

# Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif

Tests for the validity of different models used for the adsorption of solutes on activated carbon

O. FERRANDON, H. BOUABANE, M. MAZET<sup>1</sup>

Reçu le 23 octobre 1992, accepté le 15 octobre 1993\*.

## SUMMARY

Analysis of the results of adsorption from aqueous liquid media onto activated carbon can be carried out by different models based on thermodynamic principles. Classically the Langmuir (eq. 1), Freundlich or Elovich (eq. 4) isotherms are used, which lead to the determination of an experimental maximum capacity,  $q_m$ , and a constant  $K$ , characteristic of the adsorbate-adsorbant interactions. The following equations (Table I) have been transposed from the vapour phase to the liquid phase. With the Temkin relation:  $\Theta = RT/\Delta Q \ln K_0 C$  (eq. 6), it is possible to determine the variation of adsorption energy,  $\Delta Q$ , between the adsorbed molecules and the solid phase, and the equilibrium constant  $K_0$  ( $\Theta$  is the degree of surface covering of the solid phase  $\Theta = q/q_m$ ,  $q$  is the adsorption capacity). The Fowler-Guggenheim equation:  $KC = [\Theta/(1-\Theta)] \text{Exp}(2\Theta W/RT)$  (eq. 7) gives: the interaction energy,  $W$ , between the adsorbed molecules and an equilibrium constant,  $K$ . The Hill and De Boer relation:  $K_1 C = [\Theta/(1-\Theta)] \text{Exp}[\Theta/(1-\Theta) - K_2 \Theta/RT]$  (eq. 8) yields an energetic interaction constant  $K_2$  ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) characteristic of the interactions between the adsorbate molecules and an equilibrium constant,  $K_1$ . In the Kiselev relation:  $K_1 C = \Theta/[(1-\Theta)(1 + K_n \Theta)]$  (eq. 9),  $K_n$  is a complex formation constant between adsorbed molecules and  $K_1$  is a constant relative to the adsorbate-adsorbant interaction. Linearization of the equations of Langmuir, and Elovich leads to  $q_m$  and  $K$  values. For the Freundlich relation, if the experiments are made at constant  $C_0$  and variable concentrations of adsorbant, the Freundlich relation can be transformed as relation (5):  $q = q_m (C/C_0)^{1/n}$ . The value of  $q_m$  and  $K$  are reported in the Table II. When the values obtained by the Elovich equation are very different from the Langmuir relation, they are not in concordance with the experimental adsorption isotherm as shown on the Figures 4, 5 and 6.

1. Laboratoire de Génie chimique, Traitement des Eaux, Faculté des Sciences, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex (France).

\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 26 janvier 1996.

A value of  $qm$  is necessary to calculate the  $\Theta$  ( $= q/qm$ ) of the Temkin, Hill-De Boer, Fowler-Guggenheim and Kiselev equations;  $\Theta$  is calculated with the Langmuir value of  $qm$ ; the linearized relations were tested for the following compounds: phenol, aniline, nitrobenzene, salicylic acid, 4-nitro phenol, 2-methyl-4,6 dinitro phenol, phenylalanine and tyrosine, studied at micromolar concentration. The results are shown in Table II. The Temkin linearization is of good quality for all the compounds; an exemple is given on the Figure 1. For the others (Figs. 2, 3), the linearization is not always verified (Hill-De Boer for phenylalanine: Fig. 3a) and the results are framed two times in the Table II.

With the obtention of the two parameters  $\Delta Q$ ,  $K$ ,  $W$ ;  $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_1$ ,  $K_n$ , the isotherm can be recalculated. The results for some solutes are on Figures 4, 5, 6, 7, 8. Relatively poor results are obtained for Fowler-Guggenheim, Kiselev or Hill-De Boer models, where no association is present between the adsorbed molecules.

The evolution of the variation of the adsorption energy ( $\Delta Q$ ) is reported on the Figure 9 for the different compounds. The greatest values are obtained for nitrobenzene and 4-nitro-phenol (+ 80, + 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  probably due to the presence of the nitro group). All the values are positive (exothermic reaction ( $\Delta Q = -\Delta H$ )) showing the affinity of molecules for the activated carbon.

Key-words : *activated carbon, adsorption, organic molecules, models.*

## RÉSUMÉ

Les résultats de l'adsorption sur charbon actif en poudre de solutions aqueuses de différents composés organiques : phénol, aniline, nitrobenzène, acide salicylique, nitro-4 phénol, méthyl-2 dinitro-4,6 phénol, phénylalanine et tyrosine ont été traités à l'aide des équations de Langmuir, Elovich, Freundlich, Temkin, Fowler-Guggenheim, Hill et De Boer, Kiselev afin de déterminer divers paramètres d'équilibre : la capacité maximum d'adsorption, l'énergie d'adsorption, l'énergie d'interaction, les constantes d'équilibre adsorbat-adsorbant et les interactions (éventuelles) entre les molécules adsorbées.

La relation de Temkin  $\Theta = RT/\Delta Q \ln K_0 C$  permet de déterminer la variation de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante  $K_0$  de l'équilibre ( $\Theta$  est le degré de recouvrement du charbon par le soluté, et  $C$  la concentration à l'équilibre). L'équation de Fowler-Guggenheim  $KC = \Theta/(1-\Theta) \exp(2\Theta W/RT)$  conduit à la détermination de l'énergie d'interaction  $W$  entre molécules adsorbées et à une constante d'équilibre  $K$ . Par contre, dans l'équation de Hill et de De Boer  $K_1 C = \Theta/(1-\Theta) \exp[\Theta/(1-\Theta) - K_2\Theta/RT]$ ,  $K_2$  représente une constante d'énergie d'interaction entre molécules adsorbées et, dans celle de Kiselev  $K_1 C = \Theta/(1+\Theta) (1 + K_n\Theta)$ ,  $K_n$  est une constante de formation de complexe éventuel entre molécules adsorbées.

On vérifie que l'application de la relation de Temkin est satisfaisante pour tous les composés étudiés et permet de les classer selon leur affinité sur le charbon mais, les résultats obtenus en utilisant les équations suivantes (Fowler ...) montrent qu'il n'y aurait pas de formation de complexe ou d'interaction entre molécules adsorbées.

Mots clés : *charbon actif, adsorption, molécules organiques, modèles.*

## 1 – INTRODUCTION

L'étude de l'adsorption de solutés en phase liquide ou gazeuse sur charbon actif date du début du siècle, mais le sujet demande à être développé et précisé aussi bien sur le plan de l'étude expérimentale que sur le plan de l'exploitation et la modélisation des résultats. Pendant de nombreuses années et de nos jours, seules les représentations des isothermes de LANGMUIR (1915) ou de FRENDLICH (1906) sont couramment utilisées ; la première est basée sur un modèle thermodynamique de l'adsorption et permet de calculer par simple linéarisation des grandeurs thermodynamiques (capacité maximum d'adsorption et constante de l'équilibre), et la deuxième, bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux. Par ailleurs, récemment, d'autres modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ont été transposés par ZARROUKI (1990) à la phase liquide ; ce sont les équations de TEMKIN (1941), FOWLER-GUGGENHEIM (1965), HILL, (1947) ; et DE BOER, (1953). Elles sont linéarisables et permettent la détermination de deux paramètres : l'énergie d'adsorption et la constante d'équilibre adsorbat-adsorbant ou de complexation entre molécules d'adsorbat. La progression des moyens informatiques facilite le développement de modèles à trois paramètres : REDLICH et PETERSON, (1959), JOSSENS-MYERS (JOSSENS *et al.*, 1978) ainsi qu'à quatre (VAN LIET *et al.*, 1980) pour représenter les variations de la capacité d'adsorption  $q$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C$ . Si l'ajustement de plus nombreux paramètres permet de mieux représenter les isothermes  $q = f(C)$  comme le montre ZHOU (1992) la démarche ne tient plus compte de l'existence d'un modèle thermodynamique de distribution des sites d'adsorption comme ceux de LANGMUIR ou ELOVICH (ELOVICH et LARINOV, 1962) ; l'absence de la détermination de ces paramètres thermodynamiques ne permet pas de comparer le comportement de solutés entre eux et de préciser le mode de recouvrement des sites du charbon. Le but de ce travail est de montrer – quelles sont les équations à deux paramètres d'adsorption utilisables en phase liquide – de bien préciser les paramètres que l'on peut déterminer, – de traiter par leur intermédiaire des données expérimentales de la littérature, – de comparer les résultats obtenus et, enfin, de recalculer les isothermes  $q = f(C)$ , tout ceci afin de conduire à une utilisation optimale des données.

## ÉQUATIONS UTILISÉES POUR L'ADSORPTION D'UN SOLUTÉ EN PHASE LIQUIDE SUR UNE PHASE SOLIDE

### Nomenclature

- $C_0$  : concentration initiale du soluté en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
- $C$  : concentration résiduelle du soluté en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
- $K_0$  : constante d'adsorption adsorbat-adsorbant ( $\text{L.mol}^{-1}$ ) de TEMKIN

- $K$  : constante de l'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbé de LANGMUIR, FOWLER-GUGGENHEIM, ELOVICH
- $K_1$  : constante d'adsorption adsorbant-adsorbé de HILL et DE BOER, KISELEV
- $K_F$  : constante de la relation de FREUNDLICH
- $K_2$  : constante d'interaction entre molécules adsorbées ( $\text{kJ. mol}^{-1}$ ) de HILL et DE BOER
- $K_n$  : constante de formation de complexe entre molécules adsorbées de KISELEV
- $m$  : concentration du charbon dans la solution ( $\text{g.L}^{-1}$ )
- $n$  : coefficient de l'équation de FREUNDLICH
- $q$  : capacité d'adsorption ( $\text{mol.g}^{-1}$ )
- $q_m$  : capacité maximum d'adsorption ( $\text{mol.g}^{-1}$ )
- $\Delta Q$  : variation de l'énergie d'adsorption ( $\text{kJ. mol}^{-1}$ ) de TEMKIN
- $Q_0$  : constante énergétique de distribution numérique des sites ( $\text{kJ. mol}^{-1}$ ) de ZELDOVICH  $n = Q_0/RT$
- $W$  : énergie d'interaction entre molécules adsorbées ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) de FOWLER-GUGGENHEIM
- $Z$  : nombre de sites entourant un site donné (coordinations latérales) de FOWLER-GUGGENHEIM
- $\Theta$  : degré de recouvrement des sites du charbon  $\Theta = q/q_m$
- exp : exponentielle
- $R$  : constante des gaz parfaits
- $T$  : température en degrés Kelvin

Il est a priori très intéressant et utile d'étudier l'adsorption d'un soluté en phase liquide sur une phase solide dans des conditions réversibles, car on peut espérer atteindre ainsi les grandeurs thermodynamiques relatives au phénomène. Après avoir décrit les principales tentatives théoriques permettant de prévoir la forme des isothermes d'adsorption, leurs limitations à la lumière des résultats expérimentaux obtenus, seront précisées. Ces résultats sont malheureusement très peu nombreux dans le cas de l'adsorption chimique réversible.

Dans les conditions où l'espèce adsorbée se trouve en équilibre avec la phase liquide, sa concentration superficielle dépend de la concentration initiale, de la température, de la nature de l'adsorbant, de l'orientation, de la perfection du réseau cristallin et de la propriété chimique de la surface du matériau. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime à température constante la quantité de l'espèce adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration  $C$  à l'équilibre. La quantité de l'espèce adsorbée peut s'exprimer aussi par le rapport  $q/q_m = \Theta$  de la quantité adsorbée sur la quantité maximale  $q_m$  adsorbable, ce qui définit le taux de recouvrement  $\Theta$ . Plusieurs isothermes ont été établies de façon théorique ou empirique, les plus connues sont représentées dans le tableau 1.

Tableau 1 Les différents types d'isothermes utilisées

Table 1 Summary of the different isotherm equations used in this study

Nom	Equations	Applications
Langmuir	$\frac{q}{q_m} = \Theta = \frac{KC}{1+KC}$	Adsorption physique et adsorption chimique
Freundlich	$q = K_F C^{1/n}$	Adsorption physique et adsorption chimique
Elovich	$\frac{q}{q_m} = \Theta = KC \exp(-\Theta)$	Adsorption physique et adsorption chimique (multicouches)
Temkin	$\frac{q}{q_m} = \Theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_o C$	Adsorption chimique
Fowler-Guggenheim	$KC = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{2\Theta w}{RT}\right)$	Adsorption physique et adsorption chimique
Hill et De Boer	$K_1 C = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta} - \frac{K_2 \Theta}{RT}\right)$	Adsorption physique et adsorption chimique
Kiselev	$K_1 C = \frac{\Theta}{(1-\Theta)(1+K_n \Theta)}$	Adsorption physique et adsorption chimique

### ÉQUATIONS PERMETTANT DE CALCULER LA CAPACITÉ MAXIMUM D'ADSORPTION $q_m$ ET UNE CONSTANTE K CARACTÉRISANT LES INTERACTIONS ADSORBAT-ADSORBANT

La relation classique de LANGMUIR repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée) ;
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre molécules adsorbées).

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$KC = \frac{\Theta}{(1-\Theta)} \quad (\text{éq. 1}) \quad \text{qui devient} \left( \text{avec } \Theta = \frac{q}{q_m} \right)$$

$$q = q_m \frac{KC}{(1+KC)} \quad (\text{éq. 2})$$

dont la meilleure linéarisation d'après ZHOU (1992) serait celle de WEBER (1972).

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C}{q_m} \quad (\text{éq. 3})$$

En portant  $C/q$  en fonction de  $C$ , on doit obtenir une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Kq_m$

L'isotherme de Langmuir présente l'avantage de prévoir l'existence d'une limite supérieure pour les fortes concentrations ( $\Theta \rightarrow 1$  quand  $C \rightarrow \infty$ ). Elle décrit, en outre, les phénomènes sous une forme analytique simple de façon satisfaisante aux faibles concentrations.

La relation d'ELOVICH (1962) diffère de celle de LANGMUIR par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches ; à l'équilibre, on arrive à :

$$\begin{aligned} \frac{q}{q_m} &= KC \exp \frac{q}{q_m} && \text{linéarisable en} \\ \text{Ln} \frac{q}{C} &= \text{Ln} K q_m - \frac{q}{q_m} && (\text{éq. 4}) \end{aligned}$$

Enfin, la relation de FREUNDLICH  $q = K_F C^{1/n}$ , (empirique), a été reliée par HALSEY (1952) dans le cas des gaz à un modèle thermodynamique tenant compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide. Nous avons transposé ce modèle aux équilibres liquide-solide en remplaçant la pression partielle par la concentration, terme par lequel s'exprime l'activité d'un soluté en solution diluée ; on obtient :

$$q = q_m \left( \frac{C}{C_0} \right)^{1/n} \quad (\text{éq. 5})$$

Avec  $K_F = Q_m/C_0^{1/n}$ , on retrouve bien l'équation de FREUNDLICH ( $q = K_F C^{1/n}$ ). La forme linéarisée de l'équation 5 est :

$$\text{Ln} q = \text{Ln} q_m - \frac{1}{n} \text{Ln} C_0 + \frac{1}{n} \text{Ln} C$$

Pour atteindre la capacité maximum théorique d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale  $C_0$  constante et  $m$  variable ; ainsi  $\text{Ln} q_m$  est la valeur extrapolée de  $\text{Ln} q$  pour  $C = C_0$ . Cette méthode est souvent utilisée sans justification théorique (SOUABI *et al.*, 1987, LAFRANCE, 1985). Le terme  $n$  est obtenu à partir de la pente de la droite. Si la concentration  $C_0$  n'est pas constante ( $m$ , la masse du charbon étant constante, on peut quand même obtenir  $K_F$  et  $1/n$  et, à titre de vérification, recalculer  $q$  en fonction de  $C$ ,  $K_F$  et  $n$ . D'après HALSEY (1952)  $n$  est un nombre proportionnel à l'énergie d'adsorption et, d'après ZELDOVICH (1971),  $n = Q_0/RT$ ,  $Q_0$  étant la constante énergétique de distribution numérique des sites.

## ÉQUATION PERMETTANT D'OBTENIR LA VARIATION DE L'ÉNERGIE D'ADSORPTION

En dehors du paramètre  $Q_0$  qui peut être relié à la variation de l'énergie d'adsorption, une seule équation permet d'accéder à cette variation d'énergie ( $\Delta Q$ ) ; c'est l'équation de TEMKIN (1941) formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide par ZARROUKI (1990).

Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement  $\Theta$ . Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement de surface compris entre  $0,2 < \Theta < 0,8$  pour la phase gazeuse et  $0,4 < \Theta < 0,08$  en phase liquide par ZARROUKI. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

On a :

$$\Theta = \frac{RT}{\Delta Q} \text{LnKoC} \quad (\text{éq. 6})$$

avec  $K = K_0 \exp \Delta Q/RT$  : constante d'adsorption et  $\Delta Q$  : variation de l'énergie d'adsorption. En traçant  $\Theta = f(\text{LnC})$ , la pente conduit à  $RT/\Delta Q$  et l'ordonnée à l'origine à  $RT/\Delta Q \text{Ln}K_0$ . Il reste à définir quelle est la valeur de  $q_m$  que l'on va introduire dans le degré de recouvrement  $\Theta$  ( $\Theta = q/q_m$ ). On a la possibilité de prendre la valeur de  $q_m$  déterminée à partir des équations précédentes (LANGMUIR, ELOVICH ou FREUNDLICH (dans le cas où  $C_0 = \text{cte}$ )) après vérification de la validité de cette valeur par rapport aux résultats expérimentaux  $q = f(C)$  ;  $q_m$  doit être supérieure à  $q$ . Si le processus expérimental n'est pas décrit par les hypothèses du modèle thermodynamique ou si le mode de linéarisation est mauvais, la valeur de  $q_m$  peut être manifestement erronée (cf.  $q_m$  ELOVICH du tableau 2). Certains auteurs, comme ZARROUKI (1990) prennent la valeur théorique de  $q_m$  c'est-à-dire celle obtenue à partir de la surface spécifique de l'adsorbant  $S_{\text{BET}}$  (pour le charbon F400, selon la technique B.E.T.,  $S_{\text{BET}} = 1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (valeur donnée par le fabricant) et de l'aire projetée (a) de la molécule de soluté, soit :  $N$  étant le nombre d'Avogadro. Cette valeur est la valeur maximale que l'on peut obtenir si la molécule est adsorbée sur l'ensemble de ses plus grandes dimensions. La linéarisation obtenue peut être meilleure dans ce cas là si l'expérience correspond en réalité à des taux de recouvrement plus faibles que ceux calculés à partir du  $q_m$  de LANGMUIR.

## ÉQUATIONS CONDUISANT À DES ÉNERGIES D'INTERACTION ENTRE MOLÉCULES ADSORBÉES

Deux équations conduisent à ce type de détermination. Les équations de FOWLER-GUGGENHEIM (1965) et de HILL (1946) et DE BOER (1953) transposées à la phase liquide par ZARROUKI (1990). La première est basée sur la thermodynamique statistique et tient compte des interactions entre particules adsorbées. Elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- une molécule adsorbée est liée à un site défini avec une énergie d'interaction et cette molécule peut diffuser d'un site à un autre ;
- cette énergie d'interaction est constante et indépendante du recouvrement  $\Theta$  et par conséquent du nombre et de la distribution des molécules adsorbées ;
- les molécules adsorbées sur des sites voisins les plus proches ont une énergie d'interaction égale à  $2W/Z$ .

$Z$  est le nombre de coordinations latérales c'est-à-dire le nombre de voisins les plus proches

$W > 0$  si les molécules adsorbées se repoussent

$W < 0$  si les molécules adsorbées s'attirent

- les molécules adsorbées sur des sites voisins sont distribuées au hasard sur la surface, des effets de dissociation ne sont pas envisagés.

La relation s'exprime ainsi :

$$KC = \frac{\Theta}{(1-\Theta)} \exp\left[\frac{2\Theta W}{RT}\right] \quad (\text{éq. 7}) \text{ linéarisée en}$$

$$\text{Ln}\left[\frac{C(1-\Theta)}{\Theta}\right] = -\text{Ln}K + \left[\frac{2\Theta W}{RT}\right]$$

qui permet de calculer  $K$  et  $W$ ,  $K$  étant une constante relative aux interactions adsorbat-adsorbant.

Notons que si  $W = 0$ , l'isotherme obtenue est de la forme  $KC = \Theta/(1 - \Theta)$  on retrouve l'isotherme de LANGMUIR (éq. 1) qui peut être considérée comme un cas particulier de l'isotherme de FOWLER-GUGGENHEIM.

L'équation proposée par HILL (1946) et DE BOER (1953) devient, en phase liquide :

$$KC = \frac{\Theta}{(1-\Theta)} \exp\left[\frac{\Theta}{(1-\Theta)} - \frac{K_2\Theta}{RT}\right] \quad (\text{éq. 8}) \text{ linéarisée en}$$

$$\text{Ln}\left[\frac{C(1-\Theta)}{\Theta}\right] - \frac{\Theta}{(1-\Theta)} = -\text{Ln}K_1 - \frac{K_2\Theta}{RT}$$

ce qui permet d'accéder aux deux constantes  $K_1$  et  $K_2$ .  $K_1$  est analogue à une constante d'équilibre représentant les interactions adsorbat-adsorbant et  $K_2$  est une constante énergétique d'interaction entre molécules d'adsorbat.



## ÉQUATION CONDUISANT À LA DÉTERMINATION D'UNE CONSTANTE DE FORMATION DE COMPLEXE ENTRE MOLÉCULES ADSORBÉES

Les travaux de KISELEV (1958) supposent une adsorption en couche monomoléculaire qui conduit à la relation :

$$K_1 C = \frac{\Theta}{(1-\Theta)(1+K_n \Theta)} \quad (\text{éq. 9}) \text{ linéarisée en}$$

$$\frac{1}{(1-\Theta)C} = \frac{K_1}{\Theta} + K_1 K_n$$

avec  $K_1$  : constante d'équilibre relative à l'interaction adsorbat-adsorbant et  $K_n$  : constante d'équilibre de formation de complexe entre molécules adsorbées.

Ainsi, à partir de résultats expérimentaux  $q$  et  $C$ , on peut accéder à divers paramètres : capacité maximum d'adsorption (LANGMUIR, ELOVICH), FREUNDLICH (sous certaines conditions), variation de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  (TEMKIN), énergie d'interaction, éventuellement entre molécules adsorbées  $W$ ,  $K_2$  (FOWLER-GUGGENHEIM, HILL et DE BOER), et, enfin, constante de formation de complexe, toujours entre molécules adsorbées (KISELEV). Par ailleurs, toutes les équations conduisent à la détermination d'une constante caractéristique de l'équilibre adsorbat-adsorbant. Ces paramètres s'obtiennent après linéarisation des équations : la qualité de cette linéarisation est à prendre en compte puisqu'un même phénomène physique ne peut pas répondre à toutes les hypothèses thermodynamiques contradictoires prévues dans les divers modèles, mais un résultat même négatif, donne des renseignements sur le mécanisme de l'adsorption lequel peut varier d'ailleurs selon le taux de recouvrement de l'adsorbant.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les équations ont été appliquées à des résultats expérimentaux provenant de la littérature ou de nos propres expériences (acides aminés, phénylalanine et tyrosine). Les solutés retenus, étudiés dans des conditions expérimentales similaires sont, d'une part, le phénol, l'aniline, le nitrobenzène, l'acide salicylique, le nitro-4 phénol et le méthyl-2 dinitro-4,6 phénol De Laat, (1988) et, d'autre part, la phénylalanine et la tyrosine DUSART *et al.* (1991) et le bromure de benzyldiméthyl-dodecylammonium (BBDDA) SOUABI *et al.* (1987).

L'adsorption de tous ces composés a été réalisée sur du charbon actif Chemviron F400 qui a été broyé afin d'obtenir une granulométrie  $< 80 \mu\text{m}$  pour DE LAAT et  $50 \mu\text{m}$  pour SOUABI *et al.* (1987) et DUSART *et al.* (1991). La

surface spécifique du charbon donnée par le fabricant, déterminée par B.E.T. est d'environ  $1\,100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  ; les concentrations en charbon sont de  $100\text{ mg.L}^{-1}$  avec une concentration en soluté variable mais  $< 200\text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$  sauf pour le BBDDA dont la concentration initiale est constante ( $C_0 = 3,1\text{ mmol.L}^{-1}$ ) et la concentration en charbon variable ( $2\text{ à }10\text{ mg.L}^{-1}$ ).

Les couples de valeurs  $q$  et  $C$  ont été traités dans un premier temps avec les équations linéarisées afin de déterminer les constantes et, dans un deuxième temps, les isothermes ont été reconstituées à partir des valeurs ainsi déterminées, à titre de vérification.

## LINÉARISATION DES ÉQUATIONS

Le traitement des résultats expérimentaux à l'aide des différentes équations linéarisées a été effectué. Des exemples de représentations sont données sur les figures 1, 2 pour le nitrobenzène, l'acide salicylique, le nitro-4 phénol, l'aniline et le phénol et sur la figure 3 pour la phénylalanine et la tyrosine. La linéarisation n'est pas toujours de bonne qualité, surtout pour les équations de KISELEV, HILL et DE BOER et de FOWLER-GUGGENHEIM. Les paramètres d'équilibre obtenus dans ce cas sont doublement encadrés dans le tableau 2.

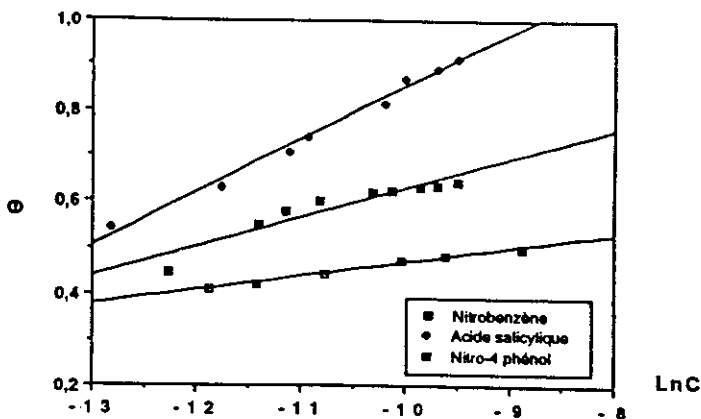
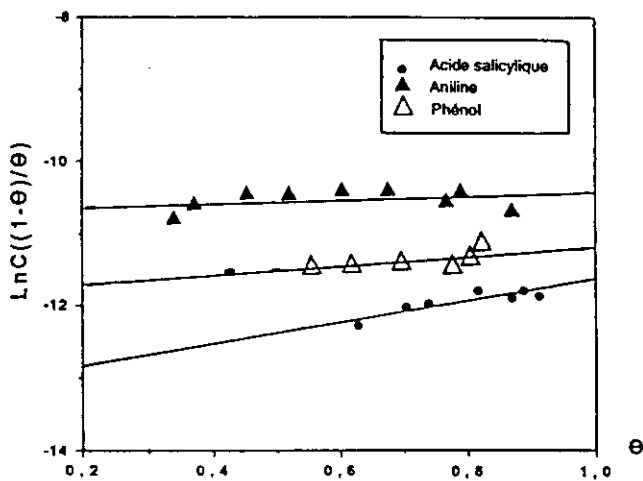
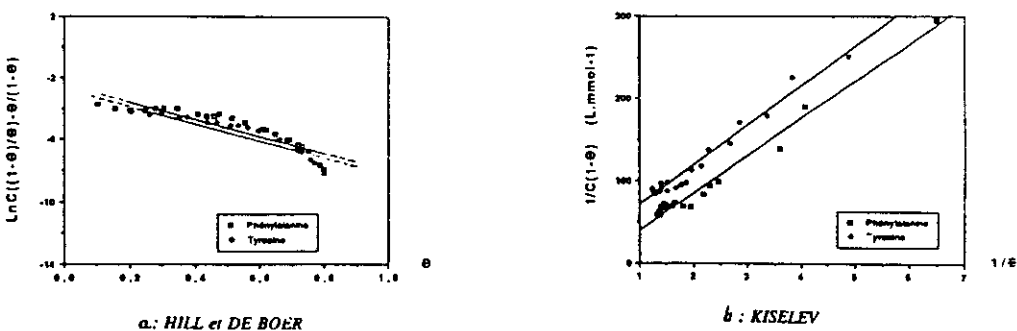


Figure 1 Représentation de l'équation de TEMKIN linéarisée pour différents composés organiques.

*Representation of the linearized TEMKIN equation for different organic compounds.*



**Figure 2** Représentation de l'équation de FOWLER-GUGGENHEIM linéarisée pour différents composés organiques.  
*Representation of the linearized FOWLER-GUGGENHEIM equation for different organic compounds.*



**Figure 3** Résultats de la linéarisation obtenus à l'aide de différentes équations pour la phénylalanine (a) et la tyrosine (b).  
*Results of different linearized equations for phenylalanine and tyrosine.*

La linéarisation des équations de LANGMUIR ou d'ELOVICH permet d'obtenir la capacité d'adsorption  $q_m$  et la constante de l'équilibre adsorbant-adsorbé. Le coefficient de corrélation obtenu est bon ( $R^2 > 0,98$ ), pour tous les composés étudiés avec l'équation de Langmuir et un peu moins bon avec ELOVICH ( $0,91 < R^2 < 0,98$ ) sauf pour les deux acides aminés ; de ce fait, la détermination de  $q_m$  est mauvaise pour les composés comme on peut le constater sur le tableau 1 ( $q_m$  est inférieur à  $q$  si on se reporte aux courbes expérimentales des figures 4 et 5 excepté pour les deux acides aminés (fig. 6

et 7). Ceci signifie que l'hypothèse de recouvrement exponentiel des sites d'adsorption n'est pas en accord avec l'expérience dans le domaine de concentration étudié. La valeur de  $q_m$  obtenue à partir de l'équation de LANGMUIR est pratiquement la même que la valeur expérimentale (palier de la courbe  $q = f(C)$ ) et sera utilisée pour les calculs ultérieurs pour tous les composés. La linéarisation que l'on obtient avec l'équation de FREUNDLICH est très bonne ( $R^2 > 0,98$ ) pour tous les composés et, dans le cas du BBDDA, on a pu calculer la valeur de  $q_m$  ( $580 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ), valeur légèrement supérieure à celle de LANGMUIR ( $550 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ); les valeurs de  $Q_0$  ( $n = Q_0/RT$ ) et  $K_f$  concernant les autres produits (DE LAËT et DUSART *et al.*, 1991) sont dans le tableau 2.

Le tracé des équations de TEMKIN (éq. 6), FOWLER-GUGGENHEIM (éq. 7), HILL et DE BOER (éq. 8), et KISELEV (éq. 9) a été effectué en introduisant la valeur de  $q_m$  défini précédemment (LANGMUIR) dans la valeur de  $\Theta$ .

**Tableau 2** Valeurs des paramètres des différentes équations pour l'acide salicylique, l'aniline, le méthyl-2 dinitro-4,6 phénol, le nitro-4 phénol, le nitrobenzène, le phénol, la phénylalanine et la tyrosine.

**Table 2** Values of the parameters ( $DQ, K...$ ) of the different equations for salicylic acid, aniline, 2-methyl, 4,6-dinitrophenol, 4-nitrophenol, nitrobenzene, phenol, phenylalanine and tyrosine.

		Ac.Sal	Anil.	Me2D46P	N-4Ph.	Phénol	Nitro B.	Phe	Tyr
Temkin	$\Delta Q \text{ kJ.mol}^{-1}$	21	12	13	46	14	80	11	10
	$K_0 \text{ L.mol}^{-1}$	$34 \cdot 10^6$	$51 \cdot 10^4$	$16 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^{10}$	$21 \cdot 10^5$	$12 \cdot 10^{10}$	$45 \cdot 10^4$	$42 \cdot 10^4$
Fowler-Guggenheim	$K \text{ L.mol}^{-1}$	$14 \cdot 10^5$	$46 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^9$	140	$1,3 \cdot 10^{10}$	$33 \cdot 10^3$	$43 \cdot 10^3$
	$W \text{ kJ.mol}^{-1}$	3	0,35	-0,3	15	0,8	35	-0,6	-0,7
Kiselev	$K_n$	-0,24	-0,64	0,24	-1,2	-0,4	-2	-0,1	0,4
	$K \text{ L.mol}^{-1}$	$7,9 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^4$	$10^5$	$1,1 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$	$45 \cdot 10^3$	$48 \cdot 10^3$
Hill et	$K_1 \text{ L.mol}^{-1}$	3	$1,4 \cdot 10^3$	87	$53 \cdot 10^4$	340	$6,5 \cdot 10^9$	$14 \cdot 10^3$	$13 \cdot 10^3$
De Boer	$k_2 \text{ kJ.mol}^{-1}$	50	23	45	4,2	29	-6,1	12	14
Elovich	$K \text{ L.mol}^{-1}$	$5,9 \cdot 10^7$	$28 \cdot 10^4$	$21 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^3$
	$q_m \mu\text{mol.g}^{-1}$	64	340	160	85	310	98	900	1150
Freundlich	$Q_0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	16	7,1	19	11	8,2	10	7,3	4,9
	$k \mu\text{mol.g}^{-1}$	211	170	537	528	312	674	18	22
Langmuir	$q_m \mu\text{mol.g}^{-1}$	460	1 060	1 030	1 690	1 260	2 500	950	950
	$K \text{ L.mol}^{-1}$	$13,02 \cdot 10^4$	$3,89 \cdot 10^4$	$16 \cdot 10^4$	$6,9 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^4$	$706 \cdot 10^4$	$55 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^5$

## TRACÉ THÉORIQUE DES ISOTHERMES

Afin de vérifier la validité des modèles, il est très intéressant et utile de recalculer  $q$  à partir de  $C$  et des paramètres déterminés à l'aide des équations précédentes. Sur la figure 8 sont portées les isothermes de FREUNDLICH et de LANGMUIR pour le BBDDA ; on note un léger écart lorsque la concentration  $C$  augmente et se rapproche de la concentration initiale ( $3,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ).

La reconstitution des isothermes de LANGMUIR, FREUNDLICH ou TEMKIN est simple ; par contre, pour les autres modèles, les variables  $q$  et  $C$  ne sont pas séparées et un traitement mathématique (donné en annexe) est nécessaire pour chaque concentration ; la valeur de  $q$  calculée (calc.) est obtenue par convergence de deux fonctions  $q = f(C)$ . Les résultats expérimentaux (fig. 4, 5, 6, 7, 8) sont bien représentés sauf pour l'aniline et l'acide salicylique (fig. 4 et 5) pour lesquels le tracé  $\Theta = f(C)$  de Kiselev et/ou HILL et DE BOER est mauvais, avec un mauvais coefficient de corrélation ( $0,73 < R^2 < 0,82$ ).

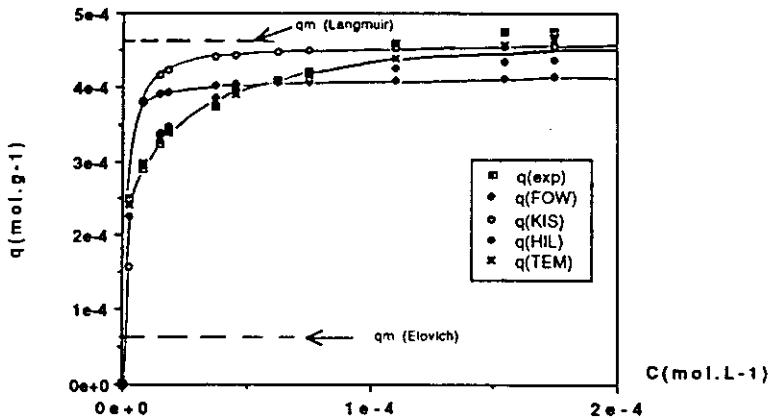


Figure 4 Comparaison des capacités d'adsorption expérimentale et calculée par les différentes équations pour l'acide salicylique.

*Comparison of the experimental and calculated adsorption capacities for the different equations, for salicylic acid.*

## ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES POUR LA SÉRIE DE COMPOSÉS

L'analyse suivante portera essentiellement sur les paramètres d'énergie afin de confronter les résultats des différents modèles.

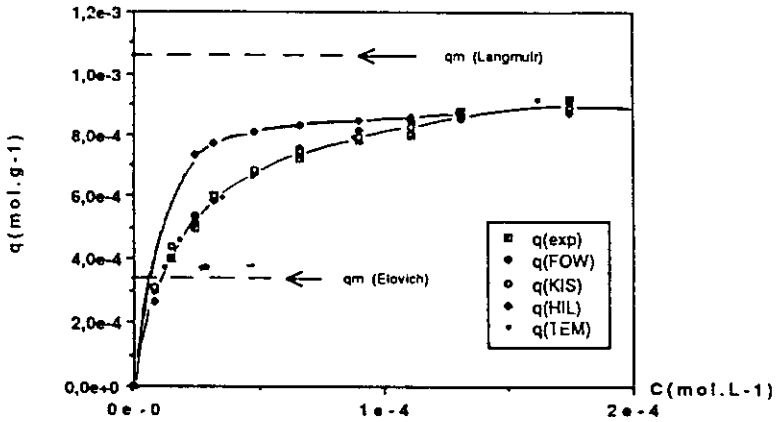


Figure 5 Comparaison des capacités d'adsorption expérimentale et calculée par les différentes équations pour l'aniline.

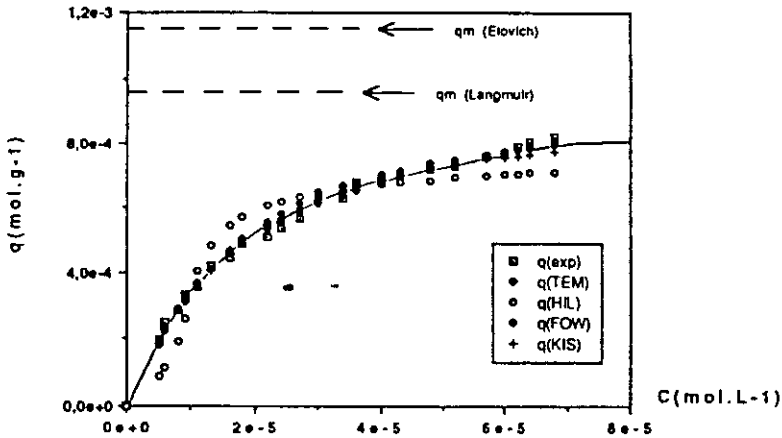
*Comparison of experimental and calculated adsorption capacities, for the different equations, for aniline.*

L'énergie ou plutôt la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  obtenue à partir de l'équation de TEMKIN (*tabl. 1 et fig. 9*) est positive quel que soit le composé étudié, ce qui signifie que la réaction d'adsorption est exothermique (substitution d'une ou de plusieurs molécules d'eau par une molécule organique). Si on essaie de trouver une systématique dans les écarts observés entre les produits, on peut estimer que le groupe nitro aurait un incrément positif (nitro-4 phénol/nitrobenzène) mais on retrouve la valeur  $\Delta Q$  du phénol pour le méthyl-2 dinitro-4, 6 phénol, ce qui laissait supposer que le groupement méthyl a un effet endothermique, ce qui paraît assez peu en accord avec l'affinité réciproque charbon-alcane ; peut-être que des facteurs structuraux (planéité par exemple) jouent un rôle. L'étude de nombreux composés adsorbés dans les mêmes conditions expérimentales permettrait d'obtenir de meilleurs renseignements. Si on refait le calcul avec la valeur théorique de  $q_m$ , le résultat global n'est pas modifié.

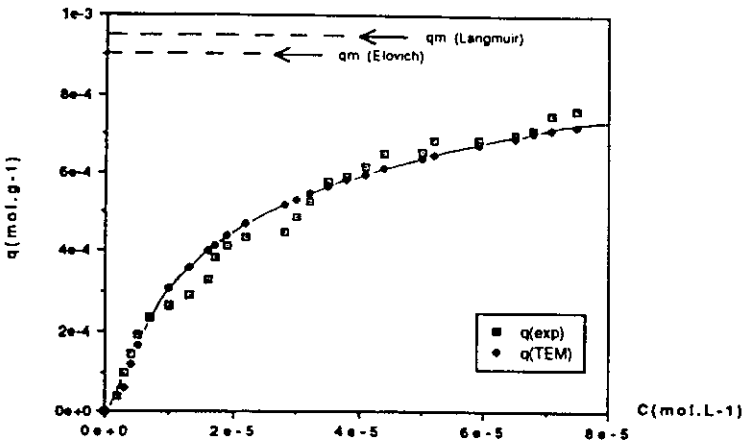
L'équation de FREUNDLICH conduit à une échelle de valeurs de  $Q_0$  ( $n = Q_0/RT$ ) moins étendue avec également un incrément positif pour  $\text{NO}_2$ .

L'équation de FOWLER-GUGGENHEIM conduit à la détermination d'une énergie d'interaction  $W$  entre molécules d'adsorbat. Si  $W$  est positif, il y a répulsion ; d'après les chiffres de tableau 1 ce serait le cas sauf pour le méthyl-2 dinitro-4, 6 phénol, la phénylalanine et la tyrosine ;  $W$  représenterait plutôt une énergie de répulsion du soluté vis-à-vis des molécules d'eau l'entourant.

La constante  $K_2$  de HILL et DE BOER, lorsqu'elle est négative indique une répulsion entre molécules adsorbées. On ne peut prendre en compte ici les résultats du tableau II puisque la linéarisation est mauvaise pour la plupart des composés avec la valeur  $q_m$  de LANGMUIR.

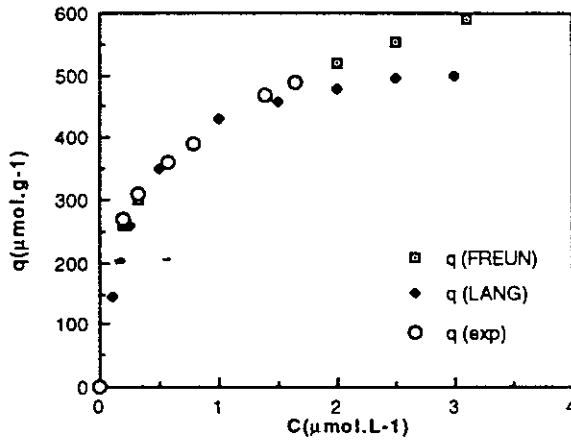


**Figure 6** Comparaison des capacités d'adsorption expérimentale et calculée par les différentes équations pour la tyrosine.  
*Comparison of experimental and calculated adsorption capacities, for the different equations, for tyrosine.*



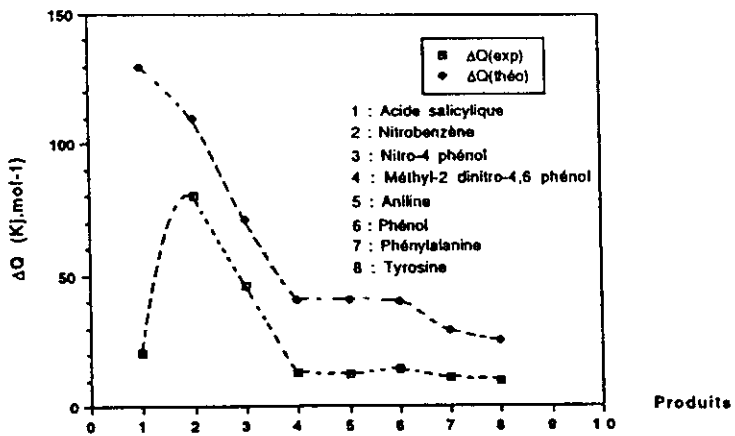
**Figure 7** Comparaison des capacités d'adsorption expérimentales et calculées par l'équation de TEMKIN pour la phénylalanine.  
*Comparison of experimental and calculated adsorption capacities for the different equations, for phenylalanine.*

Enfin, dans le cas de l'équation de KISELEV, la valeur de  $K_n$  devrait être toujours positive puisque c'est une constante d'association. Le fait qu'elle soit négative signifie qu'il n'y a pas formation de complexe entre les molécules d'adsorbat sauf pour le méthyl-2-dinitro-4,6 phénol et de la tyrosine (tabl. 1 uniquement) pour lesquels elle est faiblement positive et ceci pour des degrés de recouvrement allant jusqu'à 0,9.



**Figure 8** Comparaison des capacités d'adsorption expérimentale et calculée par les équations de LANGMUIR et FREUNDLICH pour le BBDDA.

*Comparison of experimental and calculated adsorption capacities, for the Langmuir and Freundlich equations, for the BBDDA.*



**Figure 9** Evolution de la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  de TEMKIN en fonction de la structure du produit.

*Evolution of the adsorption energy variation  $\Delta Q$  from the TEMKIN equation, as a function of compound structure.*



## CONCLUSION

A partir des grandeurs expérimentales, capacité d'adsorption et concentration résiduelle à l'équilibre, il est possible de déterminer plusieurs types de paramètres à partir de différents modèles thermodynamiques de l'adsorption. Les équations de LANGMUIR, ELOVICH ou FREUNDLICH (pour une concentration initiale constante) conduisent par linéarisation à la détermination de la capacité maximum d'adsorption  $q_m$  relative à des conditions expérimentales définies (concentration initiale du soluté ou d'adsorbant constante) ainsi qu'à celle d'une constante d'équilibre soluté-adsorbant. Notons que la représentation d'ELOVICH ne conduit pas à une détermination correcte de  $q_m$  dans la plupart des cas exposés ici. La valeur de  $q_m$  peut être plus ou moins éloignée de la valeur théorique qui suppose un recouvrement sur toute la surface spécifique du charbon.

Ces valeurs de  $q_m$  permettent de calculer deux taux de recouvrement différents qui peuvent être utilisés dans d'autres équations donnant des paramètres d'énergie.

L'équation de TEMKIN conduit au calcul de la variation de l'énergie d'interaction. Autant la linéarisation que le calcul en retour de  $q$  ont donné de bons résultats et ceci pour toutes les molécules étudiées.

L'énergie d'interaction  $W$  entre molécules adsorbées peut être déterminée à l'aide de l'équation de FOWLER-GUGGENHEIM et une énergie d'association avec celle de HILL et DE BOER. Dans pratiquement tous les cas, il y a répulsion entre les molécules adsorbées ce qui veut dire que ce sont des molécules d'eau qui entourent les molécules de soluté adsorbées. Cet entourage peut varier avec le degré de recouvrement réel du charbon. Les calculs sont à réaliser avec les deux valeurs de  $q_m$  à titre comparatif car on ne sait pas quelle proportion exacte des pores sont accessibles aux molécules.

Enfin, l'équation de KISELEV permet de déterminer une constante de complexation entre molécules d'adsorbant. La plupart des valeurs sont négatives donc sans signification physique ou voisines de zéro pour deux composés organiques. On ne peut pas juger de la validité de ce modèle qui semble peu adapté aux composés de ce type.

Enfin, le tracé théorique des isothermes permet de contrôler la qualité du modèle et d'effectuer des prévisions de l'adsorption notamment en milieu très dilué où les mesures sont souvent délicates et entachées d'erreur.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- J.H. DE BOER. « The dynamic character of adsorption », 1953, Oxford, University Press, London, England.
- J. DE LAAT. Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques, modèles sur charbon actif en grains : Interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat, n° d'ordre 485, Université de Poitiers, 1988, 51-53.
- O. DUSART, H. BOUABANE, M. MAZET. Adsorption sur charbon actif d'acides aminés dans l'eau ; détermination des paramètres d'équilibre par différentes équations. *J. Chim. Phys.*, 1991, 88, 259-270.
- S. YU ELOVICH, O.G. LARINOV. Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid adsorbents (I) equation adsorption isotherm from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izv. Akad. Nauk. USSR, Otd. Khim. Nauk*, 1962, n° 2, 209-216.
- R.H. FOWLER, E.A. GUGGENHEIM. « Statistical thermodynamics », Theory of the Properties of Matter in Equil., 1965, Cambridge Press, Cambridge.
- H. FREUNDLICH. On adsorption in solutions. *Z. Physik. Chem.*, 1906, 57, 385-471.
- G.D. HALSEY. The role of surface heterogeneity. *Advan Catalysis*, 1952, 4, 259-269.
- T.L. HILL. Localized and mobile adsorption and absorption. *J. Chem. Phys.*, 1946, 14, 1441.
- L. JOSSENS, J.M. PRAUSNITZ, W. FRITZ, E.U. SCHLUENDER, A.L. MEYERS. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* 1978, 33 (8), 1097-1106.
- A.V. KISELEV. Vapor adsorption in the formation of adsorbate mol. complexes on the surface. *Kolloid. Zhur*, 1958, 20, 348-388.
- I. LANGMUIR. Modelisation of adsorption. *Phys. Rev.* 1915, 6, 79-80.
- O. REDLICH, D.L. PETERSON. Useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 1959, 63, 102.
- S. SOUABI, O. DUSART, M. MAZET. Etude de la coadsorption de tensioactifs sur charbon actif dans l'eau. *J. Chim. Phys.*, 1987, 84, n° 4, 559-568.
- M.I. TEMKIN. Adsorption equil. and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed mols. *J. Phys. Chem. (USSR)*, 1941, 15, 296-332.
- B.M. VAN VLIET, W.J. WEBER, H. HOZUMI. Modeling and prediction of specific compounds adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents. *Water Res.*, 1980, 14, 1719-1728.
- J. Jr. WEBER. « Adsorption in physicochemical processes for water quality control », 1972, Ed. by Metcalf R.L. et Pitts J.N., Wiley interscience, N.Y., Chap. 5, 199-259.
- M. ZARROUKI. Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Thèse de l'Ecole Nat. Sup. des Mines de St Etienne, 1990, n° d'ordre 49 CD.
- J. ZELDOVITCH d'après J. FREPIATA, J. CHAUSSIDON, A. JELLI. Chimie physique des phénomènes de surface, 1971, Masson et Cie.
- M.L. ZHOU. Modelisation de l'adsorption sur charbon actif. Thèse de l'Université de Rennes. I, 1992, n° d'ordre 724, 26-32.