



HAL
open science

Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif

Mourad Kessoum, Vincent Caqueret, Olivier Chedeville, Benoit Cagnon, Stéphane Bostyn, Catherine Porte

► To cite this version:

Mourad Kessoum, Vincent Caqueret, Olivier Chedeville, Benoit Cagnon, Stéphane Bostyn, et al.. Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif. 12e congrès de la société française de génie des procédés, Oct 2009, Marseille, France. <hal-05454903>

HAL Id: hal-05454903

<https://hal.science/hal-05454903v1>

Submitted on 12 Jan 2026

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif

Mourad Kessoum¹, Vincent Caqueret¹, Olivier Chedeville^{2*}, Benoît Cagnon², Stéphane Bostyn², Catherine Porte¹

¹ Laboratoire du Génie des Procédés pour l'Environnement, l'Energie et la Santé (EA21)
Conservatoire National des Arts et Métiers, 2 rue Conté, case courrier 302, 75003 Paris, France
² ICOA, CNRS-UMR 6005, Institut Universitaire de Technologie, Université d'Orléans, 16 rue d'Issoudun, BP 16729, 45067 Orléans cedex 2, France

Résumé

Les charbons actifs sont très couramment utilisés comme matériaux adsorbants pour l'élimination des composés phénoliques considérés comme bactéricides. Cependant, le mécanisme d'adsorption de ces composés est encore mal maîtrisé. En outre, les recherches récentes consacrées à l'adsorption de ces polluants sont difficiles à exploiter car les conditions opératoires varient considérablement selon les auteurs et, généralement, seul le comportement individuel des composés est abordé. Or, la compréhension des interactions charbon actif/molécules adsorbées est très importante afin de pouvoir optimiser les procédés d'adsorption en phase liquide. L'objectif de ces travaux est ainsi d'étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption de cinq composés phénoliques sur un charbon actif (PICA 150), afin de modéliser la cinétique et la co-adsorption de ces molécules dans un mélange artificiel. Le choix des composés étudiés s'est porté sur cinq polluants fréquemment présents dans les résidus agricoles et les effluents industriels agroalimentaires : l'acide gallique, l'acide p-hydroxybenzoïque, le phénol, l'acide p-coumarique et la catéchine.

Dans un premier temps, l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption de chacun des composés phénoliques en monosoluté a été réalisée. Dans un second temps, une étude similaire a été effectuée sur un mélange de ces 5 molécules et l'évolution des différentes concentrations a été suivie par CLHP. Plusieurs modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich) ont été utilisés afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption. Plusieurs modèles d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich) ont également été utilisés afin de déterminer les paramètres thermodynamiques des isothermes d'adsorption. Les résultats montrent que la cinétique d'adsorption des polluants est influencée par l'encombrement stérique des molécules adsorbées et la présence, dans leur structure, de groupements hydroxyles et carboxyliques. L'adsorption des composés phénoliques individuels est influencée par la présence de groupements carboxyliques sur les molécules et l'adsorption en mélange est principalement influencée par la faible solubilité des molécules dans le solvant.

Mots Clés : Adsorption, cinétique, isotherme, charbon actif, composés phénoliques

1. Introduction

Les composés phénoliques sont des molécules bactéricides présentes dans les effluents industriels pouvant venir d'activités agro alimentaires et agricoles (fabrication d'huile d'olive, vinasse de distillerie, vinification, etc...). En outre, certaines matrices végétales contiennent des molécules à haute valeur ajoutée qu'il est important de pouvoir isoler au sein d'un mélange de composés. La méthode de séparation la plus fréquemment utilisée dans le traitement des eaux est l'adsorption sur charbon actif. Le mécanisme d'adsorption de ces composés phénoliques isolés est encore mal connu et il est encore plus difficile de traiter des mélanges de ces molécules (Caqueret et al., 2008). L'objectif de ce travail est l'étude de

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : olivier.chedeville@univ-orleans.fr

l'adsorption sur charbon actif de cinq polluants phénoliques fréquemment présents dans les résidus agricoles et les effluents industriels agroalimentaires: l'acide gallique (gal.), l'acide p-hydroxybenzoïque (hyd.), le phénol (phe.), l'acide p-coumarique (cou.) et la catéchine (cat.).

Dans un premier temps, la cinétique et les isothermes d'adsorption de ces molécules séparées ont été réalisées dans le but de comprendre le mécanisme d'adsorption de chacun des composés. Une étude similaire a ensuite été effectuée dans un deuxième temps sur un mélange artificiel de ces cinq molécules. L'évolution des différentes concentrations en monosoluté a été suivie par spectrophotométrie UV et au sein du mélange CLHP. Différents modèles cinétiques d'adsorption (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich) ont permis de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption et de comparer le comportement des molécules (en individuel et en mélange) en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. En outre, les modèles d'isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich) ont permis de comparer les capacités d'adsorption du matériau en fonction des molécules et de comprendre le mécanisme d'adsorption au sein du mélange et les interactions entre les groupements fonctionnels du charbon actif et des molécules adsorbées.

2. Partie expérimentale

2.1 Caractérisation du charbon actif

Le charbon actif (CA) commercial utilisé (Picachem 150) a été fourni par la société Pica (Vierzon, France). Les propriétés poreuses ont été caractérisées par une isotherme d'adsorption d'azote à -196°C (77 K) à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000M. Le volume microporeux spécifique W_0 ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) et la largeur moyenne de micropores L_0 (nm) ont été estimés par application de l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Stoeckli, 1995). En outre, la méthode α_S proposée par Sing (1985) a été utilisée afin de déterminer la surface spécifique externe S_{ext} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

La surface spécifique de micropores S_{micro} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) a été calculée en utilisant le volume microporeux spécifique et la largeur moyenne de micropores (Stoeckli, 1995) considérés sous forme de fentes. Les propriétés poreuses du charbon actif étudié (Picachem 150) sont présentées dans la Table 1.

Table 1. Propriétés poreuses du charbon actif Picachem 150.

| W_0 ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) | L_0 (nm) | S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) | S_{ext} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) | S_{micro} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) | S_{tot} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) |
|--|---------------|--|--|--|--|
| 0,75 | 2,43 | 2032 | 630 | 617 | 1247 |

2.2 Cinétique et isothermes d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées en introduisant 100 mL d'une solution d'adsorbat à une concentration donnée et 0,1 g de charbon actif dans plusieurs réacteurs agités régulés à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. A intervalle de temps régulier, l'adsorbant est séparé de la solution par filtration ($0,45\ \mu\text{m}$). Les isothermes d'adsorption sont effectuées suivant le même protocole après un temps d'équilibre déterminé lors de l'étude de la cinétique d'adsorption. Les composés phénoliques étudiés sont : l'acide gallique (gal.), l'acide p-hydroxybenzoïque (hyd.), le phénol (phe.), l'acide p-coumarique (cou.) et la catéchine (cat.). La structure chimique et la solubilité dans l'eau à 20°C de ces différents composés sont détaillées dans la Figure 1.

Les cinétiques et les isothermes des molécules isolées sont réalisées à partir d'une solution mère à la concentration initiale de $0,5\ \text{g.L}^{-1}$. Pour des raisons de simplicité, la teneur individuelle en composé phénolique est déterminée par spectrophotométrie UV. Les longueurs d'onde de travail sélectionnées pour chaque molécule sont : 250 nm (hyd.), 260 nm (gal.), 269 nm (phe.), 278 nm (cat.) et 287 nm (cou.).

La cinétique et les isothermes d'adsorption des composés phénoliques en mélange sont réalisées à partir d'une solution mère dans laquelle chaque composé est à la concentration de $0,5\ \text{g.L}^{-1}$. Les analyses des solutions sont réalisées par CLHP. L'appareillage utilisé est de marque *Hewlett-Packard série 1050*. Il est constitué d'un détecteur UV *Shimadzu SPD-6A* (268 nm) et d'une colonne *Supelcosil C18* ($250\ \text{mm} \times 4\ \text{mm d.i.}$; *taille particule* $5\ \mu\text{m}$). Toutes les analyses ont été effectuées en mode isocratique avec une phase mobile de composition : méthanol : acide eau (1 % acide acétique) (20:80) à un débit de $1\ \text{mL.min}^{-1}$.

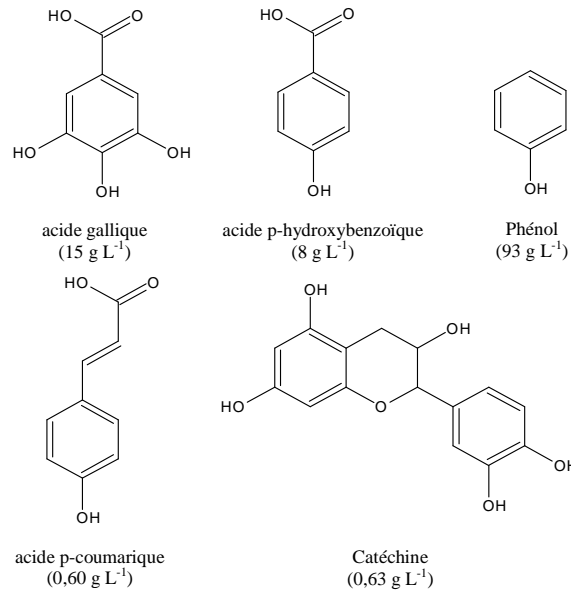


Figure 1. Structures chimiques et solubilités dans l'eau à 20°C des composés phénoliques étudiés

Pour les études de la cinétique et des isothermes d'adsorption, les capacités d'adsorption au temps t (q_t (g.g⁻¹)) sont calculées par la relation suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (1)$$

où C_0 , C_t représentent respectivement la concentration en composé phénolique dans la solution initiale et au temps t (g.L⁻¹), m est la masse de charbon actif (g) et V est le volume de la solution dans le réacteur (L). Par analogie, les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e (g.g⁻¹)) sont calculées à partir de la même relation (1).

3. Partie Théorique

3.1 Modèles cinétiques

Plusieurs modèles cinétiques ont été testés : pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898), pseudo-second ordre (Ho et McKay, 2000) et le modèle d'Elovich (Low, 1960). Les équations des modèles de pseudo-premier ordre et d'Elovich ne seront pas présentées ici.

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

où k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-second ordre (g.g⁻¹.min⁻¹).

3.2 Modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'adsorption à l'équilibre ont été testés : Freundlich (Freundlich, 1928), Langmuir (Langmuir, 1919) et le modèle de Dubinin-Radushkevich (Hsieh et Teng, 2000). Les équations des modèles de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich ne sont pas présentées ici.

Le modèle de Langmuir repose sur des hypothèses bien connues (interactions chimiques ou physiques entre les molécules de solutés et les sites vacants de l'adsorbant). Ce modèle peut être exprimé selon l'équation suivante :

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (3)$$

où q_m est la capacité maximale d'adsorption en monocouche (g.g^{-1}) et b est la constante de Langmuir (L.g^{-1}).

4. Résultats et discussion

4.1 Etude cinétique

La Figure 2a présente l'évolution de la capacité d'adsorption pour chaque composé individuel en fonction du temps à 25°C. Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre varie en fonction du composé phénolique. Ainsi, l'équilibre est atteint à partir d'environ 60 min pour le phénol, à partir de 120 min pour l'acide p-hydroxybenzoïque, à partir de 180 min pour les acides gallique et p-coumarique et à partir de 380 min pour la catéchine. La cinétique d'adsorption semble influencée par la masse molaire du composé adsorbé : le temps d'équilibre est plus long lorsque la masse molaire est plus élevée.

La même tendance est observée sur les courbes cinétiques provenant des expériences réalisées avec un mélange des différents composés phénoliques (Figure 2b). Les temps d'équilibre sont toujours plus longs pour l'acide p-coumarique et pour la catéchine. La capacité d'adsorption en mélange diminue fortement pour chaque molécule (82% pour gal., 73% pour hyd., 70% pour phe., 56,1% pour cat. et 48,5% pour cou.) ce qui est vraisemblablement dû à une compétition sur les sites d'adsorption entre les différentes molécules au sein du mélange. Ainsi, le CA a une capacité d'adsorption faible pour le phénol qui paradoxalement s'adsorbe rapidement. La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la solubilité des composés dans l'eau est faible. Ceci peut s'expliquer par le caractère hydrophobique du charbon actif. Le CA a donc plus d'affinité pour les molécules de faible solubilité dans l'eau.

Les cinétiques d'adsorption des différents composés phénoliques individuels et en mélange sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,96 (Table 2 et Figure 2).

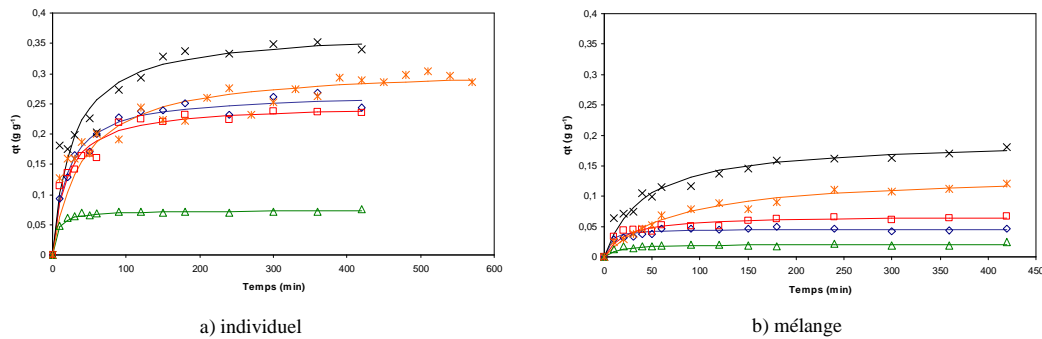


Figure 2. Cinétique d'adsorption des composés phénoliques individuels (a) et en mélange (b) sur le CA PICA 150 à 25°C : points expérimentaux (Δ) phe., (\square) hyd., (\diamond) gal., ($*$) cat. et (\times) cou. et modèle ordre 2 (lignes)

Selon Ho et McKay (2000), l'adsorption est de type chimisorption, avec formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du charbon et les différents composés phénoliques étudiés. Les autres modèles cinétiques étudiés (pseudo-premier ordre et Elovich) ne sont pas validés pour cette étude car ils présentent des coefficients de corrélation trop faibles (les résultats de ces deux modèles cinétiques ne sont pas présentés dans l'article). Dans le cas de l'étude de l'adsorption des composés individuels, les résultats montrent que la valeur de la constante de vitesse k_2 est d'autant plus élevée que la masse molaire de la molécule est faible (excepté pour l'acide gallique).

Lors de l'adsorption au sein du mélange, les résultats montrent la même tendance : la valeur de la constante de vitesse k_2 est d'autant plus élevée que la masse molaire de la molécule est faible (excepté pour l'acide gallique). Seul l'acide gallique s'adsorbe plus rapidement que le phénol. Cela pourrait

s'expliquer par la présence des 3 groupements hydroxyles et du groupement carboxylique pouvant former des liaisons avec les groupements de surfaces du CA.

Table 2. Modèle de pseudo-second ordre appliqué à la cinétique d'adsorption des composés phénoliques sur le CA PICA 150 à 25°C.

| | Individuel | | | | Mélange | | |
|-------------|----------------------------------|--|---|----------------|--|---|----------------|
| | M.mol. (g.mol ⁻¹) | q _e (g.g ⁻¹) | k ₂ (g.g ⁻¹ .min ⁻¹) | R ² | q _e (g.g ⁻¹) | k ₂ (g.g ⁻¹ .min ⁻¹) | R ² |
| phe. | 94,1 | 0,074 | 2,446 | 0,998 | 0,022 | 3,455 | 0,965 |
| hyd. | 138,1 | 0,248 | 0,215 | 0,998 | 0,068 | 0,707 | 0,994 |
| cou. | 164,1 | 0,371 | 0,102 | 0,995 | 0,191 | 0,130 | 0,994 |
| gal. | 170,1 | 0,267 | 0,193 | 0,993 | 0,046 | 4,480 | 0,994 |
| cat. | 290,2 | 0,310 | 0,081 | 0,988 | 0,136 | 0,102 | 0,984 |

4.3 Etude des isothermes d'adsorption

La Figure 3 présente les isothermes d'adsorption des molécules isolées et de chacun des composés phénoliques au sein du mélange. Les temps d'équilibres ont été choisis conformément aux résultats présentés dans le paragraphe 4.2. D'après la classification de Giles, les isothermes sont de type L (classe de Langmuir) dans le sous-groupe 3 sans le plateau de saturation. Cette forme d'isotherme indique que l'adsorption de ces composés s'effectue selon un processus de "mouillage" du système microporeux et de la surface externe.

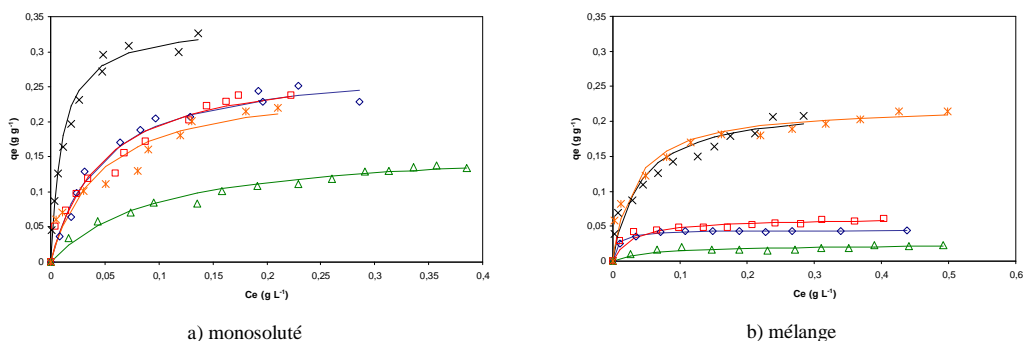


Figure 3. Isothermes d'adsorption des composés phénoliques en monosoluté (a) et en mélange (b) sur le CA PICA 150 à 25°C : points expérimentaux (Δ) phe., (\square) hyd., (\diamond) gal., ($*$) cat. et (\times) cou. et modèle de Langmuir (lignes)

Les isothermes d'adsorption (Figures 3a et 3b) sont correctement décrites par le modèle de Langmuir (coefficients de corrélation supérieurs à 0,942 (Table 3)). Ces résultats indiquent que l'adsorption de ces composés phénoliques est de type chimisorption et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction entre les molécules adsorbées. Lors de l'adsorption des composés individuels, il est possible de classer les capacités maximales d'adsorption de la monocouche dans l'ordre suivant : cou. > gal., hyd. > cat. > phe.. L'adsorption, dans ce cas, semble être favorisée par la présence des groupements carboxyliques des molécules. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'adsorption des molécules phénoliques est gouvernée par les interactions entre le plan basal du charbon actif et le cycle aromatique du soluté. Dans ce mécanisme « donneur-accepteur » par interactions entre la surface du charbon actif et le cycle aromatique de la molécule, le matériau joue le rôle de donneur d'électrons et le cycle aromatique de l'adsorbant le rôle d'accepteur. Dans le cas des molécules étudiées, le groupement carboxylique peut jouer le rôle d'attracteur d'électrons sur le cycle aromatique de la molécule ce qui accentue le caractère « accepteur d'électrons » de ce dernier et facilite l'adsorption (contrairement au groupement hydroxyle qui augmente la densité électronique du cycle aromatique de la molécule). Lors de l'adsorption des composés en mélange, il est possible de classer les capacités maximales d'adsorption de la monocouche dans l'ordre suivant : cou., cat. > hyd. > gal. > phe.. Dans le mélange, les molécules sont en compétition entre elles mais également avec le solvant sur les sites d'adsorption. Le CA a plus d'affinité pour les molécules peu

solubles dans l'eau (cela réduit la compétition d'adsorption entre le solvant et la molécule). L'adsorption des molécules peu solubles dans l'eau est donc favorisée au sein d'un mélange de cinq molécules. Ces résultats sont concordants avec ceux de la cinétique d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption des composés phénoliques étudiés sont également correctement décrites par le modèle de Dubinin-Radushkevich mais les résultats ne sont pas présentés dans cet article.

Table 3. Modélisation par le modèle de Langmuir des isothermes d'adsorption des composés phénoliques sur le CA PICA 150 à 25°C.

| | Individuel | | | | Mélange | | |
|-------------|------------------------------------|--|---------------------------|----------------|--|---------------------------|----------------|
| | solubilité (g.L ⁻¹) | q _m (g.g ⁻¹) | b (L.g ⁻¹) | R ² | q _m (g.g ⁻¹) | b (L.g ⁻¹) | R ² |
| phe. | 93 | 0,168 | 10,40 | 0,980 | 0,024 | 15,84 | 0,942 |
| gal. | 15 | 0,285 | 21,50 | 0,983 | 0,044 | 153,24 | 0,999 |
| hyd. | 8 | 0,286 | 21,21 | 0,965 | 0,061 | 36,11 | 0,989 |
| cat. | 0,63 | 0,256 | 22,45 | 0,960 | 0,222 | 30,49 | 0,994 |
| cou. | 0,60 | 0,340 | 98,65 | 0,994 | 0,224 | 25,12 | 0,969 |

Le modèle de Freundlich n'est pas retenu pour cette application, les coefficients de corrélation ne sont pas acceptables (résultats non présentés dans l'article).

5. Conclusion

L'étude de l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif PICA 150 a été réalisée afin de comprendre le mécanisme d'adsorption de ces molécules au sein d'un mélange. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption des différents composés phénoliques étudiés, impliquant ainsi un mécanisme d'adsorption de type chimisorption. L'exploitation des résultats obtenus, et notamment de la valeur de la constante cinétique k_2 , montre que la cinétique d'adsorption des polluants est influencée par l'encombrement stérique des molécules adsorbées et la présence, dans leur structure, de groupements hydroxyles et carboxyliques. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est adapté pour les isothermes expérimentales, confirmant le phénomène d'adsorption par chimisorption. L'adsorption des composés phénoliques individuels est influencée par la présence de groupements carboxyliques sur les molécules et l'adsorption en mélange est principalement influencée par la faible solubilité des molécules dans le solvant.

Références

- Caqueret, V., Bostyn, S., Cagnon, B., Fauduet, H., 2008, Purification of sugar beet vinasse: adsorption of polyphenolic and dark compounds on different commercial activated carbons, *Bioresource Technology* 99, 5814.
- Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Chem. Zentr.* 1, 875.
- Freundlich, H., 1928, *Colloid and capillary chemistry*, Dutton and Co. (Ed.), New York.
- Hsieh, C.T., Teng, H., 2000, Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions, *Carbon* 38, 863.
- Ho, Y., Mc Kay, G., 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research* 34, 735.
- Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenka Vetenskapsakademiens Handlingar* 24(4), 1.
- Langmuir, I., 1919, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361.
- Low, M.J.D., 1960, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chemical Reviews* 60, 267.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems – with special reference to the determination of surface area and porosity. IUPAC, *Pure and Appl. Chem.* 57, 603.
- Stoeckli, F., 1995, Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques, Patrick, J. (Ed.), *Porosity in Carbons – Characterization and Applications*, Arnold, London, 67.