



ESSAIS D'ADSORPTION DE LA TYROSINE SUR CHARBON ACTIF EN GRAINS ET EN POUDRE

BOUCHEMAL F., ACHOUR S.

Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface – LARHYSS
Département d'hydraulique, Université de Biskra
BP 145, RP, 07000, Biskra, Algérie
Bouchemal_hydro@yahoo.fr

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier les possibilités de rétention de la tyrosine par le charbon actif. Au cours de l'étude expérimentale, les essais en réacteur statique ont permis de suivre les cinétiques d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre en eau distillée. L'influence de paramètres réactionnels tels que la masse d'adsorbant, le pH ou la concentration initiale de la tyrosine a été également observée.

Pour une masse constante du charbon actif, les cinétiques ont abouti à de bons rendements d'élimination de la tyrosine. Le charbon actif en grains ainsi que le charbon actif en poudre aboutissent à des rendements importants, surtout lorsque le milieu est tamponné. Une élimination optimale est observée pour des pH acides ne dépassant pas 6. Selon la gamme considérée, un accroissement des rendements est aussi noté lorsque les masses d'adsorbants augmentent.

Mots clés : Charbon actif, adsorption, tyrosine, cinétique, pH

INTRODUCTION

La coloration intense et la formation de composés organohalogénés, potentiellement toxiques, sont des problèmes qui dégradent la qualité des eaux potables. L'origine de ces problèmes est essentiellement liée à la présence de la matière organique, laquelle provient de sources diverses dans les eaux de surface pour y constituer un milieu très hétérogène (*Le Curieux et al.*, 1996; *Achour et Moussaoui*, 1993). Parmi les composés organiques d'origine

naturelle, les acides aminés libres et combinés constituent une source de substrat carboné pour les biomasses libres et fixées présentes dans les réseaux de distribution (Hureiki et al., 1996).

En particulier, la tyrosine est un acide aminé aromatique, polaire. Elle participe à la synthèse des catécholamines. Elle peut être synthétisée dans le corps à partir de la phénylalanine (Biochimie, 2007). Plusieurs procédés de traitement ont eu pour but l'élimination de la matière organique dont l'adsorption. C'est un traitement particulièrement efficace pour enlever la matière organique naturelle dissoute. L'utilisation de l'adsorption sur charbon actif pour l'élimination de micropolluants dans l'eau destinée à la consommation est de plus en plus fréquente, et la littérature est abondante sur la mise en œuvre, les paramètres de fonctionnement ou les mécanismes d'interactions soluté-matériau dans le cas d'une alimentation parfaitement connue.

L'objectif de notre étude est donc de tester l'efficacité de la rétention de la tyrosine sur le charbon actif en grains et en poudre. Nous tenterons, en comparant leurs différentes efficacités, de mettre en évidence l'intérêt que présente chacun de ces deux adsorbants. La première étape de nos essais expérimentaux a eu pour but de suivre les cinétiques d'adsorption de la tyrosine en eau distillée. La seconde étape des essais a porté sur l'effet des paramètres réactionnels tels que le pH du milieu de dilution, la masse du charbon, ainsi que l'influence de la concentration initiale en tyrosine sur les rendements de son élimination.

MATERIELS ET METHODES

Préparation des solutions

La solution mère de la tyrosine est préparée à partir de 100 mg, que l'on dissout dans un litre d'eau distillée. Avant chaque série d'essais, on détermine la courbe d'étalonnage : $absorbance (A) = f(concentration\ en\ tyrosine)$ à partir des dilutions successives de la solution mère. L'eau distillée a une conductivité de 2 à 5 $\mu S/cm$ et un pH compris entre 4,66 et 6,36. La figure 1 illustre la structure chimique de la tyrosine ainsi que ses principales propriétés.

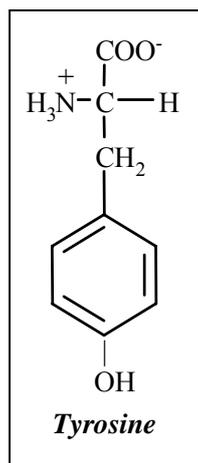


Figure 1 : Structure chimique de la tyrosine (*Biochimie*, 2007).
 $pK_a = 2,2$; $pK_b = 9,1$; $pK_r = 10,1$; $pH_i = 5,65$; $M = 181$ g/mole

Dosage de la tyrosine

Les concentrations résiduelles en tyrosine sont déterminées à partir de l'absorbance en U.V, à une longueur d'onde $\lambda = 270\text{nm}$, sur un spectrophotomètre de type (JENWAY 6405 UV/VIS). L'étalonnage est répété avant chaque série d'essais.

Caractéristiques des charbons actifs

a) *Charbon actif en grains* DARCO, produit Aldrich

- Granulométrie : 12-20 mesh (0,3 à 0,5 mm)
- pH : acide
- Surface spécifique : 550 m²/g

b) *Charbon actif en poudre*

- Granulométrie de 20 μm ; Mésoporeux
- Surface spécifique : 658 m²/g

Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires.

Les cinétiques d'élimination de la tyrosine sur le charbon actif sont réalisées sur des solutions de 20mg/l en tyrosine en eau distillée et auxquelles nous rajoutons 1g de charbon actif.

Les solutions sont agitées pendant 6 heures sur des agitateurs électromagnétiques, puis filtrées. L'influence de paramètres réactionnels tels que la masse de l'adsorbant, le pH du milieu de dilution ou la concentration initiale en tyrosine est également observée.

Les doses optimales d'adsorbant correspondent alors au rendement d'élimination le plus élevé avec le rendement défini par :

$$R(\%) = 100 \times (C_0 - C) / C_0$$

où :

C_0 : Concentration initiale de la tyrosine (mg/l).

C : Concentration résiduelle de la tyrosine en solution (mg/l).

RESULTATS ET DISCUSSION

Cinétiques des essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif

L'évolution des rendements d'élimination de la tyrosine en fonction du temps de contact est suivie pour une concentration initiale de tyrosine de 20 mg/l, une masse de charbon actif en grains ou en poudre de 1g, en milieu non tamponné puis tamponné à pH = 7,14 (tampon phosphates).

Les résultats obtenus (figures 2 à 4) montrent que les rendements d'élimination de la tyrosine augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 66 à 92 % selon que le milieu soit tamponné ou non (tableau 1).

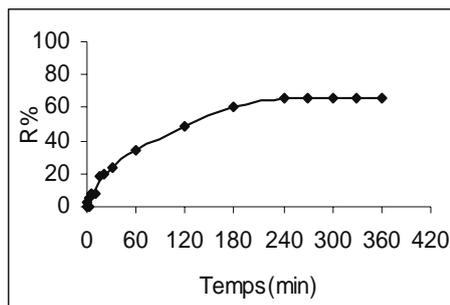


Figure 2 : Cinétiques d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en grains (milieu non tamponné)

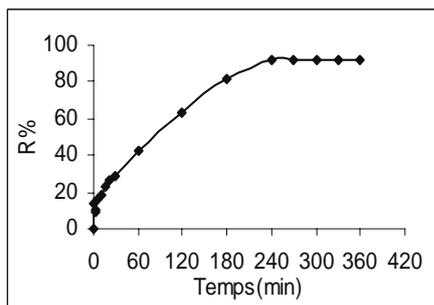


Figure 3 : Cinétiques d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en grains (milieu tamponné)

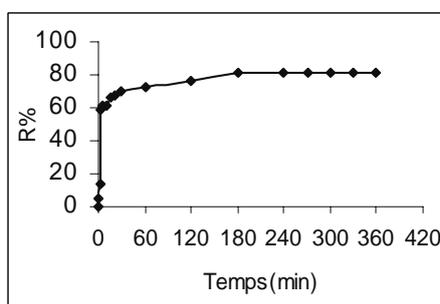


Figure 4 : Cinétiques d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre (milieu non tamponné)

Tableau 1 : Rendements maxima d'élimination de la tyrosine et temps d'équilibre
 $C_0 = 20 \text{ mg/l}$, masse du charbon = 1g

Adsorbant	Rendements max (%)	Temps d'équilibre (heures)
Charbon actif en grains		
Milieu non tamponné	66,27	Quatre
Milieu tamponné	91,86	Quatre
Charbon actif en poudre		
Milieu non tamponné	80,88	Trois

Au vu de ces résultats, nous pouvons également constater que les cinétiques présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

Au cours de la première étape, il y a une augmentation rapide jusqu'à environ 1 à 2 heures pour le charbon actif en grain, seulement après 3 minutes en utilisant le charbon actif en poudre. La forte adsorption de la tyrosine sur le charbon actif en poudre est due probablement à la dimension des pores du fait que le charbon actif en poudre est mésoporeux (Kifuani Kia Mayeko et al., 2004). Ceci rejoint les travaux de Le Cloirec (1985) qui montrent que les composés aromatiques s'adsorbent bien sur charbon actif.

Effet du pH sur charbon actif en eau distillée

Concernant les conditions opératoires adoptées, nous avons utilisé des solutions de 20 mg/l en tyrosine et 1g de charbon actif. Nous avons ensuite ajusté les pH dans la gamme de pH = 2 à pH = 9 à l'aide de l'acide HCl ou de la base NaOH. Ces solutions ont été ensuite agitées pendant 4 heures, puis filtrées.

Les figures 5 et 6 montrent l'influence du pH sur l'adsorption de la tyrosine sur charbon actif. Il apparaît que l'élimination par adsorption est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat. De plus, la solubilité de la tyrosine est influencée par le pH.

L'influence du pH est liée à la libération de protons H^+ par le matériau et le milieu, créant ainsi de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution.

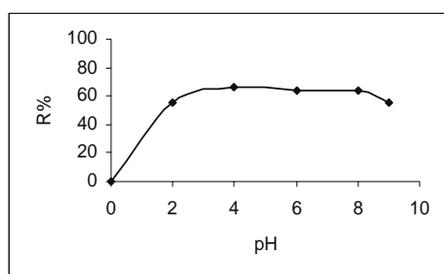


Figure 5 : Effet du pH sur le rendement en utilisant le charbon actif en grains

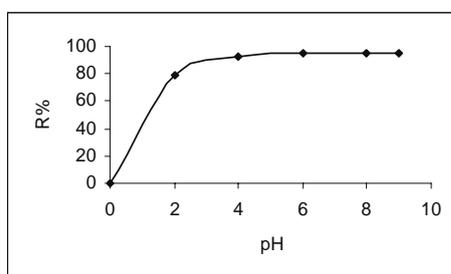


Figure 6 : Effet du pH sur le rendement en utilisant le charbon actif en poudre

Le rendement d'élimination de la tyrosine sur le charbon actif en poudre augmente au fur et à mesure que le pH augmente jusqu'à pH = 6 pour lequel le

rendement est maximal (95,34 %). Par contre, à pH = 4, le charbon actif en grains donne un rendement de 66,27 %. Boufatit et Ait- Amar (2006) ont montré que le pH pouvait affecter le degré d'ionisation d'une molécule telle que la N, N-diméthylaniline et que cela pouvait augmenter ou diminuer les forces d'interactions adsorbant-adsorbé.

L'échange de ligand est fortement influencé par le pH de la solution. Ainsi, l'adsorption de substances humiques sur les surfaces d'oxydes métalliques augmente lorsque le pH diminue, passant par un maximum à pH égal 4,3 à 4,7 (pka des fonctions carboxyliques des SH) (Davis et Glour, 1981; Perdue, 1985; Murphy et al., 1990).

Effet de la masse du charbon actif sur les rendements d'élimination de la tyrosine en eau distillée

Les essais ont été réalisés sur des solutions de tyrosine de 20 mg/l, la masse du charbon actif en grains ou en poudre varie de 50 mg à 2000 mg. Les résultats obtenus à l'équilibre apparaissent sur les figures 7 et 8.

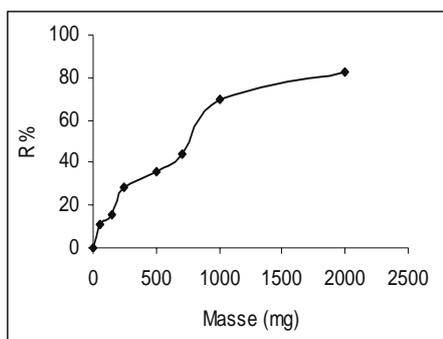


Figure 7 : Effet de la masse de charbon actif en grains sur l'adsorption de la Tyrosine

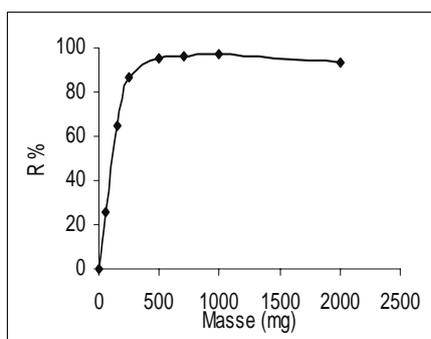


Figure 8 : Effet de la masse de charbon actif en poudre sur l'adsorption de la Tyrosine

Nous observons ainsi une augmentation de l'efficacité lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente. Pour une masse de 2000 mg du charbon actif en grains, le rendement maximal atteint 82,22%, et un rendement maximal de 96,87% pour une masse de 1000 mg du charbon actif en poudre.

Cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse.

Influence de la concentration initiale en tyrosine sur les rendements d'élimination de la tyrosine en eau distillée

En fixant la masse du charbon actif introduit à 1g, nous avons fait varier la concentration de la tyrosine dans la gamme de 2 à 50 mg/l. A l'équilibre, les pourcentages d'élimination obtenus apparaissent sur le tableau 2.

Tableau 2 : Evolution des rendements d'élimination pour des concentrations variables en tyrosine

Concentration de tyrosine (mg/l)	2	5	8	10	20	30	50
R% (CAG)	30,23	67,44	100	100	66,27	51,93	39,06
R% (CAP)	18,60	34,88	59,30	67,44	55,81	62,01	58,13

Il ressort de ces résultats que la tyrosine est plus fortement adsorbée à des concentrations moyennes, et l'on obtient un maximum de rétention (100%) pour une teneur initiale de 8 à 10 mg/l du charbon actif en grains.

Par ailleurs, on obtient un maximum de rétention (67,44%) pour une teneur initiale de 10 mg/l en utilisant le charbon actif en poudre.

CONCLUSION

Les essais réalisés au cours de cette étude ont eu pour objectif l'application du procédé d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif. Nous avons déterminé les cinétiques d'adsorption et observé l'effet du pH du milieu, de la masse de l'adsorbant ainsi que l'influence de la concentration initiale en tyrosine sur les rendements d'élimination de la tyrosine. Les cinétiques d'adsorption se sont déroulées en deux étapes. La première étape est rapide et correspond au transfert de la masse externe, tandis que la deuxième étape est lente et correspond à la phase de diffusion de la tyrosine dans la porosité du charbon.

Les résultats observés nous ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination de la tyrosine sont importants, surtout lorsque il s'agit d'un milieu tamponné à pH voisin de la neutralité. Compte tenu de la variabilité du pH, l'élimination de la tyrosine sur charbon actif est maximale à des pH inférieurs ou égaux à 6. Les rendements s'améliorent lorsque la masse du charbon augmente. La variation de la concentration initiale en tyrosine influe sur les rendements qui sont excellents à des concentrations moyennes de 8 à 10 mg/l.

Les rendements obtenus en utilisant le charbon actif en poudre sont nettement supérieurs à ceux obtenus en présence du charbon actif en grains. Ceci a pour

avantage de pouvoir utiliser ce type de charbon comme adjuvant au cours de la floculation. Cela évitera ainsi de prévoir un ouvrage supplémentaire sous forme de lit filtrant de charbon actif en grains.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR, S., MOUSSAOUI, K. (1993). Effet de la chloration sur quelques types d'eaux en Algérie, *Tribune de l'Eau*, 564, 31-34.
- BIOCHIMIE. (2007)..Cours de Biochimie, polycopié, chapitre 11, Université de Jussieu, Paris.
- BOUFATIT, M., AIT-AMAR, H. (2006), Removal of N,N-dimethylaniline from a dilute aqueous solution by Na⁺/K⁺ saturated montmorillonite, *Desalination*, 206, 300-310.
- DAVIS, J.A., GLOUR, R. (1981). Adsorption of dissolved organics lake water by aluminium oxide : Effect of molecular weight. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1223-1229.
- HUREŔKI, L., GAUTHIER, C., PREVOST, M. (1996). Etude de l'évolution des acides aminés totaux dans deux filières de traitement d'eau potable. *Rev. Sci. Eau*, 9, 3, 297-318.
- KIFUANI, K.M., MUKANA, W.M., NOKI, V., MUSIBONO, E., NZUZI, P., PUNGI, P., KUNYIMA, B. (2004). Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales, préparation et caractérisation du charbon actif, *Rev. Sci.* 20, 1/2, 215-224.
- LE CLOIREC, P. (1985). Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques, Thèse de docteur Es Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France.
- LE CURIEUX, F., MARZIN, D., BRICE, A., ERB, F. (1996). Utilisation de trois tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés, d'acides fulviques chlorés et d'échantillon d'eaux en cours de traitement de potabilisation, *Rev. Sci. Eau*, 9, 1, 75-95.
- MURPHY, E.M., ZACHARA, J.M., SMITH, S.C. (1990). Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1507-1516.
- PERDUE, E.M. (1985), Acidic functional groups of humic substances, p.439-526, In *humic substances in soil, sediment and water*. John Wiley & Sons, New York.