyaniline (Elimination of a medication, the metronidazol, by adsorption on the polyaniline)

Nouh Aarab, Mohamed Laabd, Mohammed Bazzaoui et Abdallah Albourine*

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

Received 27 Apr 2014, Revised 15 Jan 2015, Accepted 15 Jan 2015

*Author for correspondence: A. ALBOURINE, Tel: (212)528220957 Fax: (212)528220100 E-mail: albourine@yahoo.fr

Abstract

Metronidazole, methyl-2-nitro-5-imidazole-1 ethanol, is a medication once discharged into the water after use can react with living organisms and causing adverse effects to their lives. This kind of residue must be removed from wastewater and the technique adopted in this work is the liquid-solid adsorption. Adsorption of métronidazole from aqueous solutions is carried out on Polyaniline (PANI) synthesized by oxidation with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, using the batch technique (static mode). Different parameters influencing the adsorption of metronidazole on polyaniline are examined (solid/liquid ratio, temperature, pH, concentration, and contact time). The results obtained by the technique of batch show a rapid attachment of polyaniline. The Langmuir isotherm appears the most satisfactory is best suited for modeling the adsorption of metronidazole. In addition, the pH and the temperature does not seem to have any noticeable effect on the adsorption of metronidazole.

Key words: Adsorption; Métronidazole; Isotherms; Polyaniline.

Résumé

Le métronidazole, méthyl-2 nitro-5 imidazole-1 éthanol, est un médicament une fois évacué dans l'eau après utilisation peut réagir avec des organismes vivants entraînant ainsi des effets néfastes pour leur vie. Ce genre de résidu doit donc être éliminé des eaux usées et la technique adoptée dans ce travail est l'adsorption liquide-solide. L'adsorption du métronidazole est réalisée, en milieu aqueux, sur un polymère, la polyaniline (PANI) synthétisée par oxydation à l'aide de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, par la technique de Batch (régime statique). Différents paramètres influençant l'adsorption du métronidazole sur la polyaniline sont examinés (rapport solide/liquide, température, pH, concentration initiale, temps de contact). Les résultats obtenus par cette technique montrent une fixation rapide de la polyaniline. L'isotherme de Langmuir apparaît la plus satisfaisante est la mieux adaptée pour la modélisation de l'adsorption du métronidazole. En outre, Le pH et la température ne semblent pas avoir d'effet notable sur le phénomène d'adsorption du métronidazole.

Mots-clés: Adsorption ; Isothermes; Métronidazole ; Polyaniline.

1. Introduction

L'usage excessif de substances médicamenteuses à usage humain ou vétérinaire dans le monde provoque une source de pollution vis-à-vis de l'environnement qui devient de plus en plus inquiétante à la fois pour les scientifiques et les politiques.

Depuis les années 80 un certains nombres d'études ont été réalisées sur l'analyse des résidus médicamenteux dans les eaux usées [1,2]. Ces recherches ont montré la présence de traces de plusieurs composés organiques et inorganiques.

Ainsi, la présence de résidus des produits médicamenteux et des métaux lourds dans les eaux usées depuis un certains nombres 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]. 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 [5-6].

L'étude proposée dans ce travail concerne l'élimination d'un médicament, le métronidazole (figure 1) par adsorption sur un polymère synthétique, la polyaniline obtenue par oxydation chimique de l'aniline [7]. Le métronidazole est un antiparasitaire utilisé contre les parasites tels que : *Giardia duodenalis*, *Entamoeba histolytica*, *Trichomonas vaginalis* et un antibiotique utilisé contre le traitement des bactéries anaérobiques du genre *Clostridium*, *Helicobacter pylori*. Notre choix est porté sur ce médicament car sa présence dans l'eau peut provoquer des effets néfastes pour les organismes vivants et pour la santé humaine.

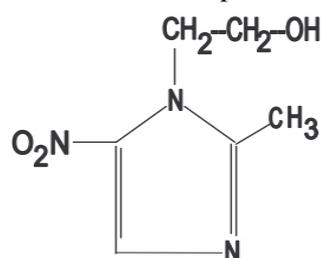


Figure 1. Formule chimique du métronidazole, méthyl-2 nitro-5 imidazole-1 éthanol.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Réactifs

Le monomère utilisé, l'aniline (FAKCO CHEMICAL Supplies) est distillée avant la polymérisation. L'oxydant est le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 99,0% (Fluka)). Le milieu acide est obtenu à l'aide de l'acide chlorhydrique 37% (Sigma-Aldrich).

La solution mère du métronidazole est obtenue en dissolvant 50 mg du métronidazole solide dans 1 litre d'eau distillée.

2.2. Synthèse de la polyaniline

L'oxydation de l'aniline par le persulfate en milieu chlorhydrique est réalisée selon la réaction suivante (Figure 2) :

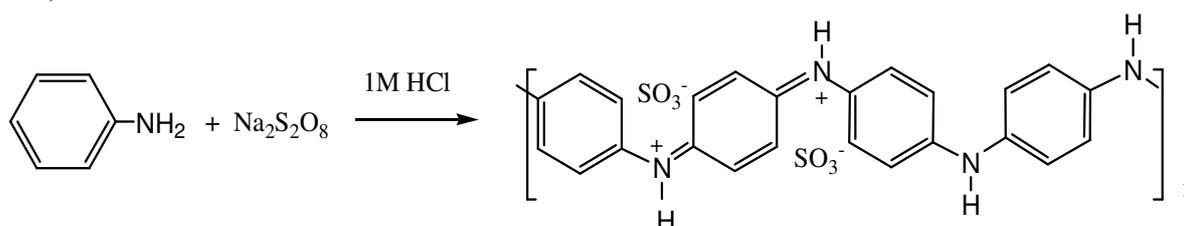


Figure 2. Réaction de polymérisation simplifiée de l'aniline par voie chimique.

La synthèse chimique de la polyaniline est effectuée en ajoutant, goutte à goutte et sous agitation magnétique, 0,015 mole de persulfate de sodium à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1M) contenant 0,02 mole d'aniline selon le rapport molaire (monomère/oxydant) = (1,5/1) [9]. Le mélange est ensuite agité pendant 2 heures. Le milieu réactionnel initialement bleu-vert, évolue vers une pâte de couleur verte foncée. Le polymère ainsi obtenu est lavé à l'eau distillée et à l'éthanol et enfin, séché à l'étuve à une température de 65 °C.

2.3. Méthode d'analyse

L'analyse des échantillons est réalisée avant et après adsorption par spectrophotométrie UV-visible (Spectrophotomètre modèle -2300UV) à la longueur d'onde d'absorption du métronidazole (320,8 nm).

La droite d'étalonnage est tracée en mesurant les absorbances d'une série de solutions étalons obtenues en diluant la solution mère du métronidazole.

Le rendement de rétention et la quantité adsorbée sont calculés par les équations suivantes [8]:

➤ Quantité adsorbée : $Q_{ads} = ((C_0 - C_e) * V) / m$ (mg/g) (1)

➤ Rendement d'adsorption : $R(\%) = ((C_0 - C_e) / C_0) * 100$ (2)

Avec :

C_0 : Concentration initiale (mg/l).

C_e : Concentration d'équilibre (mg/l).

V/m : Rapport volume de la solution / masse du support (l/g).

3. Résultats et discussion

3.1. Etude cinétique

Afin d'optimiser le temps de contact et de déterminer la cinétique d'adsorption du métronidazole sur la polyaniline, une étude cinétique de l'adsorption est réalisée pour permettre de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les essais d'extraction, en fonction du temps, sont réalisés sur 50 ml de solution du métronidazole de concentration $C_0 = 10$ mg/l. La masse du support utilisée est égale à 0,5 g et le pH de la solution mesuré est égal à 6,17. L'adsorption est réalisée pour différents temps à 25°C pendant des intervalles de temps variables.

La figure 3 représente la quantité d'adsorbant retenue en fonction du temps de contact. Elle permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre d'adsorption ainsi que les quantités adsorbées (tableau I).

Les résultats obtenus permettent de constater que la vitesse de fixation du métronidazole sur la PANI est rapide, au début, jusqu'à un temps de 50 min (figure 3). Au-delà de ce temps on observe une évolution vers un palier correspondant à une stabilité du rendement d'extraction du métronidazole qui est atteinte pour un temps optimum de 360 min.

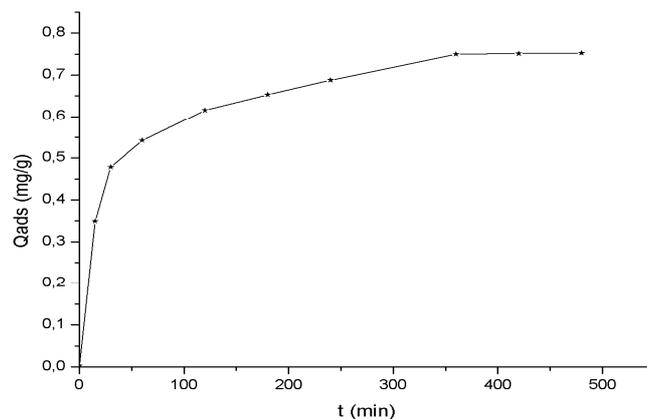


Figure 3. Effet du temps sur l'extraction du métronidazole par la PANI : R = 0,5 g/l ; $C_0 = 10$ mg/l ; pH = 6,17 et T = 25°C.

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

Cette étude consiste à déterminer le rapport R(m/V) minimum qui conduirait à un rendement d'élimination maximum du métronidazole. Elle est réalisée en faisant varier la masse du support tout en gardant le volume de la solution constant (50 ml). Le temps d'agitation est de 360 min à la température de 25°C. Ainsi, la figure 4 fait apparaître l'évolution du rendement d'extraction du métronidazole en fonction du rapport R. On remarque que le rendement augmente pour atteindre un palier correspondant à 74 % d'élimination du métronidazole pour une valeur minimale de R = 0,5 g/l.

3.3. Effet du pH de la solution

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et éventuellement sur l'état d'ionisation de l'adsorbant. L'influence du pH sur le rendement d'extraction du métronidazole par la PANI est examinée en faisant varier le pH entre 2 et 12, tout en gardant les autres facteurs constants (Figure 5). L'analyse de cette figure permet de déduire que la variation du pH a une très faible influence sur le rendement d'extraction. Ceci peut s'expliquer

par le fait qu'à partir de la valeur du pKa du métronidazole, 2,6 [10], on est en présence d'une seule et même forme quelque soit le pH du milieu, la forme déprotonée.

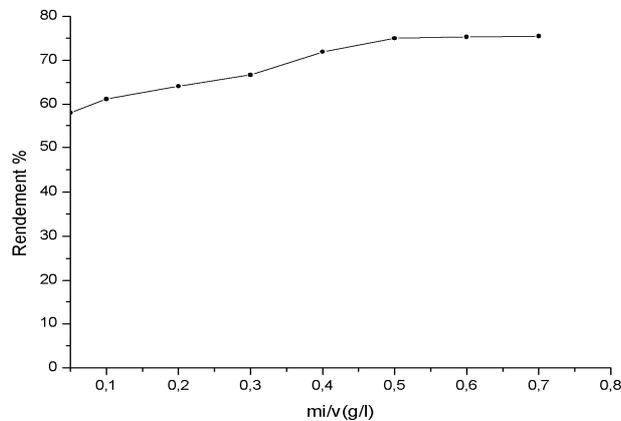


Figure 4. Effet du rapport sur l'extraction du métronidazole par la PANI : $t = 360$ min ; $C_0 = 10$ mg/l ; pH = 6,17, $T = 25^\circ\text{C}$

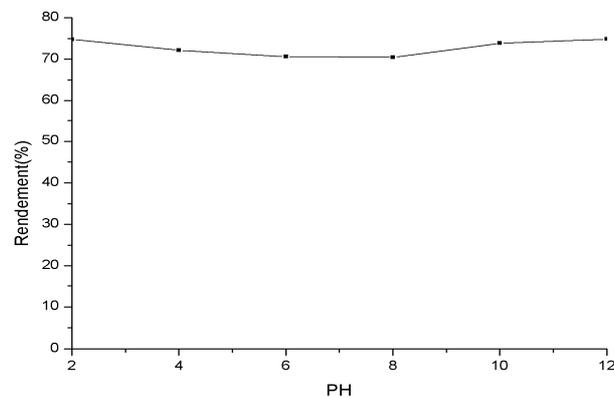


Figure 5. Effet de pH sur l'extraction du métronidazole par la PANI : $R = 0,5$ g/l ; $t = 360$ min ; $C_0 = 10$ mg/l et $T = 25^\circ\text{C}$.

3.4. Effet de la température

Afin de déterminer la température optimale de l'adsorption du métronidazole par la PANI, des essais d'adsorption ont été effectués à différentes températures (25°C , 30°C , 35°C , 40°C et 50°C), les autres paramètres étant fixés comme précédemment (Figure 6). Nous constatons que la variation de la température n'a pratiquement aucune influence sur le rendement d'adsorption.

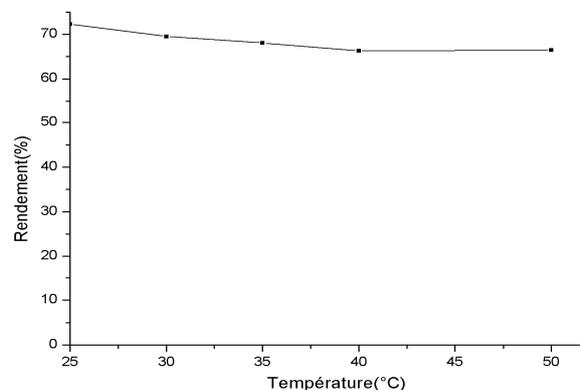


Figure 6. Effet de température sur l'extraction du métronidazole par la PANI : $R = 0,5$ g/l ; $t = 360$ min ; $C_0 = 10$ mg/l et pH = 6,17.

3.5. Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption du métronidazole par la PANi (K_d , ΔH° , ΔS° et ΔG°) peuvent être liés au coefficient de distribution (K_d) du corps dissous entre la phase solide et la phase liquide par l'équation suivante [11, 12] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (3)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation ci-dessous [13, 14] :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \frac{V}{m} = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

K_d : Coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution ; R: Constante des gaz parfaits; T: Température.

Les lois de la thermodynamique des solutions de la variation de l'enthalpie libre sont données par la relation suivante:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6)$$

En remplaçant la valeur de ΔG° de l'équation (3) dans l'équation (6), nous obtenons l'équation (7) :

$$\ln K_d = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7)$$

En traçant le logarithme du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution K_d , en fonction de l'inverse de la température $K_d = f(1/T)$, nous obtenons une droite (Figure 7) qui nous permet d'appliquer l'équation (7) et déterminer l'enthalpie.

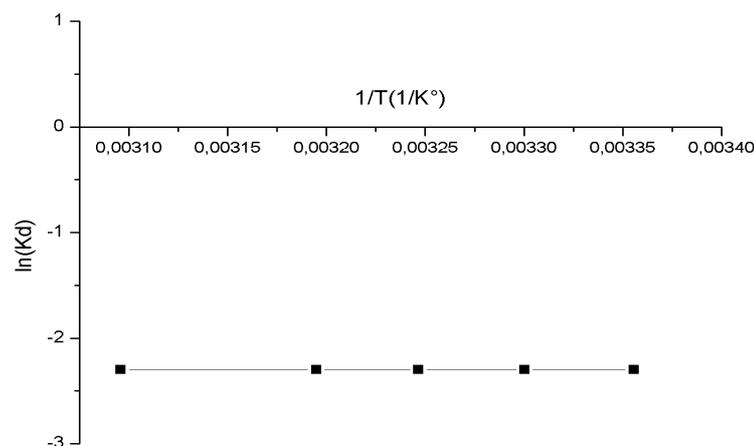


Figure 7. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, ($t = 360$ min ; $R=0,5$ g/l ; $C_0= 10$ mg/l et $pH= 6,17$).

D'après les résultats du Tableau I, la valeur négative de l'enthalpie standard ΔH° indique que l'adsorption est exothermique. Les valeurs de l'enthalpie libre standard pour des températures inférieures à 50 °C sont négatives ($\Delta G^\circ < 0$), ce qui nous permet de dire que la réaction d'adsorption est spontanée.

La valeur positive de ΔS° indique un caractère aléatoire (désordre) à l'interface solide-liquide d'adsorption pendant le processus d'adsorption.

Tableau I. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du métronidazole sur la PANI.

| Adsorbat | ΔH° (KJ/mol) | ΔS° (J/mol K) | ΔG° (KJ/mol) | | | | |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | | | 298 K | 303 K | 308 K | 313 K | 323 K |
| Métronidazole | -2,52 | 56,02 | -19,22 | -19,22 | -19,49 | -20,06 | -20,62 |

3.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du métronidazole sur la PANI ont été déterminées pour différents modèles : Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée grâce aux données de la figure 8 correspondant à l'effet de la concentration initiale du métronidazole sur l'adsorption de polyaniline :

$$\text{Langmuir} \quad : \quad \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad [15] \quad (8)$$

$$\text{Freundlich} \quad : \quad \text{Ln} Q_e = \text{Ln} K_f + \frac{1}{n_f} \text{Ln} C_e \quad [16] \quad (9)$$

$$\text{Temkin} \quad : \quad Q_e = B \text{Ln} K_T + B \text{Ln} C_e \quad [17,18] \quad (10)$$

$$\text{Généralisée} \quad : \quad \text{Ln} \left(\frac{Q_m}{Q_e} - 1 \right) = \text{Ln} K - n_b \text{Ln} C_e \quad [19,20] \quad (11)$$

- ❖ K_L : Constante liante de Langmuir ;
- ❖ C_e : Concentration résiduelle en solution à l'équilibre d'adsorption en mg/l ;
- ❖ Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;
- ❖ Q_m : Quantité maximale adsorbée en mg/g ;
- ❖ K_f, n : Constantes empiriques de Freundlich ;
- ❖ K_T, B : Constantes de Temkin ;
- ❖ K : Constante de saturation ;
- ❖ n_b : Constante de liaison de coordination ;
- ❖ r_L : Facteur de séparation, Avec : $r_L = 1 / (1 + K_L C_0)$ [21].

Avec C_0 : concentration initiale du colorant dans la solution mg/L.

- pour $r_L > 1$, l'adsorption est défavorable
- pour $r_L = 0$, l'adsorption est irréversible.
- pour $r_L = 1$, l'adsorption est linéaire
- pour $0 < r_L < 1$, l'adsorption est favorable.

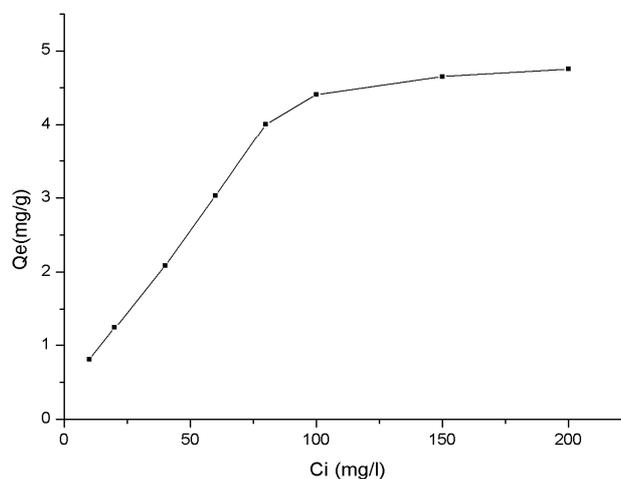


Figure 8. Effet de la concentration initiale sur la quantité retenue du métronidazole par la PANI. (t = 360 min ; R = 0,5 g/l; T= 25 °C ; pH = 6,17).

Les transformées linéaires des équations relatives aux quatre isothermes sont représentées sur les figures 9, 10, 11 et 12. Les valeurs des paramètres des différentes isothermes et des coefficients de corrélation sont consignés dans le tableau II. A partir de ces résultats, l'isotherme de Langmuir apparaît la plus satisfaisante est la mieux adaptée pour la modélisation de l'adsorption du métronidazole sur la PANI.

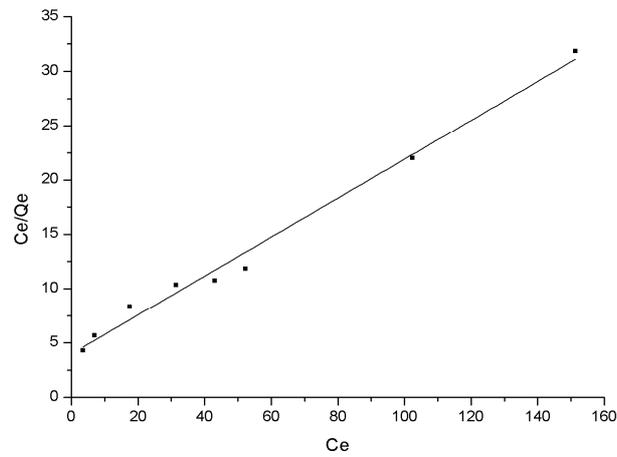


Figure 9. Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du métronidazole.

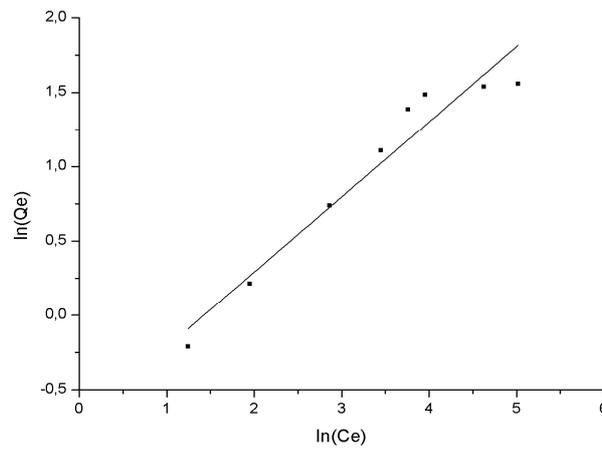


Figure 10. Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du métronidazole.

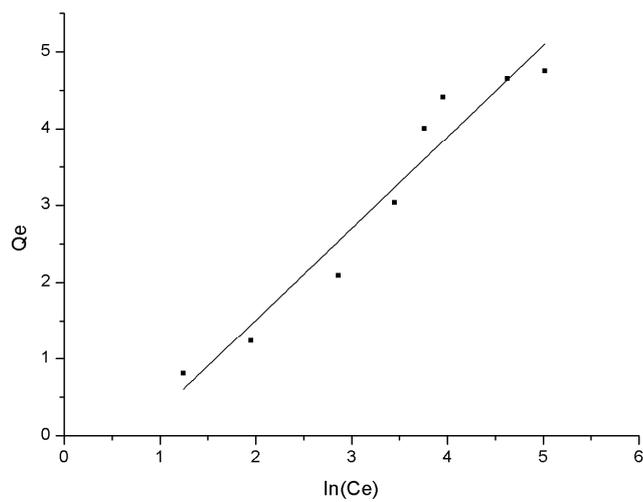


Figure 11. Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du métronidazole.

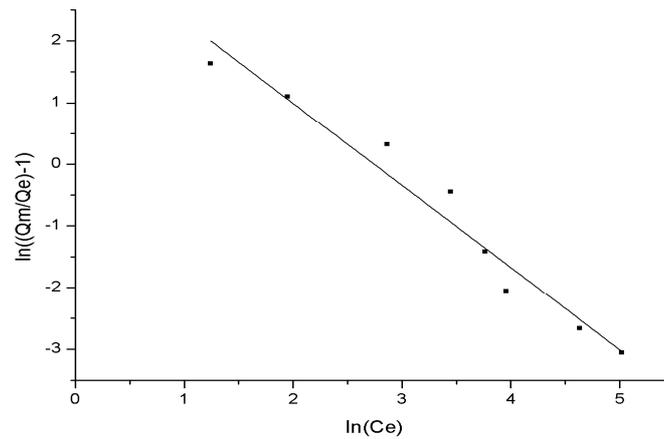


Figure 12. Forme linéaire du modèle Généralisés de l'adsorption du métronidazole.

Tableau II. Constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Généralisée ainsi que le facteur de séparation à l'adsorption du métronidazole.

| Isotherme | Constantes | |
|--------------------|--------------|---------------|
| Langmuir | Q_m (mg/g) | 5,5772 |
| | K_L (l/mg) | 0,0450 |
| | R^2 | 0,9897 |
| | r_L | 0,0999-0,6896 |
| Freundlich | K_f | 0,4865 |
| | n | 1,9782 |
| | R^2 | 0,9421 |
| Temkin | B | 1,1917 |
| | K_T (l/mg) | 0,4787 |
| | R^2 | 0,9465 |
| Généralisée | K (l/mg) | 330,89 |
| | n_b | 1,3299 |
| | R^2 | 0,8632 |

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de ce travail après avoir étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'adsorption du métronidazole sur la PANI: rapport (masse du support/volume de la solution), concentration initiale, temps de contact, pH, T° ,... permettent de souligner les points suivants :

- La quantité retenue des adsorbats, augmente avec le rapport masse du support/volume de solution, étant donné qu'il y a une augmentation des sites actifs engagées dans le processus d'adsorption avec la masse de la PANI et par la disponibilité de la surface;
- L'étude cinétique du métronidazole sur la PANI montre que le temps d'équilibre est atteint pour un temps égal à 360 min ;
- La température à peu d'influence sur l'adsorption du polluant sur la PANI ;
- Le pH n'a pas d'influence notable sur la rétention du métronidazole par la PANI ;
- L'examen des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour l'adsorption du métronidazole sur la PANI avec un coefficient de corrélation de 0,9897;
- Le facteur de séparation r_L a une valeur comprise entre 0,6896 et 0,0999 qui sont comprises entre 0 et 1 montrant ainsi, selon Hall [21], les conditions sont favorables pour l'adsorption.

Enfin, on constate aussi que les essais d'adsorption sur la PANI présentent un rendement important (74%) ce qui est en bon accord avec les résultats observés pour l'adsorption de divers polluants (chrome(VI), salicylate de sodium, rouge congo, indigo carmine) sur les mêmes supports [23,24].

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. González-Muñoz M.J., Amparo Rodríguez M., Luque S.A., Ramón Álvarez J., *Desalination.* 200 (2006) 742-744.
6. Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M., *J. Hazard. Mater.* 141(2007) 77-85.
7. Tushima N., Ihata O., *Synth. Met.* 79 (1996) 165-172.
8. Bekkouche S., Bouhlassa M., Hadj Salah N., Meghlaoui F. Z., *Desalination* 166 (2004) 355-362.
9. MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Richter A.F., Epstein A.J., *Synth. Met.* 285 (1997) 17-19.
10. Schwartz D.E., Jeunet F. *Chemother.* 22 (1976) 19-29.
11. Vijay K.S., Perm N.T., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69 (1997) 376-382.
12. Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K., *Appl. Clay Sci.* 42 (2009)583-590.
13. Alkan M., Demirbaşand Ö., Doğan M., *Micropor. Mesopor. Mater.* 101 (2007) 388-396.
14. Eren E., Afsin B., Onal Y., *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 677-685.
15. Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
16. Freundlich H.M.F., *Z.Physc.Chem.* 57 (1906) 385-470.
17. Kim Y., Kim C., Choi I., Rengraj S., Yi J., *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 924-931.
18. Temkin M.J., Pyzhev V., *Acta Physicochim. URSS.* 12 (1940) 217-225.
19. Kargi F., Ozmihci S., *Enzyme Microb.Technol.* 35 (2004) 267-271.
20. Crini G., Peindry H.N., *Dyes Pigm.* 70 (2006) 204-211.
21. Elbariji S., M. Elamine., Eljazouli H., Kabli H., Lacherai A., Albourine A., *C.R. Chimie*, 9 (2006) 1314-1321.
22. Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 212-223.
23. Chafai H., Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr Agadir (2013).
24. Chafai H., Lotfi H., Bazzaoui M., Albourine A., *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013) 285-292.

(2015) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>