

# REACTIVITE DE LA TYROSINE AU COURS DE LA CHLORATION ET DE LA FLOCCULATION PAR LA COMBINAISON SULFATE /CHARBON ACTIF EN POUDRE

**S. OUNOKI, S. ACHOUR**

Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine-LARHYSS  
Faculté des sciences et de technologie  
Département de l'hydraulique- Université de Biskra, BP 145 RP, 07000, Algérie  
Ouan\_sam@yahoo.fr

## RESUME

Le but de notre travail est d'étudier dans un premier temps la réactivité de la tyrosine vis-à-vis du chlore en eau distillée en utilisant l'hypochlorite du sodium tout en examinant l'influence de la dose du chlore, la teneur initiale en tyrosine, la cinétique de la réaction ainsi que le pH. Dans un second temps, il s'agit d'étudier l'élimination de la tyrosine par combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif en poudre en eau distillée.

Les résultats obtenus ont montré que la tyrosine, qui est un acide aminé aromatique, présente une forte demande en chlore et que cette demande augmente avec l'accroissement de la teneur initiale en tyrosine testée. Il est apparu également que la consommation en chlore de la tyrosine est favorisée à pH alcalin. Le temps de contact semble avoir une influence sur la demande en chlore de la tyrosine. Par ailleurs, l'utilisation du charbon actif en poudre comme adjuvant avec le sulfate d'aluminium semble très efficace pour l'élimination de la tyrosine en eau distillée contrairement à l'emploi du coagulant seul.

**Mots clés :** Chlore, tyrosine, pH, cinétique, temps de contact.

## SUMMARY

The objective of this study is first to follow the chlorination of amino acids like tyrosin in synthetic solutions in distilled water and to examine the effect of many parameters like chlorine dose, tyrosin initial concentration, reaction kinetic and pH. At a second time, we are going to study the elimination of the tyrosin by means of a combination of aluminium sulphate/powdered activated carbon in distilled water.

The results show that tyrosine consumes a lot of chlorine, especially when pH is basic. Tyrosin initial concentration has an effect in the chlorination of tyrosine in distilled water. However, the use of powdered activated carbon as an additive with aluminium sulphate seems very effective to eliminate the tyrosin in distilled water, unlike the use of coagulant alone.

## 1 INTRODUCTION

L'eau est notre aliment le plus précieux. Malgré sa disponibilité sur le globe terrestre (mers, océans, lacs, nappes,...), l'eau de bonne qualité demeure une denrée de plus en plus rare. L'accroissement démographique et industriel a contribué à la dégradation de la qualité des eaux en augmentant les teneurs en polluants minéraux ou organiques.

Le traitement des eaux sert d'une part à produire une eau conforme aux normes de potabilité et d'éviter d'autre part tout risque sanitaire lié à une éventuelle toxicité de ces substances.

L'étape de la clarification et la désinfection représentent deux phases primordiales dans la chaîne de traitement des

eaux destinées à la consommation. La coagulation flocculation sert à éliminer la turbidité de l'eau et peut également être très efficace pour l'abattement d'autres polluants tels que les composés minéraux ou organiques.

L'efficacité de ce procédé dépend du pH, de la dose du coagulant ainsi que de la nature du composés organique à éliminer (Lefebvre, 1990 ; Guesbaya, 1998 ; Achour et Guesbaya, 2005).

Par contre, la désinfection vise à éliminer principalement les bactéries, les virus et les parasites. La désinfection par le chlore reste le procédé le plus utilisé vu son pouvoir biocide, son coût abordable ainsi que sa rémanence (Doré, 1989 ; Desjardins, 1997).

Cependant, l'inconvénient majeur du chlore réside dans sa forte réactivité vis-à-vis de certains composés organiques ;

ce qui induit d'une part la formation de composés organochlorés suspectés d'être mutagènes et d'augmenter d'autre part les potentiels de consommation en chlore (Croué, 1987 ; Doré, 1989 ; Horth, 1989 ; Peters et al, 1990).

Parmi ces composés, les acides aminés sont connus pour leur forte consommation du chlore en particulier les acides aminés aromatiques. Ils constituent également une source potentielle d'azote et de carbone dans le processus de la recroissance bactérienne dans les réseaux de distribution (De Laat et al, 1982 ; Alouini, 1987 ; Hureiki et al, 1994 ;

Hellal, 2008).

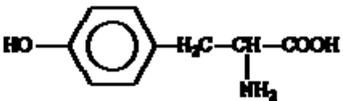
Le but de ce travail est d'étudier dans un premier temps la chloration d'un acide aminé aromatique qui est la tyrosine en eau distillée en utilisant l'hypochlorite de sodium. La réaction de la chloration de la tyrosine est suivie en variant différents paramètres réactionnels tels que la dose du chlore, le temps de contact, la cinétique ainsi que la teneur initiale en tyrosine. Dans un second temps, nous allons étudier l'élimination de la tyrosine par la combinaison du sulfate d'aluminium avec le charbon actif en poudre, toujours en eau distillée.

## 2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

### 2.1 Réactifs et solutions

Le composé organique testé est un acide aminé aromatique qui est la tyrosine dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques de la tyrosine (Veot, 2004).

Caractéristiques	Valeur
Structure de la tyrosine	
Symbole	Tyr
Masse molaire (g/mole)	181
pKa -COOH	2,2
pKa -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9,1
pK-OH	10,07
Point isoélectrique	5,6
Solubilité (g/100 g d'eau)	0,0453

Les solutions synthétiques de la tyrosine sont préparées par dissolution dans l'eau distillée, la solution mère est de 10<sup>-3</sup> mole/l.

\* La solution mère du sulfate d'aluminium (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 18H<sub>2</sub>O) est de 10g/l.

\* L'adjuvant utilisé est le charbon actif en poudre (CAP) mésoporeux dont la granulométrie est de 20µm et la surface spécifique est égale à 658 m<sup>2</sup>/g.

\* Les solutions du chlore utilisées sont des solutions diluées d'eau de javel dont on dose la teneur en chlore actif avant chaque série d'essais par la méthode iodométrique (Rodier, 1996) à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O)N/10.

### 2.2 Description des essais

La chloration de la tyrosine est réalisée par l'ajout de micro volumes d'eau de javel diluée à 1/10 à un taux de chloration molaire (r) défini comme étant le rapport entre la concentration du chlore introduit et la concentration de la tyrosine utilisée.

Le chlore consommé est déterminé par la différence de chlore introduit et le chlore résiduel mesuré par iodométrie.

Les conditions expérimentales de chloration de la tyrosine sont représentées dans le tableau 2 ci-dessous

Tableau 2: Conditions de chloration de la tyrosine en eau distillée

Concentration de la tyrosine (mole/l)	10 <sup>-5</sup> à 5 x 10 <sup>-4</sup>
Taux de chloration (r)	1 à 20
Temps de contact (heures)	0 à 24
pH	4,01 ; 7 ; 9,18

Les essais de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium sont réalisés suivant le protocole du Jar-test sur un flocculateur à 6 agitateurs avec une vitesse de rotation variant de 0 à 200 tr/min qui permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béciers de 500 ml. Les solutions enrichies en acide aminé et en coagulant sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr/min et durant 20 min à une agitation lente de 60 tr/min. Après une décantation de 30 min, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONIC INC de porosité 0,45 µm. Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre. Ces conditions expérimentales peuvent se justifier par les résultats d'études antérieures (Achour et Guesbaya, 2005 ; Rezeg, 2004).

Afin d'améliorer l'élimination de la tyrosine par coagulation floculation, le charbon actif en poudre (CAP) est ajouté en combinaison avec le sulfate d'aluminium pendant l'agitation lente après l'ajustement du pH durant l'agitation rapide.

Les conditions expérimentales des essais de la coagulation floculation ainsi que le procédé combiné sulfate d'aluminium/ charbon actif (CAP) sont récapitulées dans le tableau 3.

**Tableau 3: Conditions de la coagulation au sulfate d'aluminium et du procédé combiné**

Paramètres	Valeur
Concentration initiale de la tyrosine $C_0$ (mole/l)	$10^{-4}$
Dose de sulfate d'aluminium (mg/l)	5 à 600
Dose de charbon actif CAP (mg/l)	20 à 1000
pH	Ajusté à 7

Les teneurs résiduelles en tyrosine sont déterminées par la mesure de l'absorbance par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 275 nm. Une courbe d'étalonnage est établie avant chaque série d'essais.

Les rendements d'élimination de la tyrosine sont déterminés comme suit :

$$R\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Tel que :  $C_0$  : concentration initiale de la tyrosine.

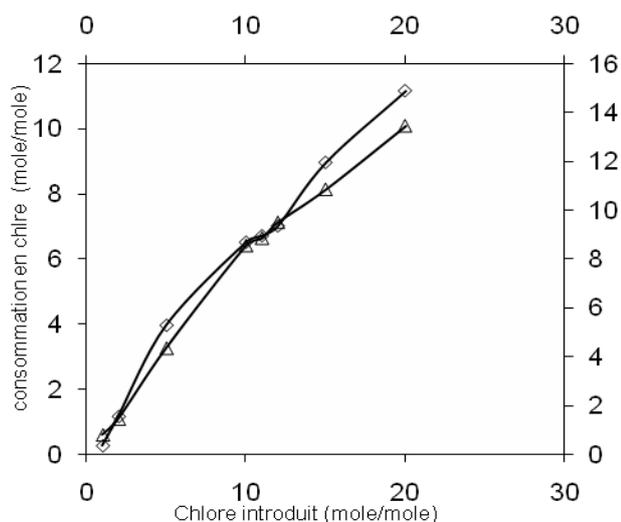
$C_f$  : concentration finale (après traitement) de la tyrosine.

### 3 RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Chloration de la tyrosine

##### 3.1.1 Influence du taux de chloration de la tyrosine

Afin d'examiner l'influence du taux de chloration sur la réactivité de la tyrosine dans des solutions synthétiques d'eau distillée de pH égal à 7, on a varié les rapports molaires du chlore introduit entre 1 et 20 pour deux temps de contact différents (une heure et 24 heures) pour une teneur en tyrosine constante égale à  $10^{-4}$  mole/l. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.



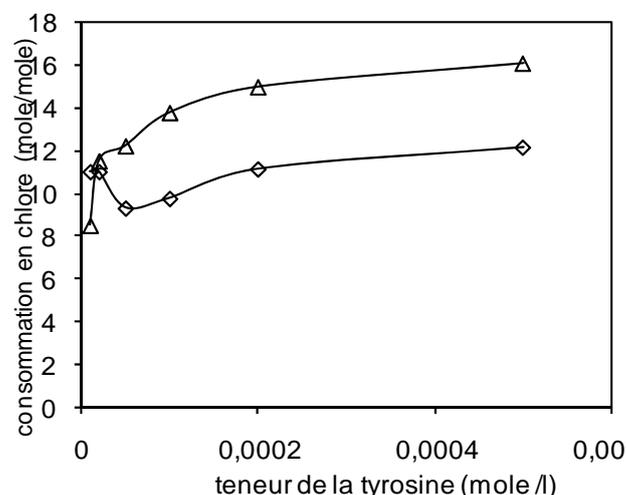
**Figure 1 : Evolution de la consommation en chlore de la tyrosine en fonction du taux du chlore en eau distillée, pH = 7, (◇) 1h de contact, (△) 24h de contact, [tyr] =  $10^{-4}$  mole/l.**

D'après la figure 1, on remarque que les consommations en chlore (C) de la tyrosine sont importantes et varient entre 1 et 11 moles du chlore introduit par mole de la tyrosine après une heure de contact et entre 1 et 14 pour un temps de contact égal à 24 h.

Les résultats obtenus mettent avant tout en évidence que la tyrosine présente une consommation en chlore appréciable comme la plupart des acides aminés (phénylalanine, alanine) (Doré, 1989 ; Hellal, 2008). Cependant, la structure à radical aromatique et la présence du groupement activant OH ont augmenté les demandes en chlore (Hureiki, 1994).

##### 3.1.2 Influence de la teneur initiale de la tyrosine sur les consommations en chlore

Dans le but d'étudier l'effet de la teneur initiale de la tyrosine sur la réactivité à l'égard du chlore, on a varié la teneur de la tyrosine de  $10^{-5}$  à  $5 \times 10^{-5}$  pour deux temps de contact 1 heure et 24 heures tout en gardant le même pH. Les résultats présentés sur la figure 2 montrent que les consommations en chlore de la tyrosine sont grandes quelque que soit sa teneur initiale, et qu'elles augmentent avec l'accroissement de la teneur initiale de la tyrosine. Cependant, le temps de contact s'avère avoir une grande influence sur ces demandes qui peuvent atteindre 16 moles/mole pour un temps de contact égal à 24 heures. Par contre, elles ne peuvent dépasser 12 moles du chlore introduit par mole de la tyrosine après une heure de contact.



**Figure 2 : Evolution des demandes en chlore en fonction de la teneur initiale de la tyrosine pH=7, (◇) 1h de contact, (▽) 24h de contact.**

##### 3.1.3 Cinétique de la chloration de la tyrosine

Le suivi de la variation de la demande en chlore de la tyrosine en fonction du pH et du temps de contact est réalisé en eau distillée pour un rapport molaire  $r = 20$  et une concentration de la tyrosine de  $10^{-4}$  mole/l pour trois pH différents (4,01 ; 7 et 9,18) pendant un temps de contact variant de 2 minute à 24 h. Les résultats présentés sur la

figure 3 montrent que les consommations en chlore de la tyrosine sont importantes quelque soit le pH du milieu. On remarque également que les demandes en chlore de la tyrosine après 24 heures sont plus importantes dans le milieu alcalin (pH= 9,18) qu'à pH = 7 ou pH= 4,01 (tableau 4) cela peut s'expliquer par la forme du chlore en présence (HClO ou ClO<sup>-</sup>) (Le Cloirec, 1984 ; Hureiki et al, 1994; Achour et Guergazi, 2002).

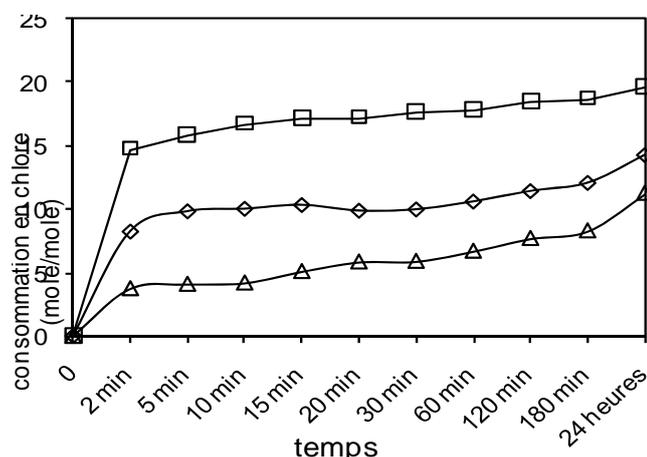


Figure 3 : Evolution de la consommation en chlore de la tyrosine en eau distillée en fonction du pH et du temps de contact,  $r = 20$ ,  $[tyr] = 10^{-4}$  mole/l ( $\Delta$ ) pH=4,01 ; ( $\diamond$ ) pH=7 ; ( $\square$ ) pH=9,18.

Tableau 4: Consommation en chlore de la tyrosine en fonction du pH pour un temps de 24 h

Milieu de dilution	Consommation en chlore (mole/mole)
pH = 4,01	11,25
pH= 7,00	14,3
pH = 9,18	19,65

Par ailleurs, les cinétiques des consommations en en chlore de la tyrosine se présentent en deux étapes distinctes pour les différents pH testés, une étape rapide au cours des premières minutes de la réaction suivie d'une étape de consommation lente où la demande en chlore augmente progressivement jusqu'à 24 heures.

## 3.2 Elimination de la tyrosine par le sulfate d'aluminium

### 3.2.1 Influence de la dose du coagulant

Afin d'examiner l'influence de la dose du coagulant sur l'élimination de la tyrosine, on a fixé la concentration de la tyrosine à  $10^{-4}$  mole/l et on a varié le sulfate d'aluminium de 5 à 600 mg/l avec un ajustement du pH à une valeur qui est égale à 7. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.

D'après la courbe illustrée sur la figure 4, on remarque que les rendements d'élimination de la tyrosine par le sulfate d'aluminium sont faibles et ne dépassent pas 10%. Cela peut s'expliquer par la faible taille de la tyrosine ainsi que la présence d'une seule fonction acide (Rahni , 1994 ; Rezeg, 2004). Des travaux antérieurs avaient pu également mettre en évidence que le phénol et le résorcinol étaient très peu éliminés quelle que soit la dose du coagulant (Guesbaya, 1998 ; Achour, 2001).

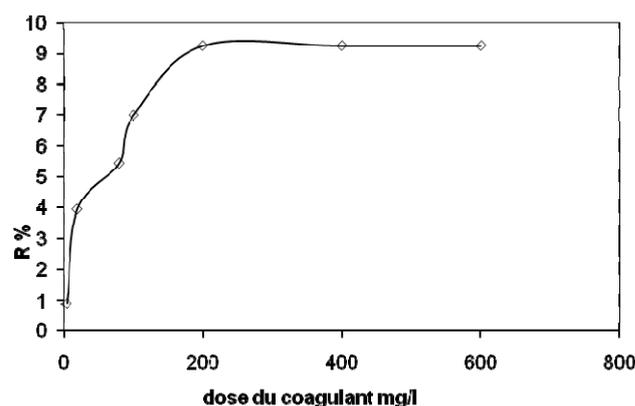


Figure 4 : Variation des rendements d'élimination de la tyrosine par le sulfate d'aluminium  $[tyr] = 10^{-4}$  mole/l, pH = 7

### 3.2.2 Combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif

Afin d'améliorer l'abattement de la tyrosine par la coagulation floculation, on a utilisé un adjuvant qui est un matériau adsorbant, le charbon actif en poudre, en présence de sulfate d'aluminium. On a choisi une dose du coagulant égale à 200 mg/l qui semble le maximum d'élimination de la tyrosine en présence du coagulant seul. Le charbon actif en poudre est ajouté pendant l'agitation lente après l'ajustement du pH à 7. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.

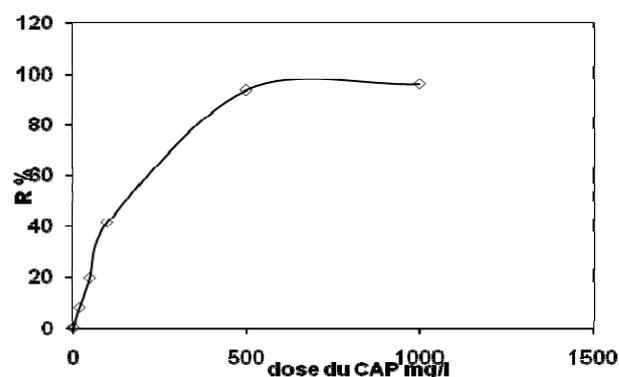


Figure 5 : Influence du charbon actif en poudre sur l'élimination de la tyrosine,  $[tyr] = 10^{-4}$  mole/l  $[Al_2(SO_4)_3, 18H_2O] = 200$  mg/l, pH = 7=

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination de la tyrosine sur le charbon actif en poudre sont élevés et augmentent au fur et à mesure que la dose du charbon actif augmente et dépassent 95%. Ces résultats peuvent s'expliquer qu'en présence de sulfate d'aluminium, le charbon actif en poudre CAP pourrait conserver son pouvoir adsorbant vis-vis des composés organiques à fonctions hydroxyles tels que le phénol, phloroglucinol et tous ceux dont le pKa est supérieur au pH d'étude, qui ne se complexent pas à l'aluminium (Cathalifaud et al, 1995 ; Khelili, 2010).

#### 4 CONCLUSION

Le but de notre travail était d'étudier la réaction du chlore avec un micro polluant organique aromatique qui est la tyrosine, susceptible de se trouver dans les eaux de consommation ou les eaux de surface ainsi que l'élimination de ce composé par la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif en poudre.

Au vu des résultats obtenus au cours des essais sur des solutions synthétiques de la tyrosine en eau distillée, on a pu remarquer que la tyrosine est fortement consommatrice du chlore avec une demande en chlore qui dépasse 14 moles du chlore introduit par mole de tyrosine. Cette grande consommation en chlore est enregistrée quel que soit le pH du milieu (le milieu alcalin est favorisé) ou la teneur initiale en tyrosine appliquée.

Les résultats obtenus montrent également que l'utilisation du sulfate d'aluminium seul pour l'élimination de la tyrosine en eau distillée semble donner des rendements peu satisfaisants. Cependant, la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif en poudre améliore nettement l'abattement de la tyrosine.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Achour, S., 2001. Incidence des procédés de chloration, de floculation, et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de doctorat, Université de Tizi-ouzou.
- [2] Achour, S., Guesbaya, N., 2005. Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, Larhyss journal, 4, 153-168.
- [3] Achour, S., Guergazi, S., 2002. Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, 15, 3, 649-668.
- [4] Alouini, Z., 1987. Contribution à l'étude des réactions du chlore avec les principales molécules azotées contenues dans les eaux, Thèse de docteur de l'université de Rennes, France.
- [5] Cathalifaud, G., Ayele, J., Mazet, M., 1995. Optimization of micropollutant removal on powdered activated carbon during the coagulation-floculation step, Water SRT-Aqua, 44, 2, 55-59.
- [6] Croué, J.P., 1987. Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de docteur d'Université, Poitiers, France.
- [7] De Laat, J., Merlet, N., Doré, M., 1982. Chloration des composés organiques : demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation des trihalométhanes. Incidence de l'azote ammoniacal, Wat. Res, 16, 1437-1450.
- [8] Doré, M., 1989. Chimie des oxydants- traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris.
- [9] Desjardins, R., 1997. Le traitement des eaux, Ed Ecole polytechnique de Montréal, Canada.
- [10] Guesbaya, N., 1998. Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation, Thèse de magister en sciences hydrauliques, université de Biskra.
- [11] Hellal, A., 2008. Incidence de la minéralisation des eaux sur la chloration de la phénylalanine, Mémoire de magister, université de Mohamed Khider, Biskra
- [12] Horth, H., 1989. Identification of mutagens in drinking water, Wat. Res, 38, 80- 100.
- [13] Hureiki, L., Croué, J.P., Legube, B., 1994. Chlorination studies of free and combined amino acids, Wat. Res, 28, 12, 2521- 2531.
- [14] Khelili, H., 2010. Effet synergique du sulfate d'aluminium et du charbon actif pour l'élimination de substances acides aromatiques dans des milieux aqueux, Thèse de magister en hydraulique, université Mohamed Khider Biskra.
- [15] Peters, J., De Leer, W.B., De Galan, L., 1990. Chlorination of cyanoethanoic acid in aqueous medium, Envir. Sci. Technol, 24, 81- 86.
- [16] Rahni, M., 1994. Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux : Etude de mécanismes et comparaison avec l'adsorption, Thèse de doctorat, Université de Poitier, France.
- [17] Rezeg, A., 2004. Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation floculation au sulfate d'aluminium, Thèse de magister en sciences hydrauliques, université de Mohamed Khider Biskra
- [18] Rodier, J., 1996. L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed Dunod, Paris.
- [19] Voet, Donald., Voet, Judith G., 2004. Biochimie, Edition De Boeck, Traduction par Rousseau, G et Damenjoud, L, Bruxelles.