



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Par :

M^{lle} BOUFELDJA Zineb

Sur le thème

ELIMINATION D'UN POLLUANT DE L'EAU PAR L'UTILISATION D'UN ADSORBANT. ETUDE DFT

Soutenu publiquement le 16 Juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BELLIFA Khadidja	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Présidente
Mme KHEBICHAT Naouel	Maître de Conférences B	ESSA-Tlemcen	Examinatrice
Mme CHEMOURI Hafida	Maître de Conférences A	ESSA-Tlemcen	Encadrante

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes chers parents qui m'ont toujours
soutenus durant toutes les périodes de ma
vie, que dieu le tout puissant les protègent et
les gardent.*

A mes deux sœurs, Adiba et Fatima Zohra

*A mes meilleures copines, Ibtissem,
Hanane, Sarah et Manal*

A tous ceux qui me sont chers

Remerciement

Ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire de recherche "thermodynamique appliquée et modélisation moléculaire LATA2M" du Département de chimie, Faculté des sciences, Université Abou-Bekr Belkaïd, Tlemcen.

*Avant tout, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mon encadrant madame **Hafida CHEMOURI** maitre de conférences classe A, à l'Ecole supérieure en sciences appliqués de Tlemcen pour le soutien continu de mes études et recherches, pour sa patience, sa motivation, son enthousiasme et ses immenses connaissances. Ses conseils m'ont aidé tout au long de la recherche et de la rédaction de ce mémoire.*

*C'est très important pour moi d'adresser mes plus sincères remerciements à notre responsable de la spécialité de master **CTC** Madame **BENCHOUK Wafaa**, Maitre de conférences A à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen que J'ai obtenu des avantages illimités grâce à ses suggestions éclairées, sa compréhension objective et rationnelle du problème et sa bonne volonté.*

*Je voudrais remercier Madame **Khadija BELLIFA** maître de conférences classe B de l'Université Abou-Bekr Belkaïd à Tlemcen, pour avoir accepté d'être le président du comité de révision de ce mémoire. Que madame **KHEBICHAT Naouel** maître de conférences classe B à l'Ecole supérieure en sciences appliqués de Tlemcen, trouve ici mes plus sincères remerciements pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Enfin, je tiens à remercier la patience et le dévouement de Mlle **Nadjet DEDDOUCHE** doctorante en chimie théorique et toutes et tous les personnes qui m'ont aidé dans les différentes étapes de cette étude.*

Mlle. BOUFELDA Zineb... 

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE	1
Référence.....	6
CHAPITRE 1: LA POLLUTION DE L'EAU. SOURCES, CATEGORIES DES CONTAMINANTS ET METHODES DE DECONTAMINATION	7
Introduction	7
I. Sources de la pollution de l'eau	9
I.1. Qu'est-ce que la pollution de l'eau ?	9
✓ Quelles sont les causes et les sources de la pollution de l'eau ?.....	9
i. Sources ponctuelles.....	10
ii. Sources non ponctuelles	11
I.2. Catégories de pollution de l'eau	11
✓ Pollution chimique.....	11
✓ Pollution microbiologique.....	12
✓ Pollution par les nutriments.....	13
✓ Pollution par appauvrissement en oxygène.....	13
✓ Pollution des eaux de surface.....	13
✓ Matière en suspension.....	14
II. Méthodes de purification de l'eau	14
II.1. Adsorption	15
II.1. 1. Terminologie d'adsorption.....	15
• Adsorption.....	15
• Adsorbat.....	15
• Adsorbant.....	15

• Isotherme d'adsorption.....	16
II.1.2 : Processus d'adsorption.....	16
II.2. Chimisorption et physisorption.....	17
II.2.1. Physisorption.....	17
II.2.2. Chimisorption.....	18
Références de chapitre1.....	19
CHAPITRE 2: ETUDE COMPUTATIONNELLE DE LA DECONTAMINATION DE L'EAU PAR L'ADSORPTION D'UN MEDICAMENTS POLLUANT SUR UN POLYMERE ADSORBANT.....	23
I. Introduction	23
II. Outils théoriques	26
III. Résultats et discussion.....	28
III.1. Etude DFT du caractère électrophilie/nucléophilie de l'adsorbat et de l'adsorbant.....	28
III.1.1. utilisation des indices globaux de la DFT conceptuelle.....	28
III.1.2. utilisation du potentiel électrostatique moléculaire MEP.....	29
Conclusion	31
III.2. Etude DFT du mécanisme d'adsorption du métronidazole et le tripyrrole	31
III.2.1. Calcul de quantité de transfert de charge Δq entre le métronidazole et le tripyrrole dans l'eau	31
III.2.2. étude structurale et énergétique du mécanisme d'adsorption du métronidazole et le tripyrrole dans l'eau.....	33
▪ Etude structurale.....	33
▪ Etude énergétique.....	35
○ Energie d'interaction (ΔE_{int}).....	35
○ Thermochimie de l'adsorption du métronidazole sur le PPy.....	35
Conclusion.....	37
Références de chapitre II.....	38
Conclusion générale.....	41

Liste des abréviations

B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
CPCM	Modèle polarisable de conducteur
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
HOMO	La plus haute orbitale moléculaire occupée
LUMO	La plus basse orbitale moléculaire inoccupée
MEP	Potentiel électrostatique moléculaire
MK	L'analyse de population électrostatique de Merts et Kolman
PPy	Polypyrrole
TCE	Tétracyanoéthylène

LISTE DES FIGURES

Introduction générale

Figure 1 : contaminants organiques.....	1
Figure 2 : Bioaccumulation des polluants organique toxiques.....	2
Figure 3 : exemple de traitement des eaux par un matériau organique.....	3
Figure 4 : Méthodes d'adsorption pour le traitement de l'eau.....	4
Figure 5 : décontamination de l'eau à l'aide de l'adsorption du médicament polluant sur le polypyrrole.....	4

Chapitre 1 : LA POLLUTION DE L'EAU. SOURCES, CATEGORIES DES CONTAMINANTS ET METHODES DE DECONTAMINATION

Figure 1 : pollution de l'eau.....	9
Figure 2 : causes de la pollution de l'eau.....	10
Figure 3 : sources ponctuelles de la pollution de l'eau.....	10
Figure 4 : sources non ponctuelle de la pollution de l'eau.....	11
Figure 5 : Différentes sources de pollution pouvant affecter les eaux souterraines.....	12
Figure 6 : Présentation schématique du cycle des microorganismes pathogènes dans le système sol-eau souterraine.....	12
Figure 7 : Effet de nutriment sur les eaux.....	13
Figure 8 : Différentes méthode de la purification de l'eau.....	14
Figure 9 : différence entre adsorption et absorption.....	15
Figure 10 : les différents termes d'adsorption.....	16
Figure 11 : différentes étapes du processus d'adsorption.....	16
Figure 12 : différents types d'adsorbant.....	17
Figure 13 : Différence entre la physisorption et la chimisorption.....	18

Chapitre 2 : ETUDE COMPUTATIONNELLE DE LA DECONTAMINATION DE L'EAU PAR L'ADSORPTION D'UN MEDICAMENTS POLLUANT SUR UN POLYMERE ADSORBANT

Figure 1 : les sources des contaminants émergents.....	23
Figure 2 : effet thérapeutique du métronidazole.....	24

Figure 3 : voies d'entrées des médicaments humains dans l'environnement.....	24
Figure 4 : décontamination de l'eau par adsorption des contaminants sur le PPy.....	25
Figure 5 : Adsorption de métronidazole sur la surface de polypyrrole.....	26
Figure 6 : Surfaces MEP correspondent à la répartition de la densité électronique sur les géométries moléculaires optimisées du PPy (tripyrrole) et du métronidazole du zones plus électrophile (bleu) au zones plus nucléophiles (rouge).....	30
Figure 7 : Charges atomiques nettes du PPy avant et après adsorption du métronidazole dans l'eau.....	32
Figure 8 : Géométrie moléculaire optimisée du complexe formé entre le PPy et le métronidazole.....	34

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 2: ETUDE COMPUTATIONNELLE DE LA DECONTAMINATION DE L'EAU PAR L'ADSORPTION D'UN MEDICAMENTS POLLUANT SUR UN POLYMERE ADSORBANT

Tableau 1 : <i>énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, potentiel chimique électronique μ, dureté chimique, indices d'électrophilie globale ω, indices de nucléophilie globale N et le transfert maximal de charge ΔN_{max} des systèmes adsorbat et adsorbant.....</i>	29
Tableau 2 : <i>quantité de charge Δq transféré du PPy au métronidazole après complexations.....</i>	33
Tableau 3 : <i>Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de métronidazole sur le PPy</i>	35

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale :

Les recherches sur la **qualité de l'eau** se concentrent généralement sur les nutriments, les **polluants** microbiens, les métaux lourds et les polluants prioritaires. Cependant, des recherches récentes révèlent la présence des **contaminants organiques** qui affectent considérablement la qualité de l'eau. Ces contaminants proviennent de diverses sources et généralement à des concentrations allant de ng L^{-1} à μgL^{-1} . **Figure 1**



Figure 1 : *contaminants organiques*

Ce groupe de contaminants, appelés **contaminants émergents**, qui sont des composés chimiques couramment présents dans l'eau, mais qui n'ont été reconnus que récemment comme des polluants importants de l'eau. Les contaminants émergents sont des substances naturelles ou synthétiques qui ne sont pas couramment surveillées dans l'environnement et qui ont des effets indésirables connus ou suspectés sur l'homme et sur l'écosystème. Ce groupe comprend des composés tels que les produits pharmaceutiques et de soins personnels, les pesticides et les hormones qui ont des effets néfastes sur l'homme et les systèmes endocriniens de la faune. Par conséquent, ceux-ci sont inclus dans le groupe des perturbateurs endocriniens. Car ils se bioaccumulent dans les macro-invertébrés, dans les organismes du réseau trophique aquatique ainsi dans le corps humain ²⁻⁴. **Figure 2**

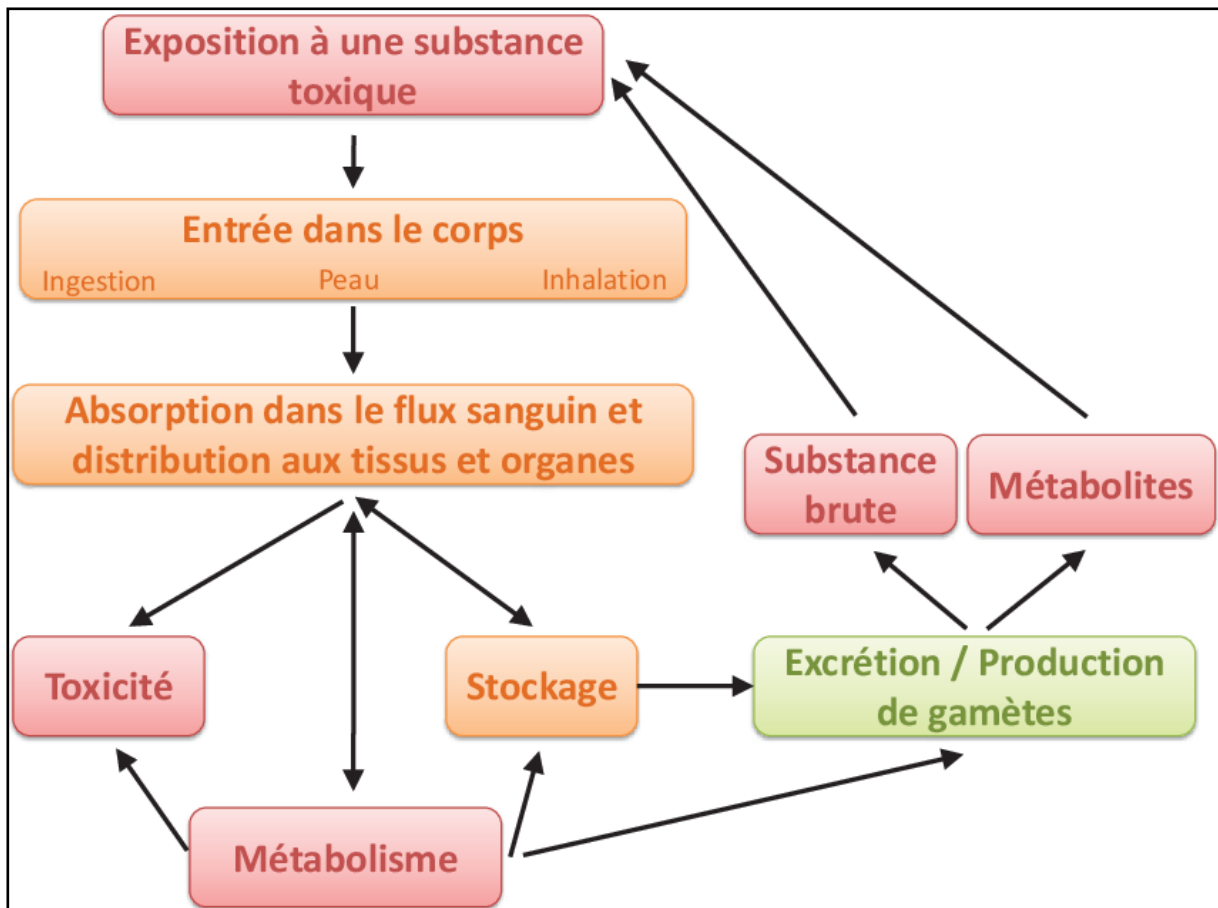


Figure 2 : Bioaccumulation des polluants organique toxiques

Étant donné que l'industrie de l'eau est tenue de produire de l'eau potable de haute qualité, il existe un besoin évident de développement de **matériaux** et de méthodes rentables et stables qui peuvent relever les défis de la **désinfection de l'eau contaminée**. A cet effet des inventions de nouvelles méthodes **de traitements stables, économiques et plus efficace** par rapport aux techniques déjà existantes ont été misent en place. Pour cela, les technologies de traitement traditionnelles doivent être modernisées, c'est-à-dire mis à jour ou modifié ou remplacé en développant des matériaux et des méthodes efficaces, rentable et fiable. Ceci est particulièrement important pour réaliser des économies d'eau potable considérables grâce à la réutilisation des eaux usées⁵. **Figure 3**

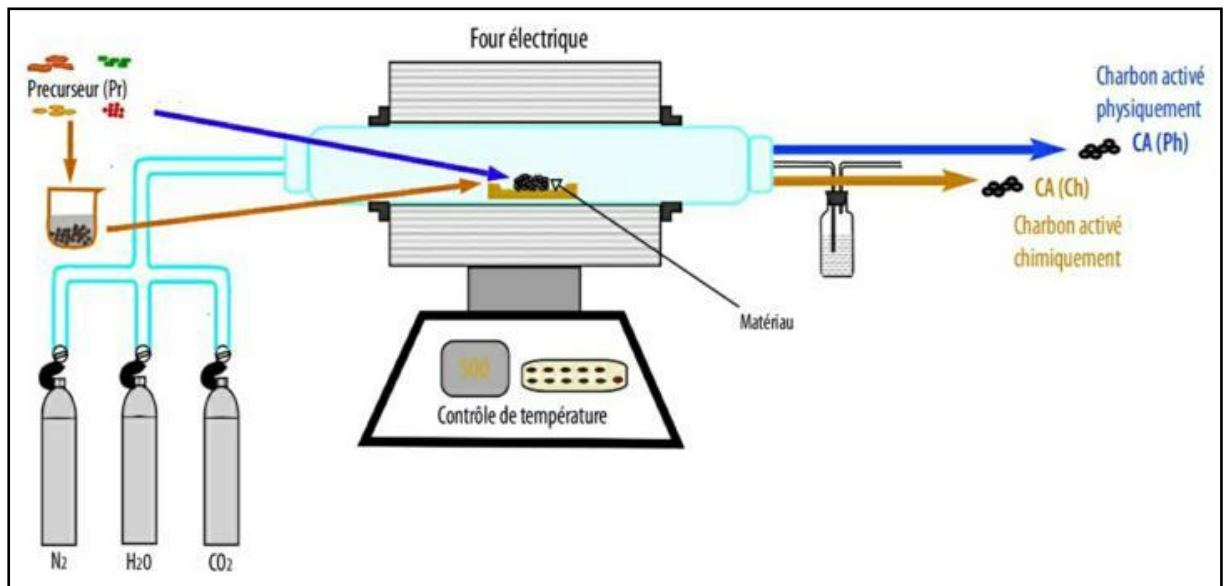


Figure 3 : *exemple de traitement des eaux par un matériau organique*

La technologie d'**adsorption**, fait partie des diverses options de purification de l'eau. Elle est considérée comme une méthode efficace d'élimination ou de traitement des contaminants émergents provenant des eaux usées ou des sources d'eau.

L'adsorption est un processus qui implique le transfert de masse de substances entre deux phases, à savoir l'interface liquide-liquide, liquide-solide, gaz-liquide ou gaz-solide ⁶. Les **adsorbants** sont utilisés pour adsorber tout polluant particulier (**adsorbat**) des eaux usées à l'aide de forces intermoléculaires ⁶. Il existe deux types d'interaction entre la surface solide et les adsorbats, à savoir la **physisorption** et la **chimisorption**. Le processus est appelé physisorption si l'interaction a une nature physique de faible énergie. De plus, il se produit à une température inférieure ou proche de la température critique de l'adsorbat. Contrairement à la physisorption, la chimisorption implique la liaison chimique entre la surface solide et les adsorbats. En revanche, il ne se présente qu'en monocouche et les adsorbats sont à peine éliminés en raison de la forte interaction. Les deux processus peuvent se produire simultanément ou alternativement, selon les circonstances ⁷. **Figure 4**

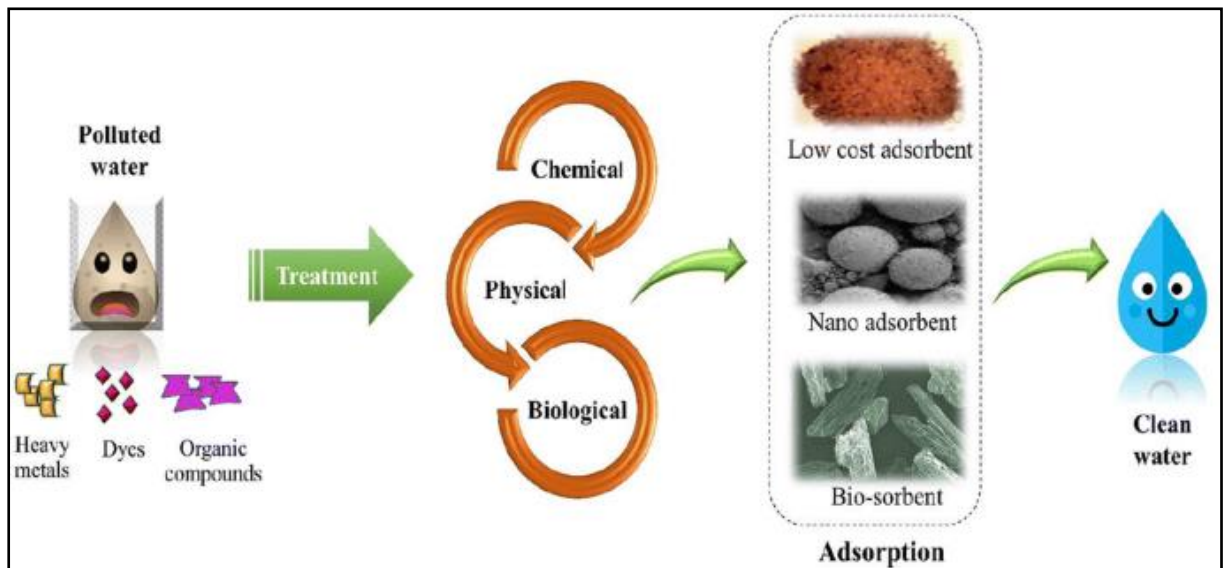


Figure 4 : Méthodes d'adsorption pour le traitement de l'eau

Dans le présent mémoire, on se propose de mener une étude computationnelle du mécanisme d'adsorption du polluant émergent de l'eau (le métronidazole) sur le polymère conducteur polypyrrole (PPy, $n=3$) en phases gazeuse et dans l'eau, et ceci en se basant sur les résultats expérimentaux ⁸ **figure 5 :**

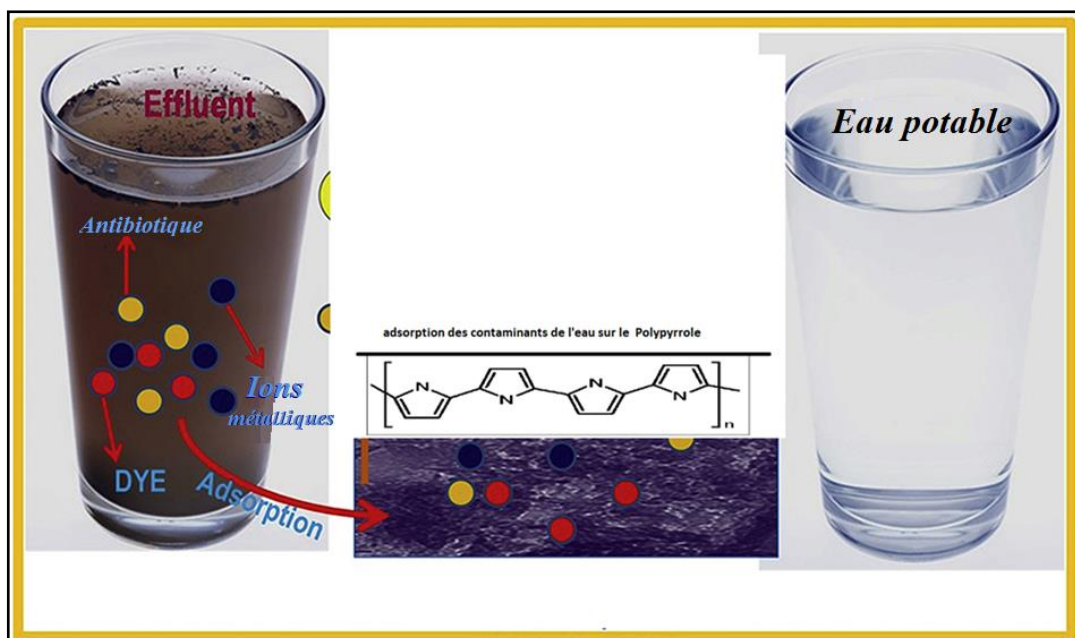


Figure 5 : décontamination de l'eau à l'aide de l'adsorption du médicament polluant sur le polypyrrole

Le manuscrit de ce mémoire se devise en deux chapitres, introduction et conclusion :

- *Le chapitre 1 résume différents types de polluants et leur élimination d'une solution aqueuse à l'aide de différents types d'adsorbants.*
- *Le chapitre 2 est le chapitre des résultats et discussion dans lequel, nous avons décrit une étude computationnelle du mécanisme de l'adsorption du médicament polluant métronidazole sur le matériau adsorbant **polypyrrole** afin de provenir une méthode efficace pour la décontamination de l'eau.*

Références de l'introduction générale:

- (1) Pal, A.; He, Y.; Jekel, M.; Reinhard, M.; Gin, K. Y.-H. Emerging Contaminants of Public Health Significance as Water Quality Indicator Compounds in the Urban Water Cycle. *Environ. Int.* **2014**, *71*, 46–62.
- (2) Ruhí, A.; Acuña, V.; Barceló, D.; Huerta, B.; Mor, J.-R.; Rodríguez-Mozaz, S.; Sabater, S. Bioaccumulation and Trophic Magnification of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in a Mediterranean River Food Web. *Sci. Total Environ.* **2016**, *540*, 250–259.
- (3) Huerta, B.; Jakimska, A.; Llorca, M.; Ruhí, A.; Margoutidis, G.; Acuña, V.; Sabater, S.; Rodríguez-Mozaz, S.; Barcelò, D. Development of an Extraction and Purification Method for the Determination of Multi-Class Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in Freshwater Invertebrates. *Talanta* **2015**, *132*, 373–381.
- (4) Annamalai, J.; Namasivayam, V. Endocrine Disrupting Chemicals in the Atmosphere: Their Effects on Humans and Wildlife. *Environ. Int.* **2015**, *76*, 78–97.
- (5) Amin, M.; Alazba, A.; Manzoor, U. A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *2014*.
- (6) De Gisi, S.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Notarnicola, M. Characteristics and Adsorption Capacities of Low-Cost Sorbents for Wastewater Treatment: A Review. *Sustain. Mater. Technol.* **2016**, *9*, 10–40.
- (7) Tareq, R.; Akter, N.; Azam, M. S. Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation. In *Biochar from biomass and waste*; Elsevier, 2019; pp 169–209.
- (8) Aarab, N.; Laabd, M.; Eljazouli, H.; Lakhmiri, R.; Kabli, H.; Albourine, A. Experimental and DFT Studies of the Removal of Pharmaceutical Metronidazole from Water Using Polypyrrole. *Int. J. Ind. Chem.* **2019**, *10* (3), 269–279.

CHAPITRE 1:

LA POLLUTION DE L'EAU.
SOURCES, CATEGORIES DES
CONTAMINANTS ET
METHODES DE
DECONTAMINATION

Introduction :

L'eau est le composé le plus important pour la vie sur terre, d'avoir de l'eau potable 'est un défi mondial majeur pour le 21^{ème} siècle. L'eau pure et non contaminée est l'exigence de base pour tous les organismes vivants. Plus de 71% de la surface de la terre est recouverte d'eau, mais seulement moins de 1% d'eau est potable selon les normes internationales en raison des différentes contaminations.

Les principales **sources de contamination** de l'eau comprennent les rejets d'eaux usées provenant des industries, des activités agricoles, des eaux usées municipales, des changements environnementaux et mondiaux...etc.

Les **contaminants émergents**, y compris les produits pharmaceutiques, les hormones, les composés perturbateurs endocriniens et les produits de soins personnels ont suscité un énorme intérêt pour la recherche dans les études environnementales en raison de leur risques toxicologiques potentiels aux très faibles concentrations ¹.

L'**élimination** de ces éléments et autres composés toxiques qui sont présents à de faibles concentrations est une tâche difficile et stimulante. Diverses technologies d'assainissement qui ont démontré différents degrés d'efficacité d'assainissement ² ont été développées pour éliminer les polluants, entre autres , la précipitation, l'incinération, la floculation, la coagulation, l'échange d'ions, l'osmose inverse, la filtration membranaire, l'électrochimie, la photoélectrochimie, les procédés d'oxydation avancés et les méthodes biologiques. Cependant, Certains inconvénients de ces méthodes limitent leur utilisation, à savoir la faible efficacité d'élimination, la production élevée de boues d'épuration, la faible efficacité énergétique et économique, la génération de sous-produits toxiques, ainsi que l'ajout de produits chimiques potentiellement toxiques dans l'environnement.

La **méthode d'adsorption** s'est avérée être le procédé le plus efficace et le plus économique. Au cours des dernières années, de nombreuses recherches sur l'utilisation de divers adsorbants pour la purification des eaux usées ont été menées. Les adsorbants les plus courants pour éliminer les différents polluants de la solution aqueuse sont répertoriés par le **schéma 1** ³.

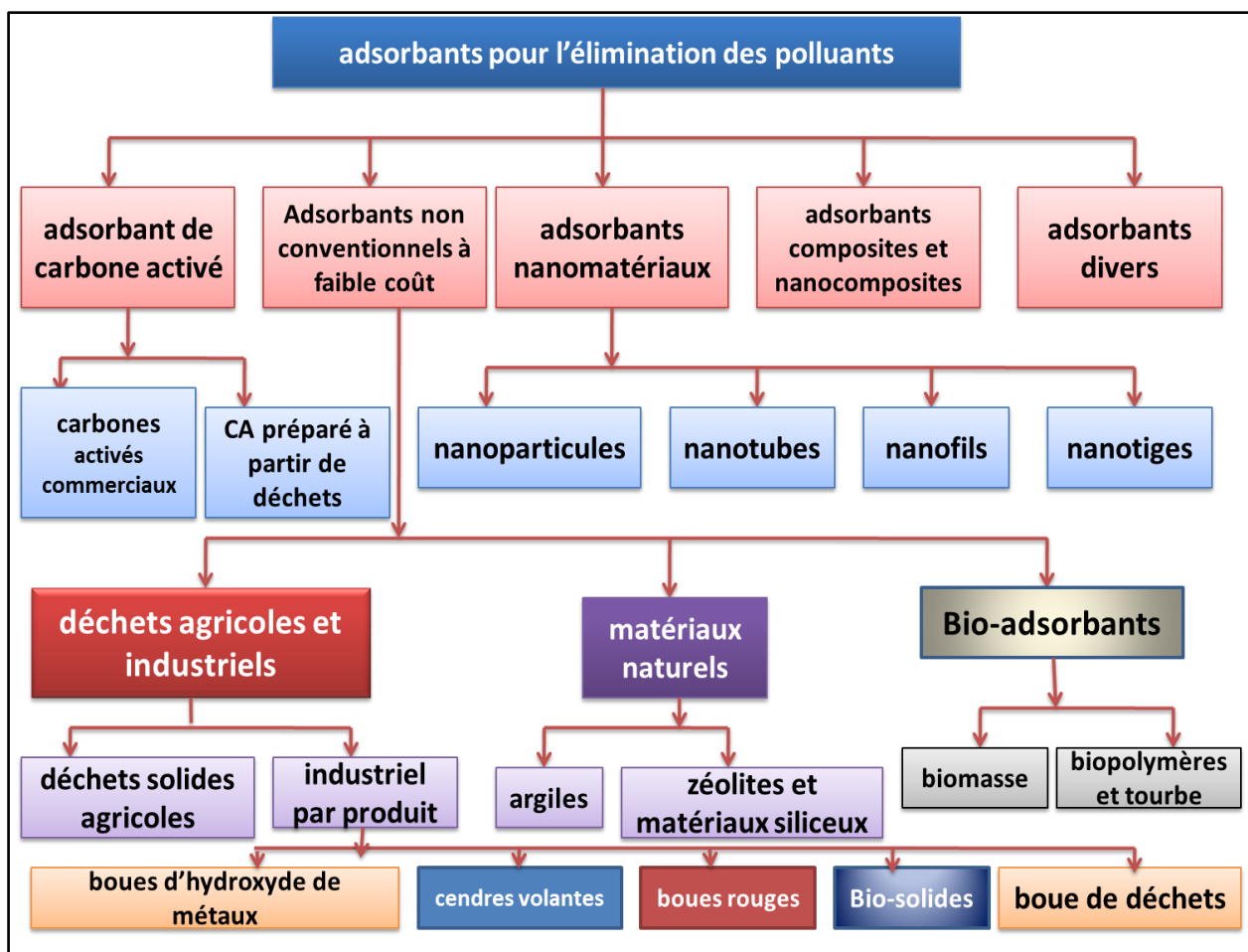


Schéma 1. Différents types d'adsorbants pour l'élimination des polluants de la solution aqueuse³.

Le nombre d'**adsorbants** a été utilisé pour l'élimination des polluants de l'eau et leurs mécanismes ont été discutés en nombre d'articles de recherche et d'examen. Pelures de déchets agricoles, charbon actif à base de biomasse et sous-produits industriels ont été utilisés comme adsorbants à faible coût pour l'élimination des polluants de l'eau et des eaux usées⁴⁻⁸. L'efficacité de divers adsorbant a été étudiée dans divers travaux théoriques et expérimentaux, dans lesquels les adsorbants ont été comparés au charbon actif commercial⁹⁻³¹.

Ce chapitre résume différents types de polluants et leur élimination d'une solution aqueuse à l'aide de différents types d'adsorbants.

I. Sources de la pollution de l'eau :

I.1. Qu'est-ce que la pollution de l'eau ?

La pollution de l'eau se produit lorsque des substances nocives souvent des produits chimiques ou des micro-organismes contaminent un ruisseau, une rivière, un lac, un océan, un aquifère ou une autre masse d'eau, dégradant la qualité de l'eau et la rendant toxique pour les humains ou l'environnement. **Figure 1**

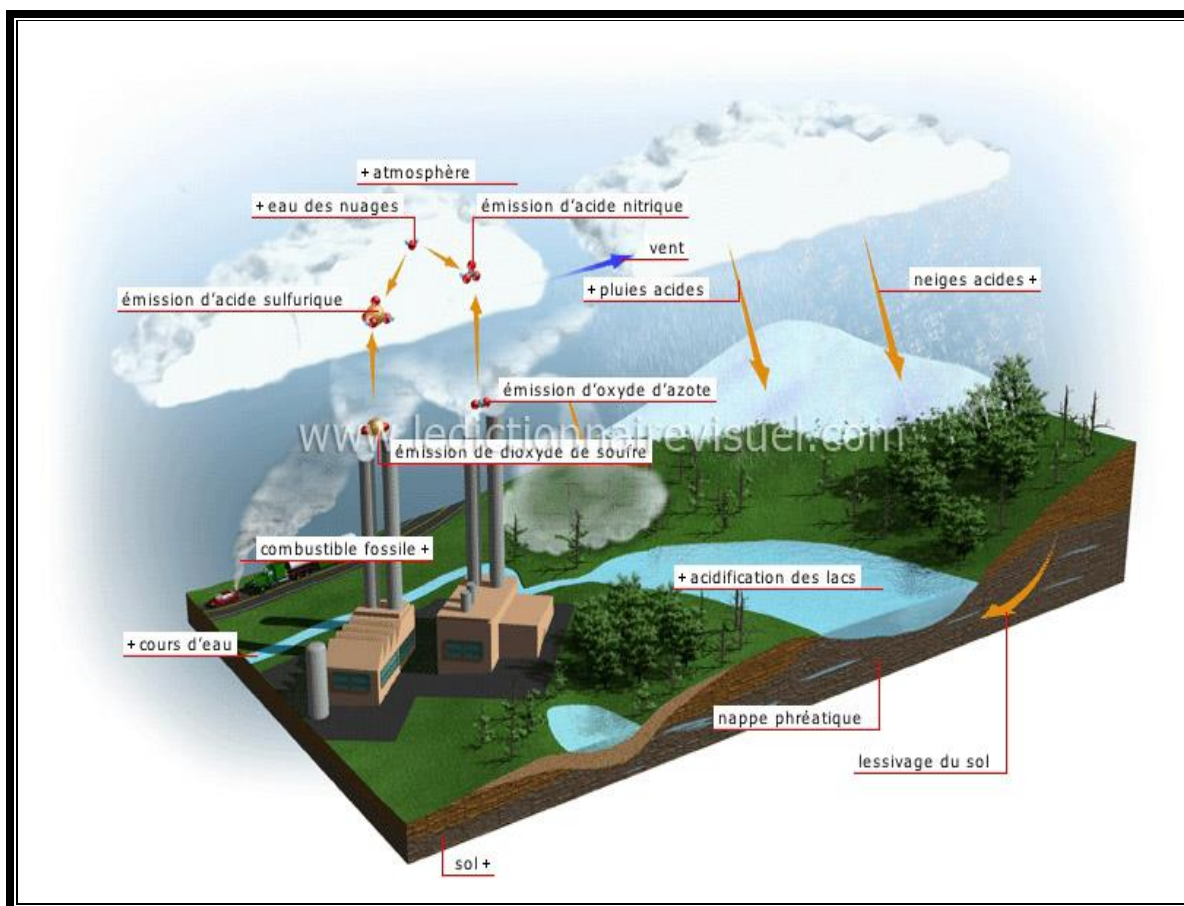


Figure 1 : pollution de l'eau

✓ Quelles sont les causes et les sources de la pollution de l'eau ?

L'eau est particulièrement vulnérable à la pollution. Connue comme un «solvant universel», l'eau est capable de dissoudre plus de substances que tout autre liquide sur terre. C'est aussi pourquoi l'eau est si facilement polluée. Les substances toxiques provenant des fermes, des villes et des usines s'y dissolvent facilement et s'y mélangent, provoquant une pollution de l'eau



Figure 2: causes de la pollution de l'eau

Les sources qui contribuent à la pollution de l'eau peuvent être classées en deux groupes :

- i. **Sources ponctuelles** : sont les usines, les systèmes d'égouts, les centrales électriques, les mines de charbon souterraines, les puits de pétrole, etc. Chaque année, environ 300–400 MT de métaux lourds, de boues toxiques, de solvants et d'autres matières nocives se retrouvent dans l'eau en raison de l'activité industrielle.



Figure 3 : sources ponctuelles de la pollution de l'eau

- ii. **Sources non ponctuelles** : les sources non ponctuelles sont diffusées sur une vaste zone et leur contamination ne peut être attribuée à un seul point de rejet.

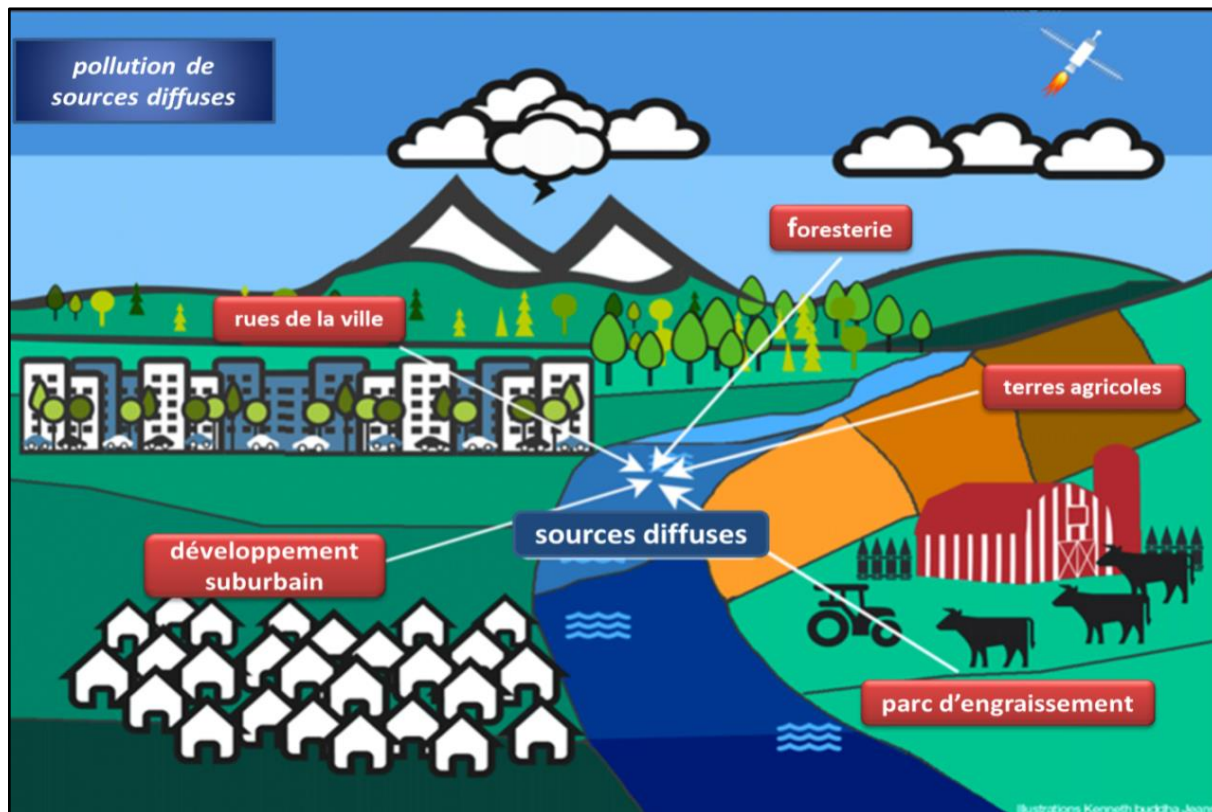


Figure 4: sources non ponctuelle de la pollution de l'eau

I.2. Catégories de pollution de l'eau :

✓ Pollution chimique :

Le type le plus courant de pollution de l'eau, les produits chimiques peuvent s'infiltrer à la fois dans les sources d'eau souterraines et celles qui se trouvent à la surface de la terre. En tant que partie intégrante de l'industrie agricole, il n'est pas surprenant qu'une grande partie de la contamination chimique provienne des pesticides et des fongicides utilisés dans l'agriculture, mais les métaux et les solvants des sites industriels sont également les principaux contributeurs.

Comme mentionné ci-dessus, l'agriculture est une source essentielle de pollution de l'eau, en particulier des eaux souterraines. Les engrais et les pesticides appliqués sur les cultures peuvent s'infiltrer dans le sol et contaminer les rivières sous-marines et les lits d'eau, compromettant ainsi la qualité des puits, forages et autres endroits d'où l'eau souterraine est extraite pour l'usage humain. **Figure 5**

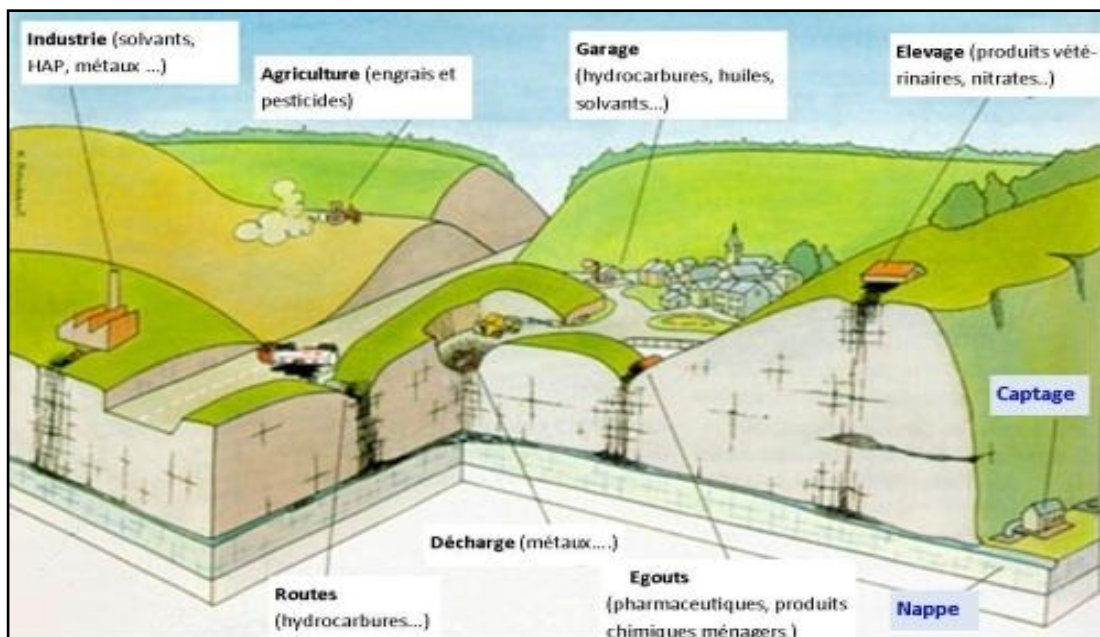


Figure 5: Différentes sources de pollution pouvant affecter les eaux souterraines

✓ **Pollution microbiologique :**

Contrairement à la plupart des autres sur cette liste, la pollution microbiologique est une forme naturelle de contamination de l'eau. Des micro-organismes tels que des bactéries, des protozoaires et des virus peuvent s'infiltrer dans les réserves d'eau, provoquant des maladies telles que la bilharziose et le choléra. Les humains sont plus sensibles à ce type de pollution dans les endroits où les systèmes de traitement de l'eau adéquats ne sont pas encore en place.

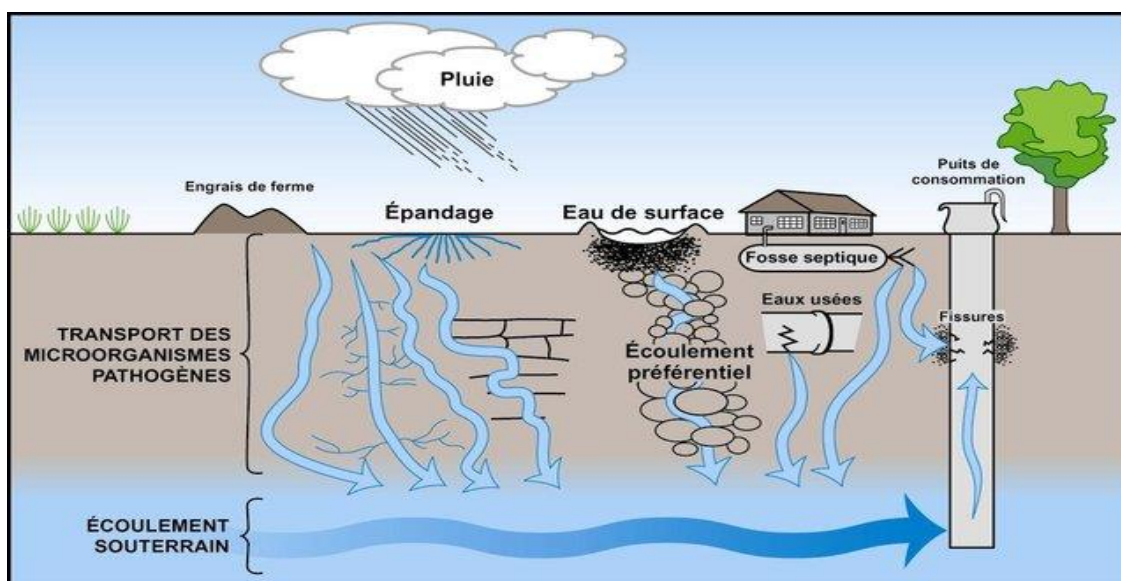


Figure 6: Présentation schématique du cycle des microorganismes pathogènes dans le système sol-eau souterrain

✓ **Pollution par les nutriments :**

Bien qu'ils soient vitaux pour l'épanouissement de la flore et de la faune sous-marine, un excès de nutriments peut perturber le délicat déséquilibre des écosystèmes aquatiques. Les engrais contiennent une forte concentration de nutriments qui, s'ils contaminent les rivières, les lacs et les zones côtières, peuvent provoquer une prolifération d'algues qui peuvent bloquer la lumière du soleil et inhiber la croissance d'autres organismes.



Figure 7: Effet de nutriment sur les eaux

✓ **Pollution par appauvrissement en oxygène :**

Une autre conséquence des efflorescences algales est leur consommation d'oxygène. Cela signifie que les espèces qui dépendent de l'oxygène pour survivre sont tuées, tandis que les espèces anaérobies prospèrent. Certains micro-organismes anaérobies sont capables de produire de l'ammoniac, des sulfures et d'autres toxines nocives, ce qui peut rendre l'eau encore plus dangereuse pour les animaux (et les humains aussi).

✓ **Pollution des eaux de surface :**

Se référant à toutes les sources d'eau au-dessus du sol, telles que les rivières, les lacs, les mers et les océans, la pollution des eaux de surface peut se produire à la fois naturellement, accidentellement et intentionnellement. Par exemple, la surveillance joue un rôle très

important dans la gestion des inondations naturelles, qui peuvent entraîner une mauvaise qualité de l'eau, tandis que les déversements accidentels de pétrole et les industries négligentes qui déversent des déchets dans les plans d'eau sont également des contributeurs clés.

✓ **Matière en suspension :**

Les déchets jetés de manière inappropriée, tels que des fragments de plastique, de caoutchouc ou d'autres matériaux artificiels, peuvent se retrouver dans les sources d'eau et y persister pendant longtemps. Parce qu'ils sont trop robustes pour se dissoudre dans l'eau et trop gros pour se mélanger efficacement avec les molécules, ils flottent simplement à sa surface et empêchent l'oxygène et la lumière du soleil de pénétrer en dessous.

II. Méthodes de purification de l'eau :

Plusieurs technologies de traitement sont utilisées pour éliminer les polluants de l'eau/des eaux usées, notamment la floculation, coagulation, oxydation biologique, sédimentation, traitement photo-Fenton, procédés d'oxydation avancés (AOP), oxydation avec des oxydants chimiques (ozone ou peroxyde d'hydrogène, etc.), oxydation/dégradation photocatalytique, procédés membranaires, oxydation/dégradation électrochimique, adsorption (notre objectif de ce mémoire) et méthodes combinées³²⁻³⁶. Différentes méthodes utilisées dans la purification de l'eau sont données dans **Figure 8**.

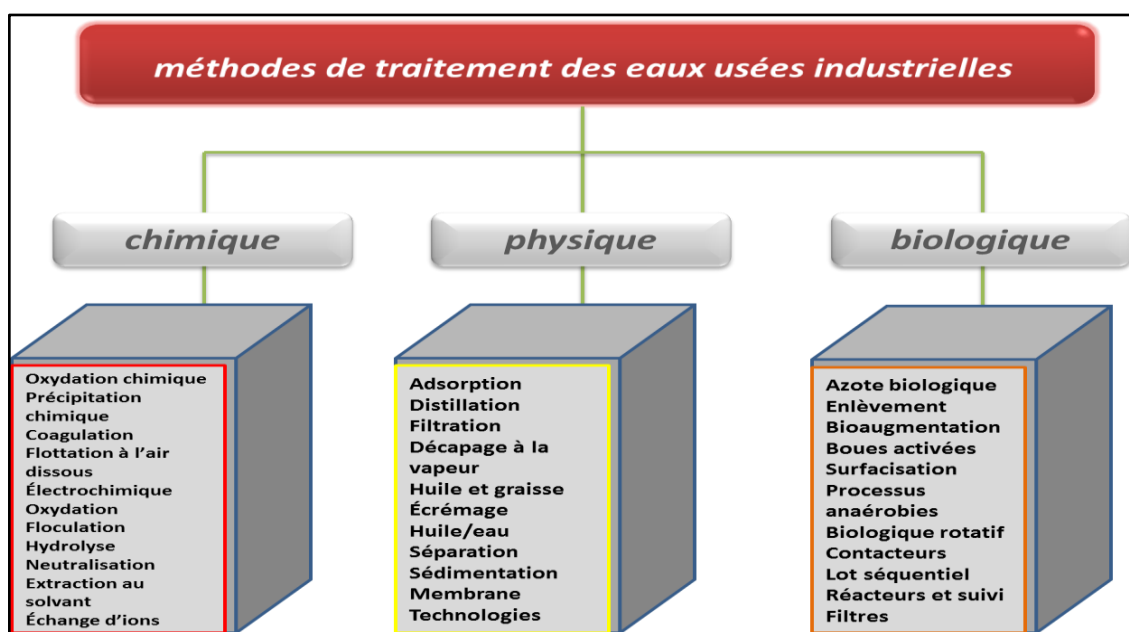


Figure 8: Différentes méthode de la purification de l'eau

En raison des énormes rejets dans l'eau, de nombreuses techniques de traitement des eaux usées ont été développées. Cependant, la plupart de ces technologies ne sont pas capables de fixer efficacement les polluants de l'eau, c'est là que la méthode d'**adsorption** qui peut présenter une efficacité notable dans ce contexte ³⁷.

II.1. Adsorption :

II.1. 1. Terminologie d'adsorption :

Pendant le processus d'adsorption, les termes suivants doivent être clarifiés :

Adsorption: L'adsorption est un processus qui se produit lorsqu'un soluté gazeux ou liquide s'accumule à la surface d'un solide ou d'un liquide (**adsorbant**), formant un film moléculaire ou atomique (**adsorbat**).

Ici il faut différencier entre l'adsorption et l'absorption (voire **figure 9**)

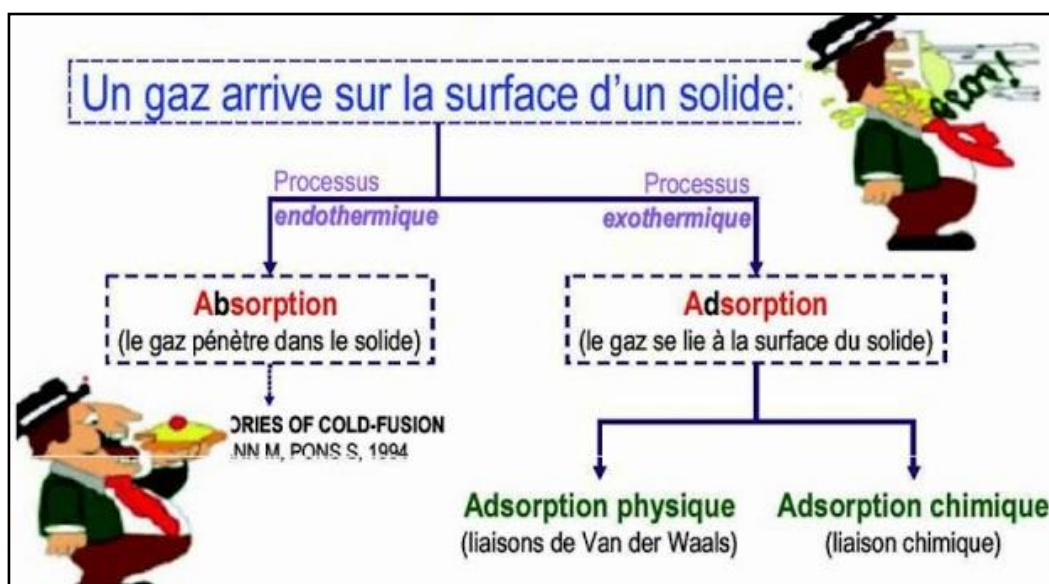


Figure 9 : différence entre adsorption et absorption

Selon le type d'attractions entre l'adsorbat et l'adsorbant, l'adsorption peut être divisée en deux types : l'adsorption physique et chimique également connue sous le nom de **physisorption** et **chimisorption**.

- **Adsorbat** : La substance qui se concentre à la surface est appelée adsorbat.
- **Adsorbant**: Le matériau à la surface duquel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant.

Les termes ci-dessus peuvent être schématisés en **Figure 10**³⁸.

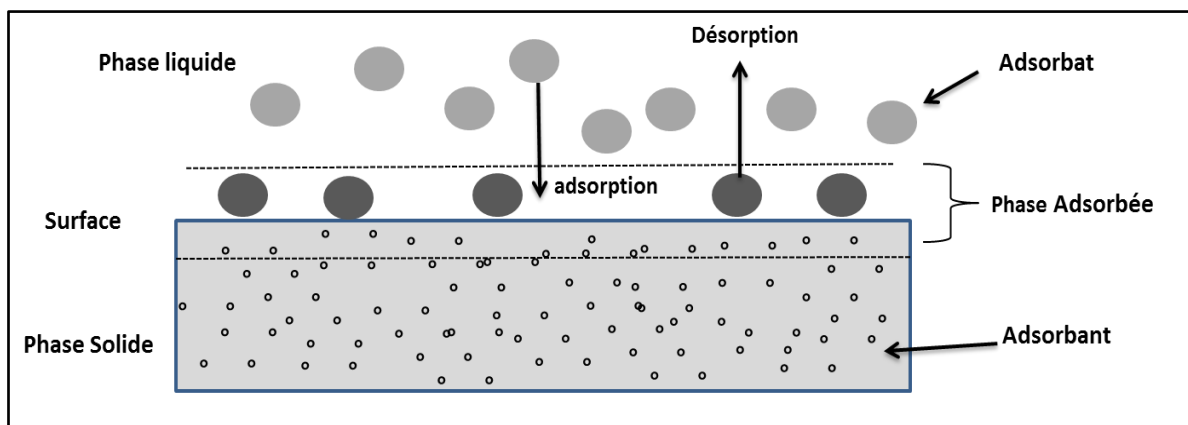


Figure 10 : les différents termes d'adsorption

Isotherme d'adsorption : Tracé de la quantité d'adsorbant sur l'adsorbant en fonction de sa pression (si c'est un gaz) ou de sa concentration (si c'est une solution) à température constante est appelée isotherme d'adsorption.

Dans le traitement de l'eau, les molécules ou les ions sont éliminés de la phase liquide par adsorption sur la phase solide et ont été s'est avéré être un processus efficace d'élimination fondes contaminants^{39,40}.

II.1.2 : Processus d'adsorption :

Le processus d'adsorption peut être procéder par différentes étapes (**Figure 9**)⁴¹.

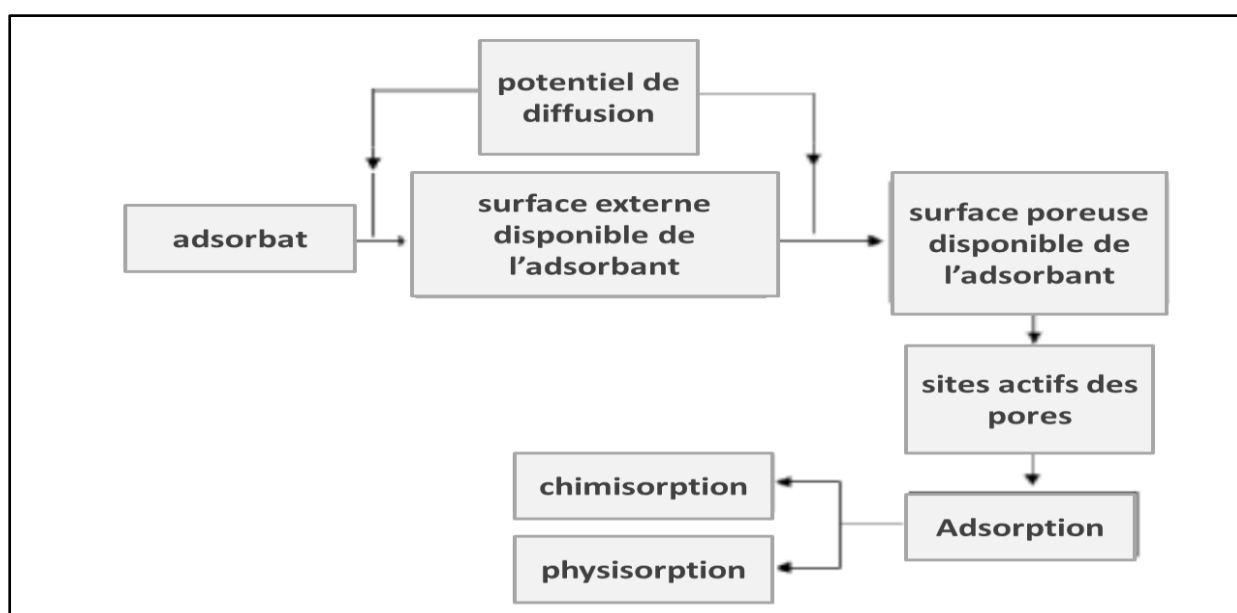


Figure 11 : différentes étapes du processus d'adsorption

Les adsorbants utilisés dans la purification de l'eau peuvent être largement divisés en catégories suivantes (**Figure 12**).

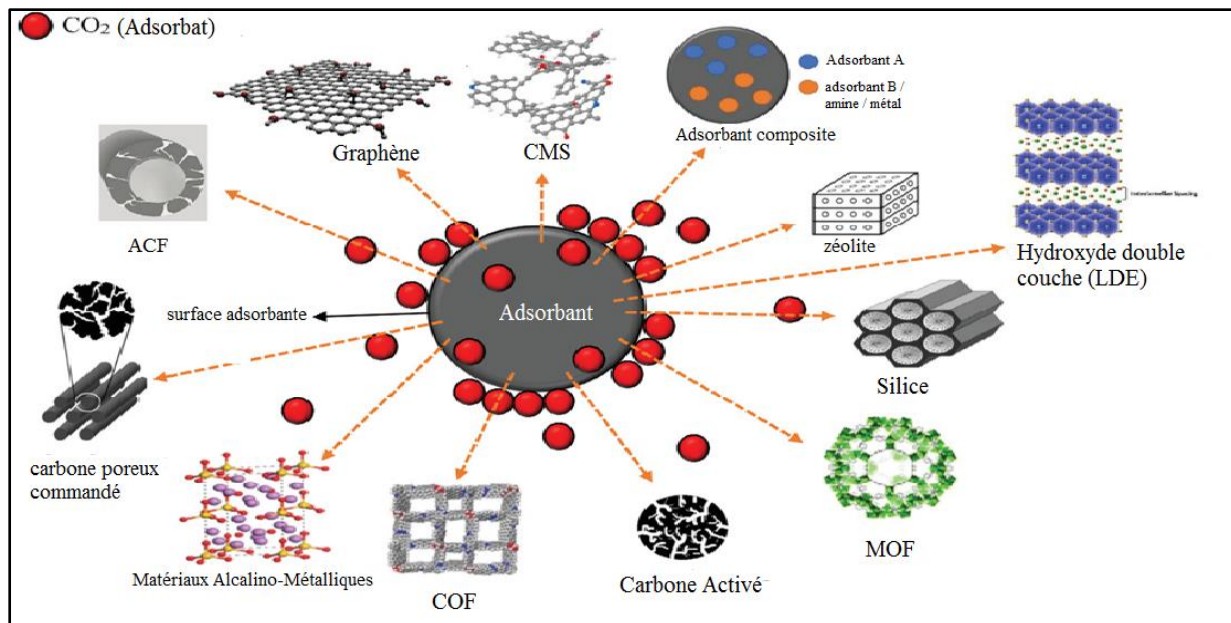


Figure 12: différents types d'adsorbant

II.2. Chimisorption et physisorption :

Selon la substance déposée et adsorbée, l'adsorption est classée en deux types : Physisorption et Chimisorption

II.2.1. Physisorption :

La physisorption est également connue sous le nom d'adsorption physique et il s'agit d'un processus exothermique. Son enthalpie d'adsorption est faible, proche de 20 à 40 kJ/mol

42-44

La physisorption est causée par la force intermoléculaire qui existe entre les adsorbats et les adsorbants. L'adsorption est appelée adsorption de Van der Waals et la force est appelée force de Van der Waals et liaison hydrogènes. Étant donné que ces forces existent entre deux molécules, l'adsorption physique peut se produire sur n'importe quelle surface solide. Étant donné que la physisorption est causée par des forces intermoléculaires, la force de liaison est faible avec moins de chaleur d'adsorption et le taux d'adsorption et de désorption est rapide. La substance adsorbée est également plus facile à désorber, de sorte que

l'adsorption physique est réversible dans une certaine mesure. Par exemple, le gaz adsorbé sur charbon actif est facilement extrait sans changement de nature ⁴⁵⁻⁴⁷.

La physisorption dépend de la surface de l'adsorbant. À mesure que la surface augmente, l'étendue de l'adsorption augmente également. Par exemple, les métaux finement divisés et les substances poreuses ont une grande surface. Si bien qu'ils sont considérés comme de bons adsorbants. Elle dépend également de la nature de l'adsorbat (accumulation d'espèces moléculaires ou de substance à la surface).

II.2.2. Chimisorption :

La chimisorption est également appelée adsorption chimique. Dans la chimisorption, l'adsorption a lieu dans une substance adsorbée qui est maintenue par des liaisons chimiques. La chimisorption a une spécificité élevée, c'est-à-dire qu'elle est hautement spécifique, et elle n'a lieu que s'il existe une liaison chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La chimisorption a un caractère irréversible et elle favorise également les hautes pressions. En raison de la liaison chimique, l'enthalpie d'adsorption de la chimisorption est élevée de près de 80 à 240 kJ/mol. La physisorption du gaz adsorbé à une température plus basse peut être convertie en chimisorption à une température plus élevée. La chimisorption dépend de la surface. Lorsque la surface de l'adsorbant augmente, la chimisorption augmente également. Un exemple de chimisorption est l'adsorption d'hydrogène, d'azote, etc. sur la surface d'un adsorbant comme un catalyseur ferreux à haute température ⁴⁸

La **figure 13** illustre la différence entre la physisorption et la chimisorption

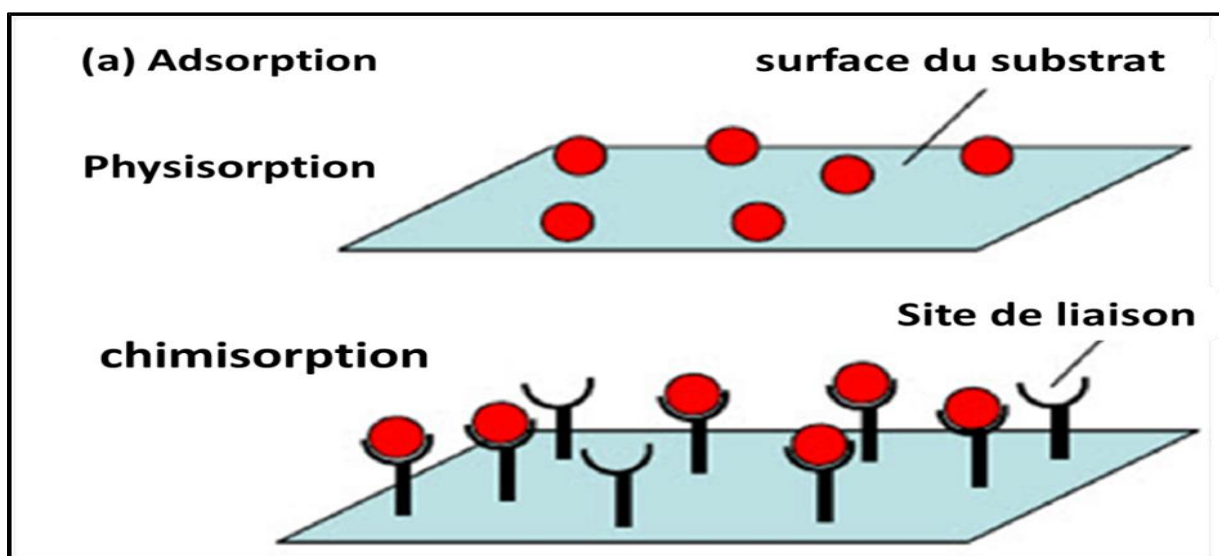


Figure 13 : Différence entre la physisorption et la chimisorption

Références de chapitre1 :

- (1) Aarab, N.; Hsini, A.; Essekre, A.; Laabd, M.; Lakhmiri, R.; Albourine, A. Removal of an Emerging Pharmaceutical Pollutant (Metronidazole) Using PPY-PANi Copolymer: Kinetics, Equilibrium and DFT Identification of Adsorption Mechanism. *Groundw. Sustain. Dev.***2020**, *11*, 100416.
- (2) Zhu, R.; Chen, Q.; Zhou, Q.; Xi, Y.; Zhu, J.; He, H. Adsorbents Based on Montmorillonite for Contaminant Removal from Water: A Review. *Appl. Clay Sci.***2016**, *123*, 239–258.
- (3) Raval, N. P.; Shah, P. U.; Shah, N. K. Adsorptive Removal of Nickel(II) Ions from Aqueous Environment: A Review. *J. Environ. Manage.***2016**, *179*, 1–20.
- (4) Bartczak, P.; Norman, M.; Klapiszewski, Ł.; Karwańska, N.; Kawalec, M.; Baczyńska, M.; Wysokowski, M.; Zdarta, J.; Ciesielczyk, F.; Jesionowski, T. Removal of Nickel(II) and Lead(II) Ions from Aqueous Solution Using Peat as a Low-Cost Adsorbent: A Kinetic and Equilibrium Study. *Arab. J. Chem.***2018**, *11* (8), 1209–1222.
- (5) Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.***2014**, *209*, 172–184.
- (6) Ahmad, T.; Danish, M. Prospects of Banana Waste Utilization in Wastewater Treatment: A Review. *J. Environ. Manage.***2018**, *206*, 330–348.
- (7) Olu-Owolabi, B. I.; Alabi, A. H.; Diagboya, P. N.; Unuabonah, E. I.; Düring, R.-A. Adsorptive Removal of 2,4,6-Trichlorophenol in Aqueous Solution Using Calcined Kaolinite-Biomass Composites. *J. Environ. Manage.***2017**, *192*, 94–99.
- (8) Georgieva, V. G.; Tavlieva, M. P.; Genieva, S. D.; Vlaev, L. T. Adsorption Kinetics of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions onto Black Rice Husk Ash. *J. Mol. Liq.***2015**, *208*, 219–226.
- (9) Vakili, M.; Rafatullah, M.; Salamatinia, B.; Abdullah, A. Z.; Ibrahim, M. H.; Tan, K. B.; Gholami, Z.; Amouzgar, P. Application of Chitosan and Its Derivatives as Adsorbents for Dye Removal from Water and Wastewater: A Review. *Carbohydr. Polym.***2014**, *113*, 115–130.
- (10) Kyzas, G. Z.; Bikiaris, D. N. Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review. *Mar. Drugs***2015**, *13* (1), 312–337.
- (11) Bialczyk, J.; Natkański, P.; Kuśtrowski, P.; Czaja-Prokop, U.; Bober, B.; Kaminski, A. Removal of Cyanobacterial Anatoxin-a from Water by Natural Clay Adsorbents. *Appl. Clay Sci.***2017**, *148*, 17–24.

- (12) Pandey, S. A Comprehensive Review on Recent Developments in Bentonite-Based Materials Used as Adsorbents for Wastewater Treatment. *J. Mol. Liq.***2017**, *241*, 1091–1113.
- (13) Masoumi, A.; Hemmati, K.; Ghaemy, M. Low-Cost Nanoparticles Sorbent from Modified Rice Husk and a Copolymer for Efficient Removal of Pb (II) and Crystal Violet from Water. *Chemosphere***2016**, *146*, 253–262.
- (14) Mittal, H.; Maity, A.; Ray, S. S. Gum Karaya Based Hydrogel Nanocomposites for the Effective Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions. *Appl. Surf. Sci.***2016**, *364*, 917–930.
- (15) Lin, S.; Yang, Y.; Chen, G.; Chen, X.; Zhang, W.; Xu, M.; Liu, L.; Lin, K. Study on the Influence of Thiolation on the Adsorption and Magnetic Recovery of Superparamagnetic Nanoadsorbents for Cd²⁺ Removal. *Appl. Surf. Sci.***2017**, *425*, 141–147.
- (16) Yu, S.; Wang, X.; Pang, H.; Zhang, R.; Song, W.; Fu, D.; Hayat, T.; Wang, X. Boron Nitride-Based Materials for the Removal of Pollutants from Aqueous Solutions: A Review. *Chem. Eng. J.***2018**, *333*, 343–360.
- (17) Adeleye, A. S.; Conway, J. R.; Garner, K.; Huang, Y.; Su, Y.; Keller, A. A. Engineered Nanomaterials for Water Treatment and Remediation: Costs, Benefits, and Applicability. *Chem. Eng. J.***2016**, *286*, 640–662.
- (18) Dubey, S.; Banerjee, S.; Upadhyay, S. N.; Sharma, Y. C. Application of Common Nano-Materials for Removal of Selected Metallic Species from Water and Wastewaters: A Critical Review. *J. Mol. Liq.***2017**, *240*, 656–677.
- (19) Luo, T.; Qu, L.; Hou, X.; Liu, X.; Wang, S.; Wu, Y. Preparation of 3-Dimensional Flower-like NiFe₂O₄ with Enhanced Adsorptive Performance for Water Contaminants. *J. Alloys Compd.***2017**, *727*, 484–490.
- (20) Tan, K. B.; Vakili, M.; Horri, B. A.; Poh, P. E.; Abdullah, A. Z.; Salamatinia, B. Adsorption of Dyes by Nanomaterials: Recent Developments and Adsorption Mechanisms. *Sep. Purif. Technol.***2015**, *150*, 229–242.
- (21) Sharma, V. K.; McDonald, T. J.; Kim, H.; Garg, V. K. Magnetic Graphene–Carbon Nanotube Iron Nanocomposites as Adsorbents and Antibacterial Agents for Water Purification. *Adv. Colloid Interface Sci.***2015**, *225*, 229–240.
- (22) Chowdhury, S.; Balasubramanian, R. Recent Advances in the Use of Graphene-Family Nanoadsorbents for Removal of Toxic Pollutants from Wastewater. *Adv. Colloid Interface Sci.***2014**, *204*, 35–56.

- (23) Bharath, G.; Alhseinat, E.; Ponpandian, N.; Khan, M. A.; Siddiqui, M. R.; Ahmed, F.; Alsharaeh, E. H. Development of Adsorption and Electrosorption Techniques for Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Wastewater Using Novel Magnetite/Porous Graphene-Based Nanocomposites. *Sep. Purif. Technol.***2017**, *188*, 206–218.
- (24) Wang, X.; Yu, S.; Jin, J.; Wang, H.; Alharbi, N. S.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Wang, X. Application of Graphene Oxides and Graphene Oxide-Based Nanomaterials in Radionuclide Removal from Aqueous Solutions. *Sci. Bull.***2016**, *61* (20), 1583–1593.
- (25) Kyzas, G. Z.; Koltsakidou, A.; Nanaki, S. G.; Bikiaris, D. N.; Lambropoulou, D. A. Removal of Beta-Blockers from Aqueous Media by Adsorption onto Graphene Oxide. *Sci. Total Environ.***2015**, *537*, 411–420.
- (26) Sarkar, B.; Mandal, S.; Tsang, Y. F.; Kumar, P.; Kim, K.-H.; Ok, Y. S. Designer Carbon Nanotubes for Contaminant Removal in Water and Wastewater: A Critical Review. *Sci. Total Environ.***2018**, *612*, 561–581.
- (27) Shi, W.; Guo, F.; Wang, H.; Liu, C.; Fu, Y.; Yuan, S.; Huang, H.; Liu, Y.; Kang, Z. Carbon Dots Decorated Magnetic ZnFe₂O₄ Nanoparticles with Enhanced Adsorption Capacity for the Removal of Dye from Aqueous Solution. *Appl. Surf. Sci.***2018**, *433*, 790–797.
- (28) Zhang, Y.; Ou, H.; Liu, H.; Ke, Y.; Zhang, W.; Liao, G.; Wang, D. Polyimide-Based Carbon Nanofibers: A Versatile Adsorbent for Highly Efficient Removals of Chlorophenols, Dyes and Antibiotics. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.***2018**, *537*, 92–101.
- (29) Kyzas, G. Z.; Matis, K. A. Nano-adsorbents for Pollutants Removal: A Review. *J. Mol. Liq.***2015**, *203*, 159–168.
- (30) Hasan, Z.; Jung, S. H. Removal of Hazardous Organics from Water Using Metal-Organic Frameworks (MOFs): Plausible Mechanisms for Selective Adsorptions. *J. Hazard. Mater.***2015**, *283*, 329–339.
- (31) Reddy, D. H. K.; Yun, Y.-S. Spinel Ferrite Magnetic Adsorbents: Alternative Future Materials for Water Purification? *Coord. Chem. Rev.***2016**, *315*, 90–111.
- (32) Fu, F.; Wang, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage.***2011**, *92* (3), 407–418.
- (33) Wang, Y.-H.; Lin, S.-H.; Juang, R.-S. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Various Low-Cost Adsorbents. *J. Hazard. Mater.***2003**, *102* (2), 291–302.

- (34) O'Connell, D. W.; Birkinshaw, C.; O'Dwyer, T. F. Heavy Metal Adsorbents Prepared from the Modification of Cellulose: A Review. *Bioresour. Technol.***2008**, 99 (15), 6709–6724.
- (35) Kurniawan, T. A.; Chan, G. Y. S.; Lo, W.-H.; Babel, S. Physico–Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals. *Chem. Eng. J.***2006**, 118 (1), 83–98.
- (36) Galil, N.; Rebhun, M. Primary Chemical Treatment Minimizing Dependence on Bioprocess in Small Treatment Plants. *Water Sci. Technol.***1990**, 22 (3–4), 203–210.
- (37) Quist-Jensen, C. A.; Macedonio, F.; Drioli, E. Membrane Technology for Water Production in Agriculture: Desalination and Wastewater Reuse. *Desalination Agric.***2015**, 364, 17–32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.001>.
- (38) Worch, E. Adsorption Technology in Water Treatment. In *Adsorption Technology in Water Treatment*; de Gruyter, 2021.
- (39) Foo, K. Y.; Hameed, B. H. An Overview of Landfill Leachate Treatment via Activated Carbon Adsorption Process. *J. Hazard. Mater.***2009**, 171 (1), 54–60.
- (40) Nouri, L.; Ghodbane, I.; Hamdaoui, O.; Chiha, M. Batch Sorption Dynamics and Equilibrium for the Removal of Cadmium Ions from Aqueous Phase Using Wheat Bran. *J. Hazard. Mater.***2007**, 149 (1), 115–125.
- (41) Lata, S.; Samadder, S. R. Removal of Arsenic from Water Using Nano Adsorbents and Challenges: A Review. *J. Environ. Manage.***2016**, 166, 387–406.
- (42) Okambawa, R.; Benaddi, H.; St-Arnaud, J.-M.; Bose, T. K. Gas– Solid Interaction and the Virial Description of the Adsorption of Methane on Steam-Activated Carbon. *Langmuir***2000**, 16 (3), 1163–1166.
- (43) Stan, G.; Cole, M. W. Hydrogen Adsorption in Nanotubes. *J. Low Temp. Phys.***1998**, 110 (1), 539–544.
- (44) Stan, G.; Cole, M. W. Low Coverage Adsorption in Cylindrical Pores. *Surf. Sci.***1998**, 395 (2–3), 280–291.
- (45) Lee, L.-H. *Fundamentals of Adhesion*; Springer Science & Business Media, 2013.
- (46) F.c. Tompkins. Chemisorption of Gases on Metals, Academic Press., **1980**, 35 (3), 274.
- (47) Head-Gordon, M. Quantum Chemistry and Molecular Processes. *J. Phys. Chem.***1996**, 100 (31), 13213–13225.
- (48) Masel, R. I. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*; John Wiley & Sons, 1996; Vol. 3.

CHAPITRE 2:

ETUDE COMPUTATIONNELLE
DE LA DECONTAMINATION DE
L'EAU PAR L'ADSORPTION
D'UN MEDICAMENTS
POLLUANT SUR UN
POLYMERE ADSORBANT

I. Introduction :

Les **composés pharmaceutiques** font partie des **contaminants émergents** de l'environnement. Les contaminants émergents sont bien connus en tant que composés toxiques et bioréfractaires, dont on peut citer les produits pharmaceutiques, les pesticides, les produits de soins personnels, les produits chimiques perturbateurs endocriniens et d'autres substances organiques récalcitrantes ...etc.

Les hôpitaux, les ménages et les industries pharmaceutiques sont les principales sources de contaminants pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques (**figure 1**)¹.

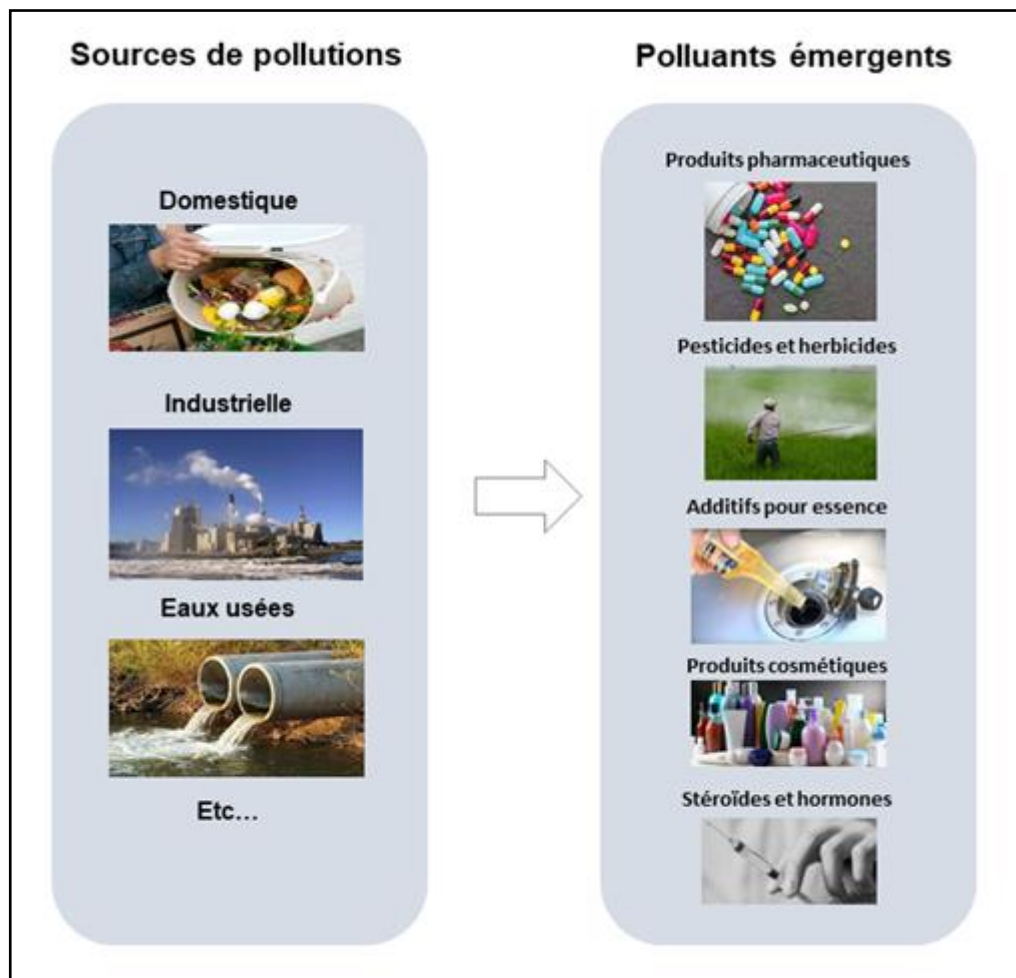


Figure 1 : *les sources des contaminants émergents*

Le **métronidazole** est un produit pharmaceutique antiparasitaire utilisé pour le traitement de *Giardia lamblia*, *Trichomonas vaginalis* et les infections (**Figure 2**).

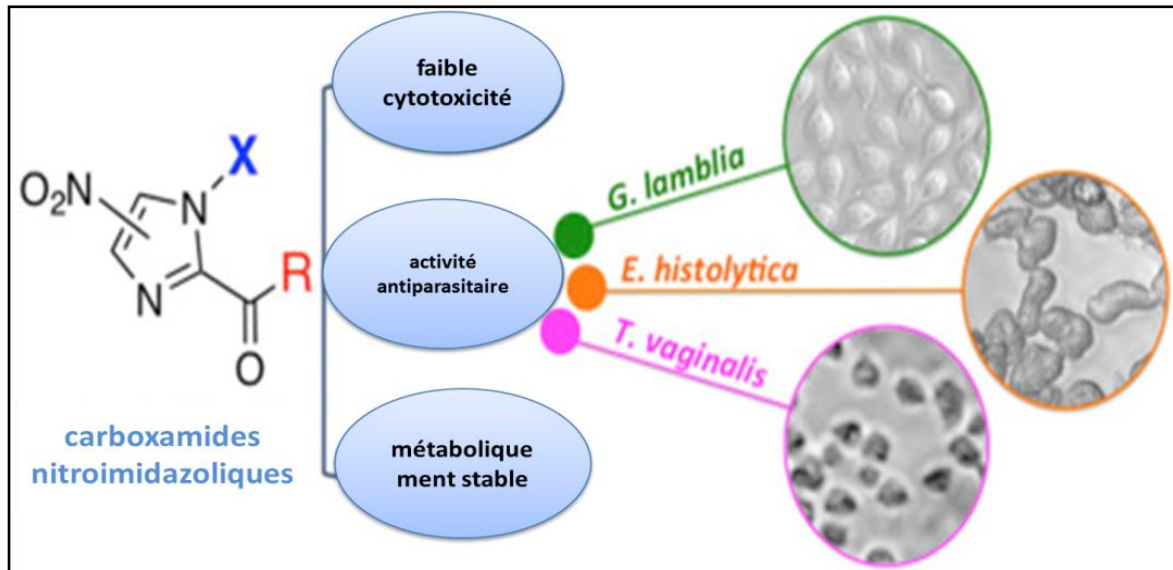


Figure 2 : effet thérapeutique du métronidazole

Sa présence dans l'eau peut causer des dommages effets sur les organismes vivants et la santé humaine ². Par ailleurs, le métronidazole peut s'accumuler dans le milieu aquatique l'environnement en raison de sa non-biodégradabilité et de sa haute solubilité dans l'eau³. (**Figure 3**)

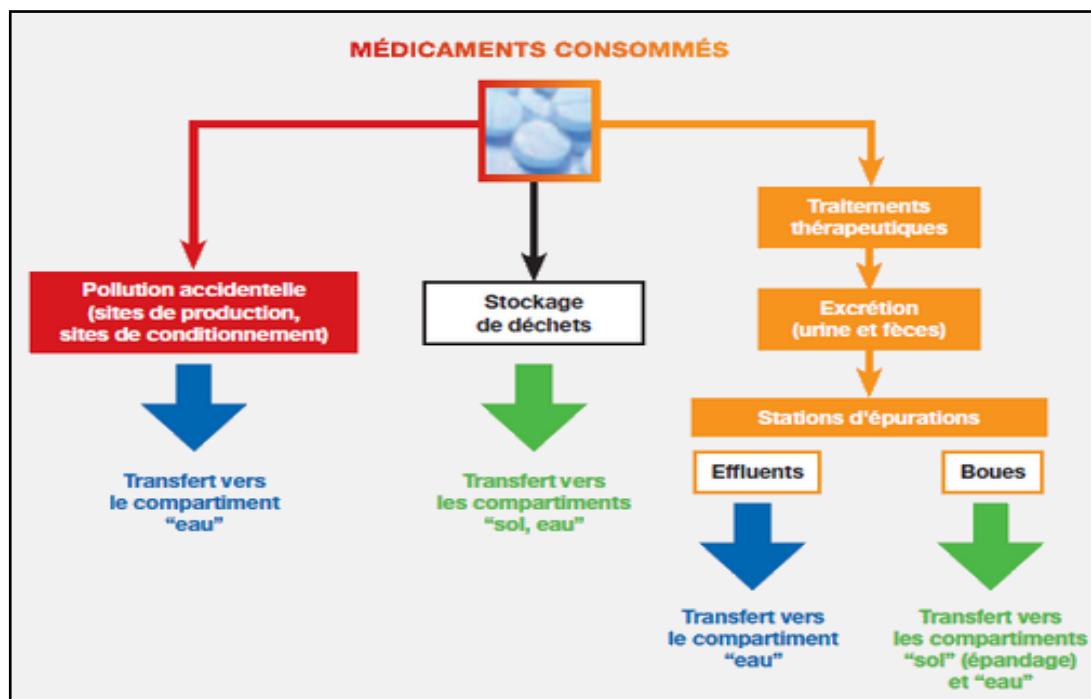


Figure 3 : voies d'entrées des médicaments humains dans l'environnement

Pour ces raisons, la suppression de ce polluant des eaux usées est un enjeu environnemental qui présente un majeur défi. Dans ce contexte, plusieurs méthodes de décontamination ont été développées pour éliminer les contaminants émergents d'eau y compris **adsorption** physique ou la **physiorption** qui est l'une des prometteuses techniques d'élimination des produits pharmaceutiques d'écosystèmes aquatiques.

À cet égard, l'utilisation d'outils efficaces tel que les **matériaux adsorbants** est nécessaire. Divers matériaux tels que l'argile, déchets agricoles ⁴ et polymères organiques ont été utilisés comme adsorbants pour le traitement des eaux usées.

Récemment, les **polymères organiques** (par exemple, le **polypyrrole PPy**, la polyanilin et polythiophène) ont attiré une attention considérable dans divers domaines de recherche tels que les capteurs de gaz, les cellules solaires, la corrosion la protection et la décontamination des eaux usées.

Le **PPy** est l'un des polymères organiques les plus prometteurs pour la décontamination de l'eau à cause de ses propriétés spécifiques comme *la stabilité chimique, la biodégradabilité, la non-toxicité, la conductivité, la réversibilité redox et la facilité de synthèse.* (Figure 4)

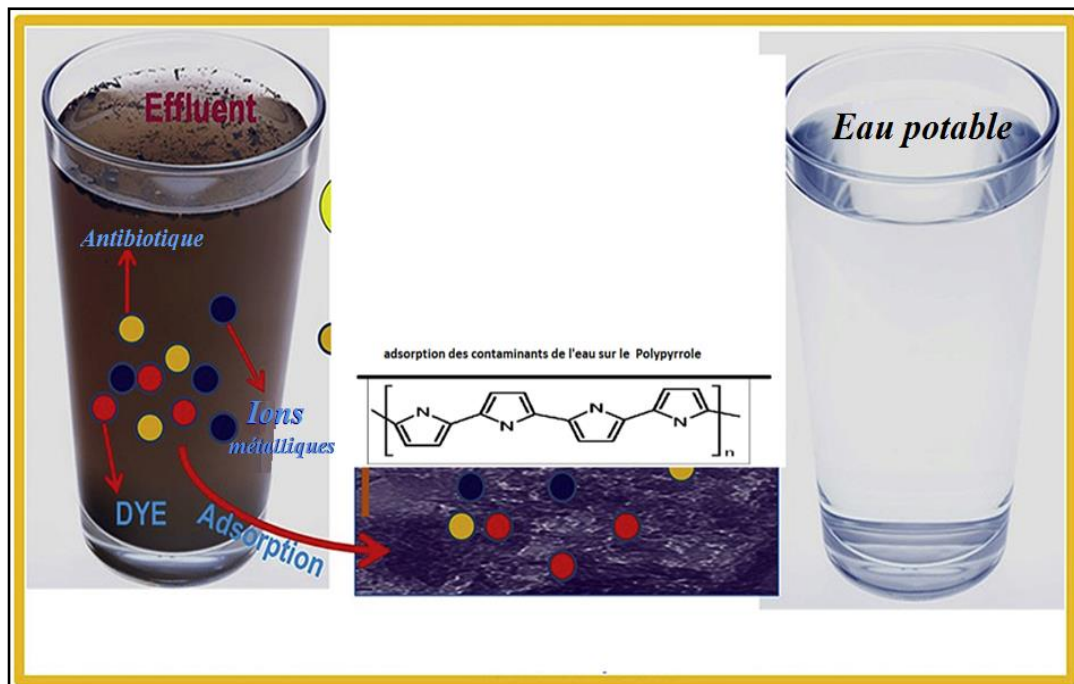


Figure 4 : décontamination de l'eau par adsorption des contaminants sur le PPy

L'objectif principal de ce travail est de mener une étude computationnelle du mécanisme d'adsorption du polluant émergent de l'eau le **métronidazole** sur le polymère polypyrrole (**PPy, n=3**) en phases gazeuse et dans l'eau en se basant sur les résultats expérimentaux ⁵ **figure 5**

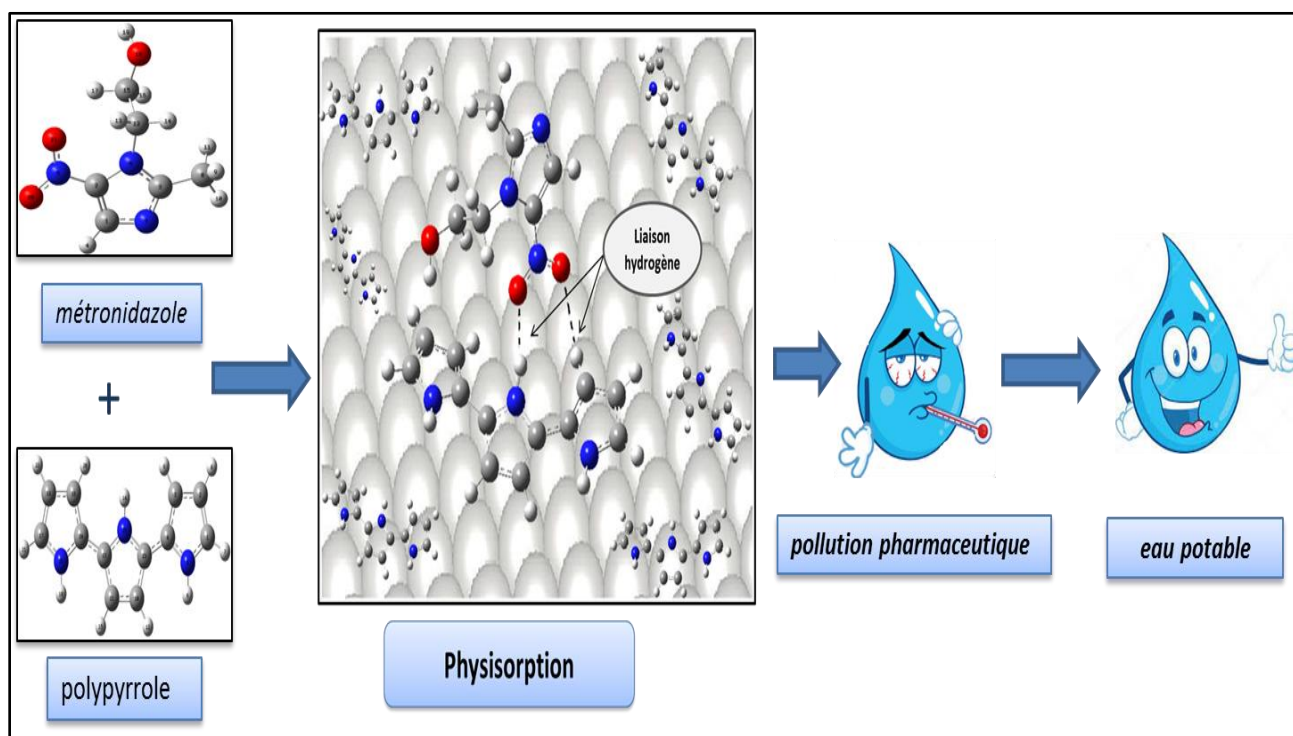


Figure 5 : Adsorption de métronidazole sur la surface de polypyrrol

II. Outils théoriques :

Les calculs DFT ont été effectués pour examiner le mécanisme d'adsorption du métronidazole sur le PPy. L'optimisation des structures moléculaires du métronidazole, du PPy et leur complexe a été réalisée. Les énergies, les propriétés structurales et électroniques des molécules étudiées à l'équilibre ont été examinés par la méthode DFT. Tous les calculs de chimie quantique ont été effectués en utilisant l'hybride fonctionnel B3LYP avec un ensemble de base 6-31G(d) implémenté dans la suite de programmes Gaussian 09 ⁶⁻⁹. Le logiciel GaussView 05 a été utilisé comme interface pour préparer les fichiers d'entrée et visualiser les résultats des calculs. L'optimisation des structures moléculaires est confirmée par l'absence de

fréquences imaginaires ¹⁰⁻¹³. Les effets du solvant (eau), sont tenir en compte à l'aide modèle de continuum polarisable de type conducteur (CPCM) comme modèle de solvation ^{14,15}.

Le calcul de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant s'effectue par l'équation suivante :

$$\Delta E_{int} = E(PPy) + E(\text{metronidazole}) - E(PPy/\text{metronidazole})$$

Où $E(PPy/\text{metronidazole})$ est l'énergie du complexe formé entre le PPy et le métronidazole. $E(PPy)$ et $E(\text{metronidazole})$ sont les énergies du PPy et du métronidazole, respectivement. Le transfert de charge (Δq) entre le métronidazole et PPy au cours du processus d'adsorption en solution aqueuse est calculé à partir de la redistribution des charges sur le PPy avant et après adsorption. Le Δq s'exprime par l'équation suivante :

$$\Delta q = qPPy(\text{avant adsorption}) - qPPy(\text{après adsorption})$$

$qPPy(\text{avant adsorption})$ et $qPPy(\text{après adsorption})$ sont les charges nettes totales du PPy avant et après adsorption du métronidazole. La charge nette totale du PPy était calculé à partir de la somme des charges atomiques nettes en utilisant l'analyse de population électrostatique de Merts et Kolman MK de tous les atomes constituant le PPy¹⁶.

Afin de mettre en évidence le caractère électrophile/nucléophile de l'adsorbat (métronidazole) et de l'adsorbant (PPy), nous avons calculé: Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de chaque système, les potentiels chimiques électroniques μ [12]¹⁷, $\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$, la dureté chimique η ¹⁸, $\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, les indices d'électrophilie globale ω ¹⁹, $\omega = \mu^2/2\eta$ les indices de nucléophilie globale N ²⁰, $N = E_{HOMO} - E_{HOMO}(TCE)$ avec $E_{HOMO}(TCE) = -9.3686\text{eV}$ calculée par DFT/B3LYP/6-31G(d) ²¹, le transfert maximal de charge ΔN_{max} ²¹, $\Delta N_{max} = -\mu/\eta$ (représente la proportion de charge maximale que peut acquérir un système de son environnement) et l'écart d'électrophilie globale $\Delta\omega$. $\Delta\omega = |\omega_{nucléophile} - \omega_{électrophile}|$.

La réactivité locale a été exprimée les électrophilies et les nucléophilies locales en utilisant les indices locaux de la DFT conceptuelle ²²:

$$\omega_k = \omega f^+ \text{ et } N_k = N f^-$$

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad \text{Pour une attaque nucléophile}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad \text{Pour une attaque électrophile}$$

$q_k(N)$: Population électronique de l'atome K dans la molécule neutre

$q_k(N + 1)$: Population électronique de l'atome K dans la molécule anionique

$q_k(N - 1)$: Population électronique de l'atome K dans la molécule cationique

III. Résultats et discussion:

Expérimentalement, le polypyrrole (PPy) a été utilisé comme matériau adsorbant pour une élimination efficace du métronidazole pharmaceutique à partir de solutions aqueuses. Les paramètres physicochimiques influençant le processus d'adsorption tels que la dose d'adsorbant, la température, le pH, la concentration et le temps de contact ont été systématiquement étudiés. L'efficacité d'adsorption optimale est atteinte à pH 6,17 après 120 min de temps de contact. Les paramètres thermodynamiques indiquent que **l'adsorption est de caractère physique qui s'effectue avec un processus irréversible et exothermique**⁵.

Afin d'expliquer le mécanisme d'adsorption du métronidazole sur le PPy et de mettre en évidence ces constatations expérimentales, nous allons mener une étude DFT détaillée selon le planning ci-dessous :

III.1. Etude DFT du caractère électrophile/nucléophile de l'adsorbat et de l'adsorbant :

III.1.1. utilisation des indices globaux de la DFT conceptuelle:

Afin de mettre en évidence le caractère électrophile/nucléophile des systèmes adsorbat (**métronidazole**) et adsorbant (**PPy**), nous avons calculé les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de chaque système, les potentiels chimiques électroniques μ , la dureté chimique, les indices d'électrophilie globale ω , les indices de nucléophilie globale N et le transfert maximal de charge ΔN_{max} . Les résultats trouvés sont résumés dans le **tableau 1**.

Tableau 1: *énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, potentiel chimique électronique μ , dureté chimique, indices d'électrophilie globale ω , indices de nucléophilie globale N et le transfert maximal de charge ΔN_{max} des systèmes adsorbat et adsorbant.*

Système adsorbat/adsorbant	E_{HOMO} (u.a)	E_{LUMO} (u.a)	μ (eV)	η (eV)	ω (eV) (en eau)	N (eV) (en eau)	ΔN_{max} (eV) (en eau)	$\Delta\omega$ (eV) (en eau)
Métronidazole	-0.25603	-0.08632	-4.66	4.62	2.35 (2.51)	2.48 (2.50)	1.01 (1.062)	1.75 (1.82)
PPY	-0.15826	-0.00615	-2.24	4.14	0.61 (0.69)	5.14 (4.97)	0.54 (0.576)	

Les résultats dressés dans le **tableau 1** montrent que :

- i- Le système adsorbat (**métronidazole**) présente une électrophilie plus importante ($\omega = 2.35$ eV) que celle du système adsorbant (**PPy**) ($\omega = 0.61$ eV), ce qui implique que le métronidazole est considéré comme électrophile et le PPy est considéré comme nucléophile ce qui est bien justifié par la grande valeur de nucléophilie de ce système ($N = 5.14$ eV) par rapport au **métronidazole**.
- ii- Le caractère polaire de cette interaction est bien justifié par le calcul de $\Delta\omega$, en effet la valeur de 1.75 eV montre bien la polarité importante de cette interaction ce qui est en faveur du phénomène d'adsorption.
- iii- Le caractère électrophile est également justifié par le calcul du transfert maximal de charge ΔN_{max} qui montre que le **métronidazole** peut acquérir une charge maximale ($\Delta N_{max} = 1.008$) de son environnement plus grande que celle de **PPy**.
- iv- Ces caractères électrophile/nucléophile sont bien améliorés en présence de l'eau. En effet pour le système adsorbat l'électrophilie a augmenté de 2.35 eV en phase gazeuse à 2.51 eV en présence de l'eau. La même tendance est remarquée pour le système adsorbant.

III.1.2. utilisation du potentiel électrostatique moléculaire MEP:

La répartition de la densité électronique sur les géométries optimisées des molécules d'adsorbat et d'adsorbant a été calculée pour identifier les zones nucléophiles et

électrophiliques afin de savoir la manière d'adsorption du métronidazole sur la surface du PPy.

La **figure 6** illustre le MEP (potentiel électrostatique moléculaire) du PPy et du métronidazole.

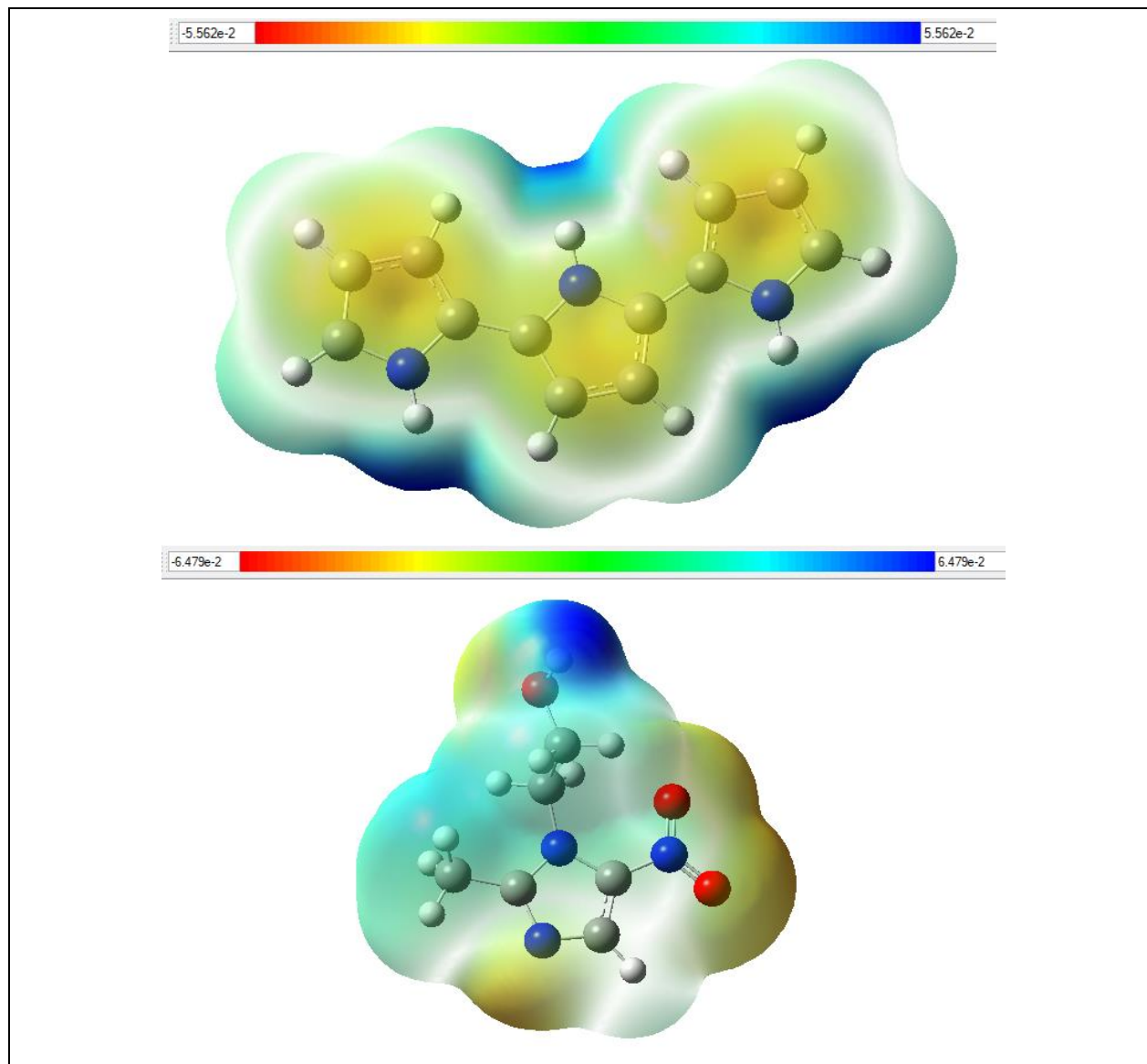


Figure 6 : Surfaces MEP correspondent à la répartition de la densité électronique sur les géométries moléculaires optimisées du PPy (tripyrrôle) et du métronidazole du zones plus électrophile (bleu) au zones plus nucléophiles (rouge)

Les résultats obtenus montrent que :

- i- Dans le sens global, la grande surface de la couleur bleu sur l'adsorbat (métronidazole) justifie bien le caractère électrophile de ce système, par contre dans le PPy le MEP montrent une surface rouge distribuée sur les trois cycles ce qui confirme le caractère nucléophile de ce dernier.

- ii- Dans le sens local, les groupements oxygénés du métronidazole présente une densité électronique négative et délocalisée sur ces groupements fonctionnels (couleur rouge), Cela indique que pour la molécule de métronidazole ces groupes peuvent être considérés comme des sites d'interactions nucléophiles (doublets non liants disponibles pour des interactions non covalentes).

- iii- En revanche, les hydrogènes portés par les azotes du PPy ainsi que celui de la fonction alcool du métronidazole conduisent à une forte densité électronique positive (couleur bleue). Ceci nous indique antérieurement que le mécanisme d'adsorption du métronidazole sur le PPy peut s'effectuer par des interactions non covalentes (par exemple des *liaisons hydrogènes*) entre ces hydrogènes mobiles et les oxygènes portants des doublets non liants. Ceci montre bien la *physisorption* (pas de liaison chimique covalente) du médicament métronidazole sur la surface de l'adsorbant PPy.

Conclusion :

Dans cette partie d'étude, nous avons bien montré le caractère électrophile du métronidazole et nucléophile du PPy par les indices de la DFT conceptuelle et le potentiel électrostatique moléculaire MEP, de plus les surfaces MEP montrent bien les zones électrophiles et nucléophiles responsable à l'interaction non covalente de la physisorption du métronidazole sur le PPy pour la décontamination de l'eau de ce médicament.

III.2. Etude DFT du mécanisme d'adsorption du métronidazole et le tripyrrole :

III.2.1. Calcul de quantité de transfert de charge Δq entre le métronidazole et le tripyrrole dans l'eau :

La distribution des charges nettes électrostatiques avant et après complexation donnée dans la **figure 7** a été obtenue après optimisation du complexe formé entre le PPy et le métronidazole.

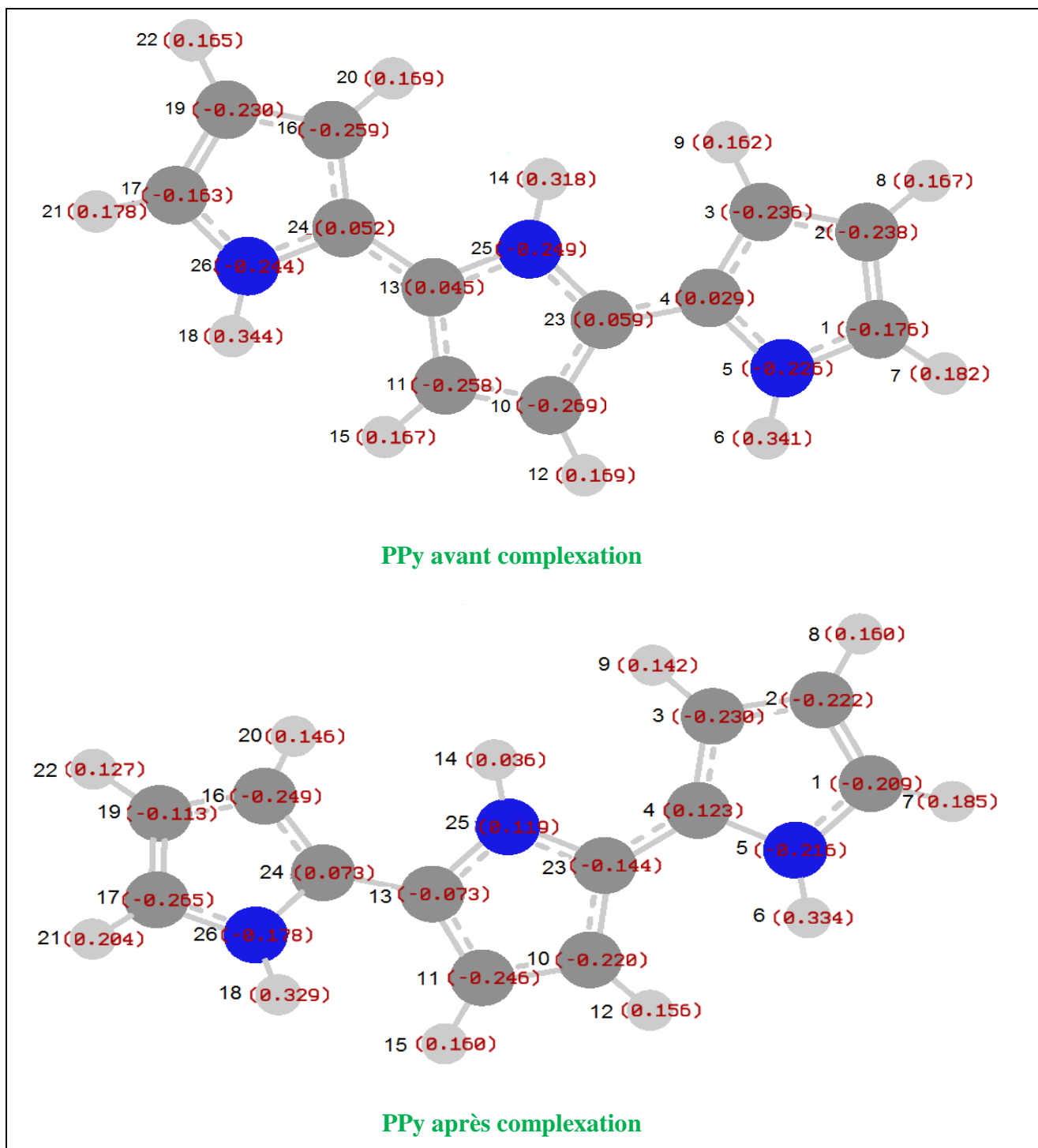


Figure 7 : Charges atomiques nettes du PPy avant et après adsorption du métronidazole dans l'eau

Le phénomène de transfert de charge entre les molécules à l'interface adsorbat/adsorbant est examiné par l'analyse des charges atomiques nettes électrostatiques MK du PPy avant et après complexations en calculant la quantité Δq selon la relation :

$$\Delta q = q_{PPy} (\text{avant adsorption}) - q_{PPy} (\text{après adsorption})$$

Tableau 2 : quantité de charge Δq transféré du PPy au métronidazole après complexation

	PPy (en eau)	Métronidazole (en eau)
Δq	+0.048 (+0.071)	-0.048 (-0.071)

La redistribution des charges nettes MK indiquent que :

- i- Le métronidazole gagne une charge de l'ordre de 0.071 e dans l'eau, ce gain est reçu du PPy pendant le processus d'adsorption. Ce résultat confirme le caractère électrophile de ce dernier et le caractère nucléophile du PPy
- ii- Cette faible valeur d'échange électronique entre l'adsorbat et l'adsorbant suggère que l'adsorption du métronidazole sur le PPy est de type **physisorption** ; ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux qui disent que le métronidazole s'adsorbent physiquement sur la surface du PPy selon une interaction de faible transfert électronique (par exemple des liaisons hydrogène (voir la section III.2.2.)
5,23

III.2.2. étude structurale et énergétique du mécanisme d'adsorption du métronidazole et le tripyrrole dans l'eau :

- Etude structurale :

La **figure 8** montre la géométrie moléculaire optimisée du complexe PPy/métronidazole.

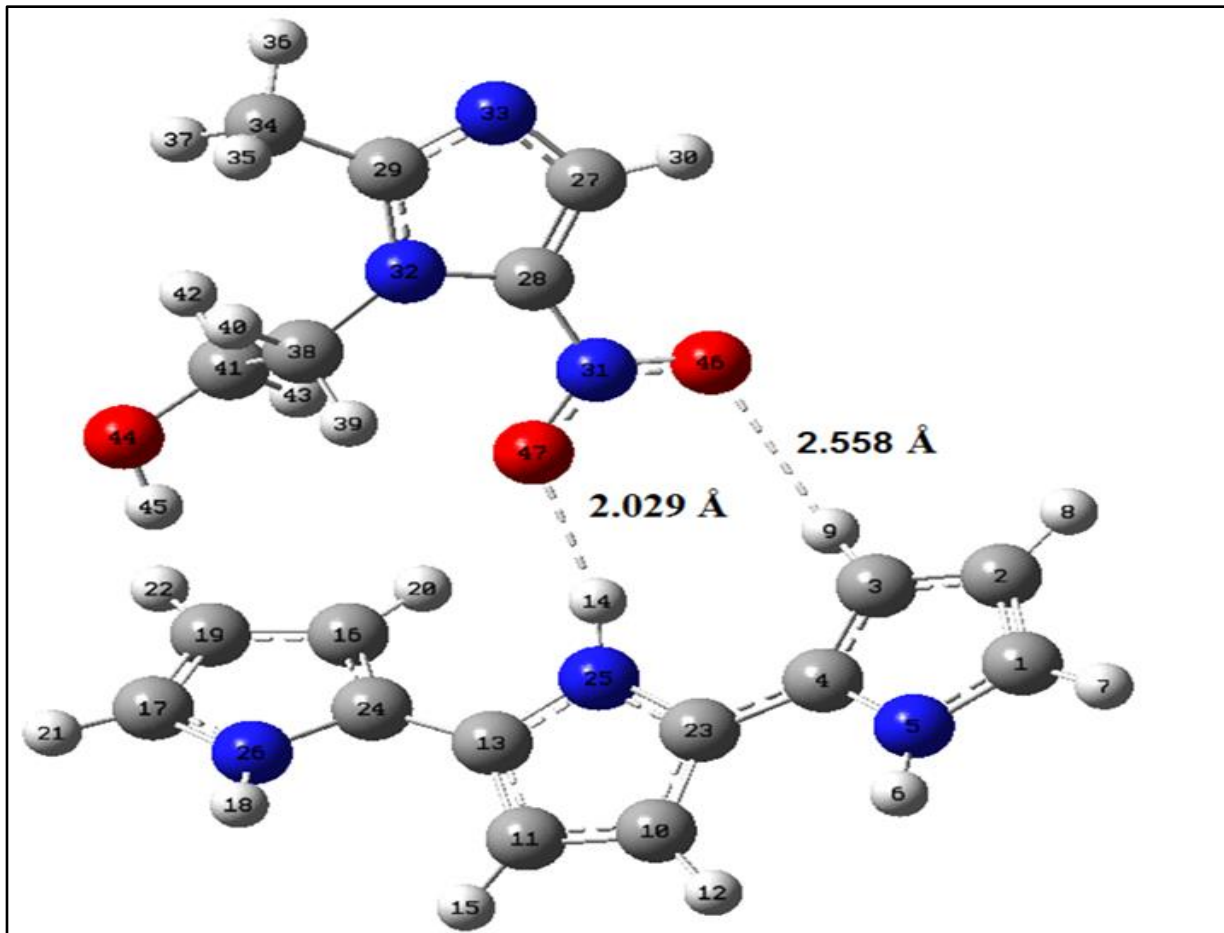


Figure 8 : Géométrie moléculaire optimisée du complexe formé entre le PPy et le métronidazole.

Les résultats obtenus indiquent que :

- i- Il existe de faibles distances entre les atomes d'oxygène O46 et O47 du métronidazole et les hydrogènes (H9 et H14) du PPy, et selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée, les liaisons hydrogène ont été définies comme les interactions électrostatiques donneur-accepteur entre un atome d'hydrogène mobile (attaché à un atome électronégatif) et un atome électronégatif ²⁴. Cette liaison de faible énergie présente une importance capitale dans la stabilité des systèmes.
- ii- Les longueurs des liaisons hydrogène sont typiquement comprises entre 1.4 et 3.3 Å. Ainsi, les interactions intermoléculaires entre le métronidazole et le PPy conduisent à la formation de liaisons hydrogène lors du processus d'adsorption. Ceci suggère que le mécanisme d'adsorption est essentiellement un processus physique, ce qui est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux présentés ci-dessus.

- **Etude énergétique :**

- Energie d'interaction (ΔE_{int}) :

Le calcul des énergies de formation ou d'interaction ($\Delta E_{int} = E(PPy) + E(\text{métronidazole}) - E(PPy/\text{métronidazole})$) entre le matériau adsorbant et la molécule adsorbé présente une importance capitale pour évaluer la stabilité du complexe obtenu ^{25,26}.

i- La valeur de l'énergie d'interaction lors de la formation du système complexe PPy/ métronidazole égal à 0.361 eV dans l'eau et 0.547 eV en phase gazeuse. Ce résultat confirme que les molécules de métronidazole présentent une bonne affinité sur le PPy dans l'eau donc le processus d'adsorption est favorable dans l'eau.

i- De plus, ces faibles valeurs de ΔE_{int} montrent que le métronidazole s'adsorbe physiquement sur la surface du PPy^{5,26}.

- Thermochimie de l'adsorption du métronidazole sur le PPy :

Les paramètres thermodynamiques (enthalpie ΔH et entropie ΔS) de l'interaction d'adsorption du métronidazole sur le PPy ont été déterminées théoriquement à 298.15 K et dans l'eau. Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de métronidazole sur le PPy

Système	ΔH (u.a) (en eau)	ΔS (cal/mol.K) (en eau)	$\Delta\Delta H$ (KJ/mol) (en eau)	$\Delta\Delta S$ (KJ/mol.k) (en eau)
<i>PPy</i>	-627.9104 (-627.9233)	101.75 (108.114)		
<i>métronidazole</i>	-623.6917 (-623.7053)	107.357 (110.161)	-0.041 (-0.032)	-0.115 (-0.201)
<i>PPy / métronidazole</i>	-1251.6177 (-1251.6407)	181.507 (170.231)		

Les résultats dressés dans ce tableau montrent que :

- i- La valeur négative de l'enthalpie ΔH montre que l'adsorption est exothermique ce qui est en faveur de notre phénomène de décontamination, en effet cette adsorption ne nécessite pas de l'énergie pour qu'elle se fait par contre elle est accompagnée de la chaleur.
- ii- De plus, les faibles valeurs de ΔH montrent que l'adsorption est un processus de physisorption ²⁷.
- iii- Le signe positif de la valeur d'entropie ΔS indique l'irréversibilité du phénomène à l'interface adsorbat-adsorbant pendant le processus d'adsorption.
- iv- Tous ces résultats concordent très bien avec les constatations expérimentales effectuées dans le contexte de cette application ²⁷⁻²⁹.

Conclusion

L'étude quanto-chimique du phénomène d'adsorption du métronidazole (contaminant de l'eau) sur la surface du polypyrrole PPy dans le cadre de la décontamination de l'eau en utilisant la méthode DFT a montré que :

- ✓ *Par l'utilisation des indices de la DFT conceptuelle et le potentiel électrostatique moléculaire MEP, nous avons déduit que le métronidazole présente un caractère électrophile et le PPy est un nucléophile.*
- ✓ *de plus les surfaces MEP montrent bien les zones électrophiles et nucléophiles responsable à l'interaction non covalente de la physisorption du métronidazole sur le PPy pour la décontamination de l'eau de ce médicament.*
- ✓ *Les procédures structurales et énergétiques montrent que le mécanisme d'adsorption du métronidazole sur le PPy était principalement régi par les interactions physiques (liaisons hydrogènes) à l'interface adsorbat/adsorbant ce qui confirme la physisorption du médicament sur la surface du polymère.*
- ✓ *Dans l'ensemble, le PPy peut être utilisé comme matériau adsorbant écologique et efficace pour l'élimination du métronidazole et éventuellement d'autres polluants pharmaceutiques des eaux usées hospitalières et municipales.*

Références de chapitre II :

- (1) Nazari, G.; Abolghasemi, H.; Esmaili, M. Batch Adsorption of Cephalexin Antibiotic from Aqueous Solution by Walnut Shell-Based Activated Carbon. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *58*, 357–365.
- (2) Daeseleire, E.; De Ruyck, H.; Van Renterghem, R. Rapid Confirmatory Assay for the Simultaneous Detection of Ronidazole, Metronidazole and Dimetridazole in Eggs Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Analyst* **2000**, *125* (9), 1533–1535.
- (3) Kümmerer, K.; Al-Ahmad, A.; Mersch-Sundermann, V. Biodegradability of Some Antibiotics, Elimination of the Genotoxicity and Affection of Wastewater Bacteria in a Simple Test. *Chemosphere* **2000**, *40* (7), 701–710.
- (4) Habineza, A.; Zhai, J.; Ntakirutimana, T.; Qiu, F. P.; Li, X.; Wang, Q. Heavy Metal Removal from Wastewaters by Agricultural Waste Low-Cost Adsorbents: Hindrances of Adsorption Technology to the Large Scale Industrial Application “ a Review. *DESALINATION WATER Treat.* **2017**, *78*, 192–214.
- (5) Aarab, N.; Laabd, M.; Eljazouli, H.; Lakhmiri, R.; Kabli, H.; Albourine, A. Experimental and DFT Studies of the Removal of Pharmaceutical Metronidazole from Water Using Polypyrrole. *Int. J. Ind. Chem.* **2019**, *10* (3), 269–279.
- (6) Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. Gaussian 09, Revision D. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. See Also URL [Httpwww Gaussian Com](http://www.gaussian.com) **2009**.
- (7) Xiao, R.; Gao, L.; Wei, Z.; Spinney, R.; Luo, S.; Wang, D.; Dionysiou, D. D.; Tang, C.; Yang, W. Mechanistic Insight into Degradation of Endocrine Disrupting Chemical by Hydroxyl Radical: An Experimental and Theoretical Approach. *Environ. Pollut.* **2017**, *231*, 1446–1452.
- (8) Ye, T.; Wei, Z.; Spinney, R.; Tang, C.-J.; Luo, S.; Xiao, R.; Dionysiou, D. D. Chemical Structure-Based Predictive Model for the Oxidation of Trace Organic Contaminants by Sulfate Radical. *Water Res.* **2017**, *116*, 106–115.
- (9) Yang, Z.; Su, R.; Luo, S.; Spinney, R.; Cai, M.; Xiao, R.; Wei, Z. Comparison of the Reactivity of Ibuprofen with Sulfate and Hydroxyl Radicals: An Experimental and Theoretical Study. *Sci. Total Environ.* **2017**, *590–591*, 751–760.

- (10) Luo, S.; Wei, Z.; Spinney, R.; Yang, Z.; Chai, L.; Xiao, R. A Novel Model to Predict Gas-Phase Hydroxyl Radical Oxidation Kinetics of Polychlorinated Compounds. *Chemosphere***2017**, *172*, 333–340.
- (11) Luo, S.; Wei, Z.; Spinney, R.; Villamena, F. A.; Dionysiou, D. D.; Chen, D.; Tang, C.-J.; Chai, L.; Xiao, R. Quantitative Structure-Activity Relationships for Reactivities of Sulfate and Hydroxyl Radicals with Aromatic Contaminants through Single-Electron Transfer Pathway. *J. Hazard. Mater.***2018**, *344*, 1165–1173.
- (12) Luo, S.; Wei, Z.; Dionysiou, D. D.; Spinney, R.; Hu, W.-P.; Chai, L.; Yang, Z.; Ye, T.; Xiao, R. Mechanistic Insight into Reactivity of Sulfate Radical with Aromatic Contaminants through Single-Electron Transfer Pathway. *Chem. Eng. J.***2017**, *327*, 1056–1065.
- (13) Luo, S.; Gao, L.; Wei, Z.; Spinney, R.; Dionysiou, D. D.; Hu, W.-P.; Chai, L.; Xiao, R. Kinetic and Mechanistic Aspects of Hydroxyl Radical-mediated Degradation of Naproxen and Reaction Intermediates. *Water Res.***2018**, *137*, 233–241.
- (14) Cossi, M.; Barone, V. Time-Dependent Density Functional Theory for Molecules in Liquid Solutions. *J. Chem. Phys.***2001**, *115* (10), 4708–4717.
- (15) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. Energies, Structures, and Electronic Properties of Molecules in Solution with the C-PCM Solvation Model. *J. Comput. Chem.***2003**, *24* (6), 669–681.
- (16) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. Determining Atom-centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis. *J. Comput. Chem.***1990**, *11* (3), 361–373.
- (17) Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.***1983**, *105* (26), 7512–7516.
- (18) Maynard, A.; Huang, M.; Rice, W.; Covell, D. Reactivity of the HIV-1 Nucleocapsid Protein P7 Zinc Finger Domains from the Perspective of Density-Functional Theory. *Proc. Natl. Acad. Sci.***1998**, *95* (20), 11578–11583.
- (19) Domingo, L. R.; Chamorro, E.; Pérez, P. Understanding the Reactivity of Captodative Ethylenes in Polar Cycloaddition Reactions. A Theoretical Study. *J. Org. Chem.***2008**, *73* (12), 4615–4624.
- (20) Domingo, L. R.; Pérez, P. The Nucleophilicity N Index in Organic Chemistry. *Org. Biomol. Chem.***2011**, *9* (20), 7168–7175.
- (21) Parr, R. G.; Szentpály, L. v; Liu, S. Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.***1999**, *121* (9), 1922–1924.

- (22) Yang, W.; Parr, R. G. Hardness, Softness, and the Fukui Function in the Electronic Theory of Metals and Catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1985**, 82 (20), 6723–6726.
- (23) Monti, O. L. Understanding Interfacial Electronic Structure and Charge Transfer: An Electrostatic Perspective. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3 (17), 2342–2351.
- (24) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology*; Blackwell Science Oxford, 1997; Vol. 1669.
- (25) Benitex, Y.; Baranger, A. M. Control of the Stability of a Protein– RNA Complex by the Position of Fluorine in a Base Analogue. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (11), 3687–3689.
- (26) Saleh, T. A.; Gupta, V. K.; Al-Saadi, A. A. Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solution Using Porous Carbon Derived from Rubber Tires: Experimental and Computational Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 396, 264–269.
- (27) Seki, Y.; Yurdakoç, K. Adsorption of Promethazine Hydrochloride with KSF Montmorillonite. *Adsorption* **2006**, 12 (1), 89–100.
- (28) Nandi, B. K.; Goswami, A.; Purkait, M. K. Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Appl. Clay Sci.* **2009**, 42 (3), 583–590.
- (29) Eren, E.; Afsin, B.; Onal, Y. Removal of Lead Ions by Acid Activated and Manganese Oxide-Coated Bentonite. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 161 (2), 677–685.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale :

Le mécanisme d'adsorption du métronidazole sur les sites de surface polypyrrole PPy a été caractérisé par des calculs quato-chimique à l'aide de la méthode DFT. Les résultats théoriques ont indiqué que :

- ✓ *Par l'utilisation des indices de la DFT conceptuelle et le potentiel électrostatique moléculaire MEP, nous avons déduit que le métronidazole présente un caractère électrophile et le PPy est un nucléophile.*
- ✓ *de plus les surfaces MEP montrent bien les zones électrophiles et nucléophiles responsables à l'interaction non covalente dans la physisorption du métronidazole sur le PPy pour la décontamination de l'eau de ce médicament.*
- ✓ *Les procédures structurales et énergétiques montrent que le mécanisme d'adsorption du métronidazole sur le PPy était principalement régi par les interactions physiques (liaisons hydrogènes) à l'interface adsorbat/adsorbant, ces résultats indiquaient clairement que le processus de la physisorption, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.*
- ✓ *Les calculs thermochimiques de l'enthalpie et de l'entropie montrent que l'adsorption est irréversible et exothermique. Ainsi, les faibles valeurs de ΔH° montrent que l'adsorption est un processus de physisorption.*
- ✓ *En résumé, le PPy peut être utilisé comme matériau adsorbant écologique et efficace pour l'élimination du métronidazole et éventuellement d'autres polluants pharmaceutiques des eaux usées hospitalières et municipales.*

ملخص :

تميزت آلية إمتزاز الميترونيدازول في المواقع الموجودة على سطح البولبي-بيرول (PPy) بحسابات الكمية-الكيميائية باستخدام طريقة DFT. تم إستنتاج الطابع المحب للكهرباء للميترونيدازول و النيوكليوفيل للبولبي-بيرول والمناطق المحبة للكهرباء و النيوكليوفيل المسؤولة عن التفاعل الغير تساهمي في الإمتزاز الفيزيائي للميترونيدازول على البولبي-بيرول (PPy) في إطار إزالة تلوث المياه من هذا الدواء باستخدام المؤشرات العامة ل DFT المفاهيمية و الجهد الإلكتروني MEP..كانت آلية الإمتزاز للميترونيدازول على البولبي-بيرول (PPy) تحكمها بشكل أساسي التفاعلات الفيزيائية (الروابط الهيدروجينية) كواجهة إمتزاز/إمتزاز , وهذه النتائج الطاقوية و البنيوية تشير بوضوح الى أن عملية الإمتزاز فيزيائية...تتفق هذه الإجراءات الهيكلية و الحيوية بشكل جيد مع النتائج التجريبية , أظهرت الحسابات الكيميائية الحرارية للأنتالبي و الأنتروبي انها ظاهرة لا رجعة فيها و طاردة للحرارة من الإمتزاز الفيزيائي.

-بإختصار, يمكن إستخدام البولبي-بيرول (PPy) كمواد إمتزازية صديقة للبيئة و فعالة للإزالة الميترونيدازول و الملوثات الصيدلانية الأخرى المحتملة من مياه الصرف الصحي في المستشفيات و البلديات.

Résumé :

Le mécanisme d'adsorption du métronidazole sur les sites de la surface du polypyrrole (PPY) a été caractérisé par des calculs quanto-chimiques à l'aide de la méthode DFT. Un caractère électrophile du métronidazole et nucléophile du PPy ainsi que les zones électrophile et nucléophines responsables à l'interaction non covalente dans la physisorption du métronidazole sur le PPy procédés dans le cadre de la décontamination de l'eau de ce médicament ont été déduit par des calculs des indices globaux de la DFT conceptuelle le et le potentiel électrostatique moléculaire MEP. Le mécanisme d'adsorption du métronidazole sur le PPy était principalement régi par les interactions physiques (liaisons hydrogènes) à l'interface adsorbant/adsorbant, ces résultats énergétiques et structuraux indiquaient clairement que le processus est une physisorption. Ces procédures structurales et énergétiques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Un phénomène irréversible et exothermique d'une adsorption physique a été montré par des calculs thermo-chimique d'enthalpie et d'entropie. En résumé, le PPy peut être utilisé comme matériau adsorbant écologique et efficace pour l'élimination du métronidazole et éventuellement d'autres polluants pharmaceutiques des eaux usées hospitalières et municipales

Abstract :

The adsorption mechanism of metronidazole on polypyrrole (PPY) surface sites was characterized by quanto-chemical calculations using the DFT method. An electrophilic character of metronidazole and nucleophilic of PPy as well as the electrophilic and nucleophilic zones responsible for the non-covalent interaction in the physisorption of metronidazole on PPy processes within the framework of the decontamination of the water of this drug have been deduced by calculations of the global indices of the conceptual DFT and the MEP molecular electrostatic potential. The adsorption mechanism of metronidazole on PPy was mainly governed by the physical interactions (hydrogen bonds) at the adsorbate/adsorbent interface, these energetic and structural results clearly indicating that the process is a physisorption. These structural and energetic procedures are in good agreement with the experimental results. An irreversible and exothermic phenomenon of physical adsorption has been shown by thermochemical enthalpy and entropy calculations. In summary, PPy can be used as an environmentally friendly and effective adsorbent material for the removal of metronidazole and possibly other pharmaceutical pollutants from hospital and municipal wastewater.