

Influence du pH sur l'adsorption de la cytosine et de la caféine par le CAP

Abd El Kader OUAOUAK, Leila YOUCEF, Samia Achour.

*Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface – LARHYSS –
Université de Biskra, B.P. 145, R.P., Biskra, Algérie*

E-mail : ouakouakk@yahoo.fr ; lyoucef2@yahoo.fr ; samia.achour@Larhyss.net

Résumé — La présence de la matière organique dans les eaux naturelles dégrade souvent leurs caractéristiques organoleptiques (coloration, odeur et goût). Parmi ces composés, nous nous sommes intéressés à une base pyrimidique (cytosine) et une base purique (caféine), elles font partie de la matière organique non volatile qu'on peut trouver à de faibles concentrations dans les eaux naturelles.

Dans ce travail nous avons étudié la cinétique d'adsorption de chaque base azotée sur le charbon actif en poudre (CAP), ensuite l'effet du pH du milieu sur le mécanisme d'adsorption.

Les essais d'adsorption ont été établis en solutions synthétiques d'eau distillée dopée par la cytosine et par la caféine. Les résultats que nous avons obtenus indiquent que le charbon actif en poudre permet une bonne rétention des deux bases azotées. En outre, il a été montré que le pH du milieu influe considérablement sur la rétention de la cytosine et de la caféine par le CAP.

Mots clés— Cytosine, caféine, adsorption, charbon actif, pH.

I. INTRODUCTION

Les eaux naturelles peuvent contenir des concentrations très différentes de nombreux composés organiques et minéraux. La micropollution organique peut avoir une double origine soit naturelle ou anthropique, et caractérise un grand nombre de composés organiques appartenant à des familles chimiques très variées [7].

La dégradation biologique des êtres vivants (des animaux, virus, bactéries, champignons...), résulte des acides nucléiques composés essentiellement par des bases azotées puriques et pyrimidiques. Parmi les bases pyrimidiques on cite la cytosine qui se compose d'un seul noyau carbone-azote, elle s'associe toujours à la guanine et forme un triple pont d'hydrogène avec elle [3]. Cependant, la caféine est une dérivée des bases puriques, elle fait partie de la famille des méthylxanthines. En raison de sa large utilisation dans les denrées alimentaires, la caféine a été détectée dans les eaux de surface, effluents d'eaux usées et des eaux souterraines [5].

Toutefois, la réduction des micropolluants des eaux naturelles nécessite le recours à des techniques spécifiques et particulièrement efficaces [1, 3].

Le charbon actif est largement utilisé, non seulement lors du contrôle du goût et d'odeur, mais aussi pour la réduction des micropolluants organiques des eaux naturelles.

Ce travail a pour but de tester l'élimination de la cytosine et de la caféine en solutions synthétiques d'eau distillée par adsorption sur charbon actif en poudre. Ainsi, d'étudier l'influence de la variation du pH sur le mécanisme d'adsorption.

II. MATERIEL ET METHODES

A. Composés organiques utilisés

Les composés organiques utilisés (cytosine et caféine) sont des produits Aldrich.

Une solution mère de la caféine ($C_8H_{10}N_4O_2$) à 100 mg/l et une autre de la cytosine ($C_4H_5N_3O$) à 10^{-2} mole/l ont été préparées dans l'eau distillée. Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes dans l'eau distillée pour préparer des solutions de concentrations plus faibles utilisées dans le cadre des essais.

B. Caractéristiques de l'adsorbant

Le charbon actif utilisé dans ce travail est un charbon actif mésoporeux de 20 nm de granulométrie et de 658 m^2/g de surface spécifique.

C. Méthodes de dosage

- Mesure du pH : Nous avons utilisé un pH-mètre digital de laboratoire pH 212 HANNA équipé d'une électrode combinée (Bioblock Scientific).
- Dosage de la cytosine et de la caféine : La concentration résiduelle de la cytosine et de la caféine est déterminée à partir de la lecture de l'absorbance en U.V, sur un spectrophotomètre de type (JENWAY 6305 UV/VIS) à une longueur d'onde de 260 nm pour la cytosine [4] et de 272 nm pour la caféine [6].

L'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série de mesure.

D. Description des essais d'adsorption

Lors de notre étude, les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique. Dans un bécher contenant 1 litre d'une solution de chaque base azotée, on rajoute une dose de CAP.

Chaque échantillon prélevé est filtré sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45 µm de porosité. La teneur résiduelle en cytosine ou en caféine est ensuite déterminée par spectrophotométrie.

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de chaque composé sur le CAP, les solutions ont été agitées pendant 6 heures. L'effet du pH a été étudié en ajustant le pH des solutions avec HCl (0,1 N) et NaOH (0,1 N) durant chaque essai.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Cinétique d'adsorption

Les essais ont été réalisés dans des béchers de un litre. Une solution de la cytosine à 1,11 mg/l ($\approx 10^{-5}$ mole/l) est mise en contact avec 1g de CAP. Pour la caféine, une solution à 5 mg/l est mise en contact avec 0,5g de charbon actif en poudre.

Le suivi de la teneur résiduelle des deux bases azotées a été effectué en fonction du temps d'agitation (de 0 à 6 heures). Les résultats obtenus (Fig.1 et Fig.2) montrent que les rendements d'élimination des deux composés augmentent avec le temps d'agitation des solutions, et qu'il y'a apparition d'un palier après un laps de temps, caractérisant le maximum de rétention des molécules de la cytosine ou de la caféine. En effet, le rendement maximal d'élimination de la cytosine correspondant à ce temps (une heure) est de 98,92%. Pour la caféine, le meilleur rendement (98,77%) est obtenu après 2 heures de contact avec le CAP.

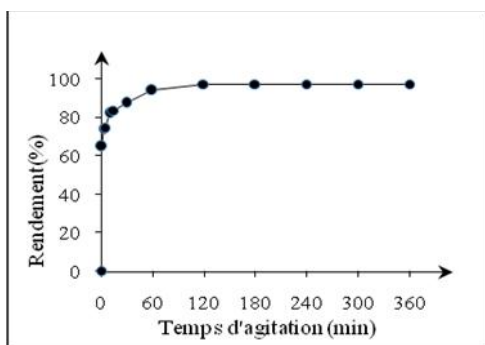


Fig.1. Cinétique d'adsorption de la cytosine (1,11mg/l) sur le CAP (1g/l).

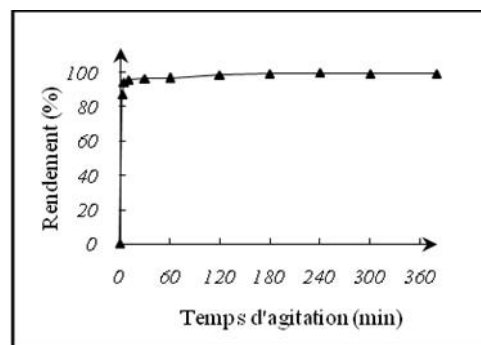


Fig.2. Cinétique d'adsorption de la caféine (5 mg/l) sur le CAP (0,5g/l).

Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de la cinétique d'adsorption de chaque base azotée sur le charbon actif en poudre.

Au cours de la première étape, on constate une augmentation rapide au cours des premières minutes de contact. Ceci s'explique par la fixation rapide des molécules de la cytosine et de la caféine sur la surface des particules de CAP, c'est l'étape de transfert de la masse externe. Ce ci peut être interprété par le fait qu'au début d'agitation le nombre des sites actifs disponibles à la surface de CAP est plus important que celui des sites restants après quelques minutes de contact.

La deuxième étape de la cinétique montre une augmentation plus lente du rendement jusqu'au temps d'équilibre, qui est d'une heure pour la cytosine et de 2 heures pour la caféine. Au delà de ce temps, la concentration résiduelle du composé organique en solution reste pratiquement stable.

L'étape lente de la cinétique montre l'existence du phénomène de diffusion. Ceci peut être mis en évidence en construisant la courbe $1 - (C_t/C_0)$ en fonction de $t^{(1/2)}$.

Les résultats (Fig.3 et Fig.4) montrent la linéarité de la courbe d'ajustement après quelques minutes de contact. Le phénomène de diffusion pourrait apparaître après les premières minutes, et s'arrête dès que le temps d'équilibre est atteint.

La pente de chacune des droites obtenues conduit à la valeur du coefficient de vitesse de diffusion k' , avec :

$$1 - (C_t/C_0) = k' (t)^{1/2} \quad [8].$$

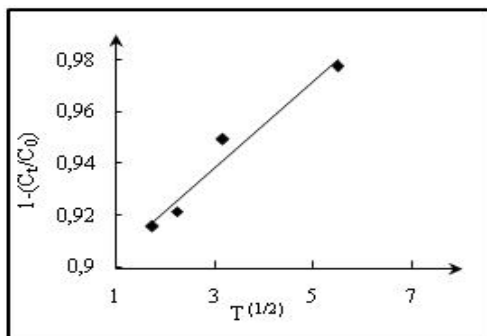


Fig.3. Diffusion-adsorption de la cytosine (1,11 mg/l) sur le CAP (1 g/l).

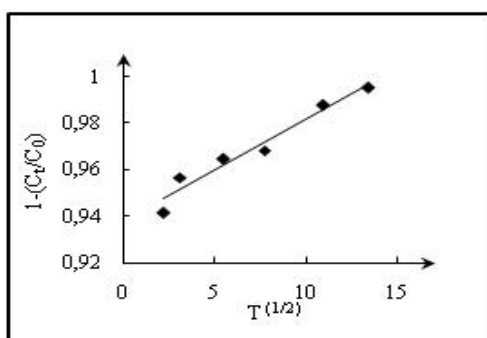


Fig.4. Diffusion-adsorption de la caféine (5 mg/l) sur CAP (0,5 g/l).

Le tableau I, regroupe les valeurs des coefficients des vitesses de diffusion k' et les corrélations des droites d'ajustement linéaire.

Tableau I. Constantes des coefficients des vitesses de diffusion k' et des corrélations (R^2).

	Coefficient K' ($\text{min}^{-1/2}$)	Corrélation (R^2)
La cytosine (1,11 mg/l)	0,017	0,951
La caféine (5 mg/l)	0,0044	0,955

Nous pouvons remarquer également que la vitesse de diffusion de la cytosine est plus élevée par rapport à celle de la caféine. Ainsi, le maximum d'adsorption dépend également de la dimension de la molécule organique.

B. Effet du pH de traitement

Afin d'évaluer l'influence du pH de traitement sur l'adsorption de la cytosine et de la caféine par le CAP, nous avons réalisé des essais d'adsorption suivant les conditions opératoires suivantes (tableau II).

Tableau II. Conditions opératoires des essais étudiant l'effet du pH.

	Concentration (mg/l)	dose de CAP (g/l)	Temps d'agitation (min)
La cytosine	1,11	1	60
La caféine	5	0,5	120

Le pH est ajusté successivement à 4, 6, 7, 9 et 10 et est maintenu constant durant une heure d'agitation pour la cytosine et deux heures pour la caféine, en utilisant les solutions de NaOH (0,1 N) et HCl (0,1 N).

Les résultats (Fig .5 et Fig.6) montrent l'influence du pH sur l'adsorption de la caféine et de la cytosine sur le CAP, nous pouvons constater que les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus dans des milieux acides.

Nous observons une meilleure efficacité d'adsorption à pH égal à 4 en éliminant la cytosine avec un rendement de 98,83 %. De même pour la caféine avec un rendement d'élimination maximale de 99,26%.

Le pH du milieu de dilution conditionne le taux de la protonation des composés. La modification de la charge ionique de la surface du charbon est liée à la valeur du pH du milieu.

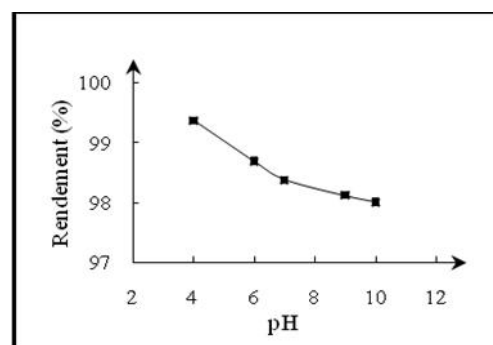


Fig.5. Effet du pH de traitement sur l'élimination de la cytosine (1,11 mg/l) sur le CAP (1 g/l).

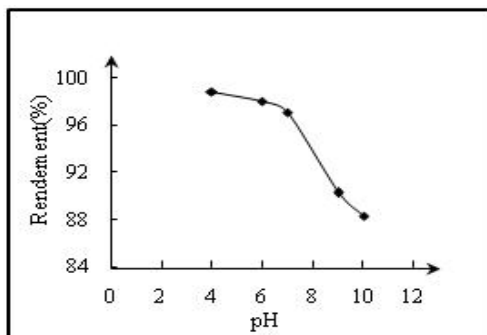


Fig.6. Effet du pH de traitement sur l'élimination de la caféine (5mg/l) sur CAP (0,5g/l).

Selon Baudu et al [2], le charbon actif possède un potentiel zêta négatif dans les pH acides (potentiel zêta= -20 mV environ à pH égal à 5,5). Il existe à la surface de ce charbon des groupements fonctionnels ionisés induisant une charge négative augmentant avec le pH basique. De même, les groupes polaires carboxyles et amines et les atomes d'azotes des cycles des bases puriques et pyrimidiques sont aptes à établir des liaisons hydrogènes.

A pH basique la diminution du rendement d'élimination de chaque base azotée est due probablement aux forces électrostatiques de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat.

IV. CONCLUSION

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par adsorption sur le charbon actif en poudre, de la cytosine et de la caféine en solutions synthétiques d'eau distillée et la détermination de l'effet du pH du milieu sur la rétention de ces deux bases azotées.

De l'ensemble des résultats obtenus, il est évident que :

- L'utilisation du CAP permet d'aboutir à des rendements d'élimination satisfaisants pour les deux composés testés.
- Le temps d'équilibre est atteint après 1 heure de contact pour la cytosine et après 2 heures pour la caféine et cette adsorption est non réversible.
- La fixation de la cytosine et de la caféine sur le CAP est influencée par la variation du pH. Les meilleurs rendements d'élimination de chaque composé sont obtenus à des pH acides.

REFERENCES

- [1] BACHA M.(2006). Chloration des bases puriques et pyrimidiques en présence de sels minéraux, mémoire de magistère en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- [2] BAUDU M., GUIBAUD G., RAVEAU D., LAFRANCE P.(2001). Prévion de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. Water Qual. Res. J. Canada. Vol 36, N° 4, 631–657.
- [3] LAILACH G.E., THOMPSON T.D., BRINDLEY G.W.(1967). Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-montmorillonite (clay-organic studies XII). Clays and Clay Minerals, Vol 16,285-293.Great Britain.
- [4] LOUISOT P. (1983). Biochimie générale et médicale/structurale, métabolique et sémiologique. Agence Loire, Bretagne, France.
- [5] MOHAPATRA B., HARRIS N., NORDIN R., MAZUMDER A. (2006). Purification and characterization of a novel caffeine oxidase from Alcaligenes species, Journal of Biotechnology, 125, 319-327.
- [6] PREVOST V.(2009). Fiche technique de TP. Spectrophotométrie UV-Visible ; Lycée Hoche. Versailles, France.
- [7] REZEG A.(2010). Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques, Thèse de doctorat en sciences Hydrauliques, Université de Biskra. Algérie.
- [8] ROBERT L. (1989). Opérations unitaires. Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques, 2730-2731.