

ADSORPTION ISOTHERME DE L'ACIDE ACÉTIQUE PAR DES CHARBONS D'ORIGINE VÉGÉTALE

*J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip, **P. Germain

Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences,

Université de Yaoundé I B.P. 812 Yaoundé, Cameroun.

Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels,

Institut National des Sciences Appliquées, 20, avenue A. Einstein,

69621 Villeurbanne, France.

RÉSUMÉ:- Les propriétés adsorbantes de six échantillons de charbons dont deux d'AYOUS (*Triplochiton Scléroxyton*), deux d'AKOM (*Terminalia Superba*) et deux échantillons commerciaux ont été étudiées à partir des isothermes d'adsorption de l'acide acétique à 30° et 45°C. Ceci a permis de déterminer le type d'adsorption: l'adsorption obéit à l'isotherme de Freundlich ainsi qu'à l'isotherme de Langmuir de Type I avec des capacités maximales d'adsorption variant entre $0,98 \times 10^{-4}$ mol/g et $18,3 \times 10^{-4}$ mol/g. Les chaleurs d'adsorption obtenues (< 40 kJ/mol) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique exothermique.

Mots clés. - Charbons actifs, adsorption, chaleur d'adsorption.

ABSTRACT:- The adsorption properties of six samples of carbons of which two are obtained from AYOUS (*Triplochiton Scléroxyton*), two from AKOM (*Terminalia Superba*) and two obtained commercially were studied from their adsorption isotherms of acetic acid at 30° and 45°C. This study has resulted in the determination of the two types of adsorption isotherms: the Freundlich and Langmuir type I adsorption isotherms. The maximum capacities of adsorption vary between $0,98 \times 10^{-4}$ mol/g and $18,3 \times 10^{-4}$ mol/g. The heat adsorption obtained have values < 40 kJ/mol indicating a physical and exothermic type adsorption.

Key words. - Activated carbon, adsorption, heat of adsorption.

INTRODUCTION

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs, « carbonés » à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz [1 - 7].

Dans le cadre des recherches sur la valorisation de la biomasse en zone tropicale africaine en général et camerounaise en particulier, il nous a semblé opportun de nous intéresser à certaines essences dont l'abondance

est signalée et dont l'usage se limite très souvent à la menuiserie, laissant ainsi beaucoup de déchets non valorisés. La présente étude porte sur la détermination et la comparaison des propriétés adsorbantes de charbons d'AYOUS (*Triplochiton Scléroxyton*) et d'AKOM (*Terminalia Superba*) et de deux charbons actifs commerciaux utilisés pour le traitement des eaux par des sociétés industrielles basées au Cameroun. L'adsorption de l'acide acétique, en solution aqueuse par ces charbons a été étudiée, car il s'agit d'un polluant organique dont la surface spécifique se rapproche le plus de celle du diazote communément utilisé dans les expériences d'adsorption. Nous avons ainsi pu comparer la capacité d'adsorption des charbons et appréhender l'influence des divers paramètres d'obtention des charbons sur leur capacité d'adsorption à différentes températures. Cette étude se veut ainsi être une contribution au traitement des eaux: eaux domestiques pour une santé meilleure et eaux industrielles

(en amont, fabrication de jus de fruits et des boissons hygiéniques; en aval, dépollution des eaux résiduaires).

II - PARTIE EXPÉRIMENTALE

II - 1 Échantillons utilisés

Les échantillons de charbons d'AYOUS (B1 et B2) et ceux d'AKOM (B3 et B4) ont été préparés dans une cornue de laboratoire au CIRAD-FORÊTS à Nogent-sur-Marne. L'échantillon B5 est un charbon granulé à base de noix de coco carbonisées et activées à la vapeur d'eau à une température d'environ 950°C; il est utilisé pour la déchloration de l'eau [8]. L'échantillon B6 est un charbon activé en poudre préparé par la Société CECA utilisé par les Brasseries du Cameroun pour la décoloration du sucre.

Le mode d'obtention des charbons B1, B2, B3 et B4 est résumé dans le tableau I.

II - 2 Technique expérimentale

Les échantillons de charbons sont broyés, tamisés à 80µm, puis séchés à l'étuve à 110°C pendant 24h. Leur refroidissement est effectué dans un dessiccateur.

Dans des erlenmeyers, on place une masse $m = 1g$ de charbon, 50ml de solution d'acide acétique de concentration connue variant entre 0,015 et 0,15 mol.L⁻¹. Ces erlenmeyers sont ensuite fermés, placés dans un bain thermostaté réglé à la température voulue et agités de façon régulière pendant trente minutes. Les mélanges sont enfin filtrés après une heure sans agitation.

A l'issue de la filtration, un volume de 5 ou 10 ml de solution est titré par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

La quantité X de soluté adsorbé par litre de solution est déterminée par différence entre la concentration initiale C_i et la concentration à l'équilibre C_e . Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau II où $Q_e = X/m$

II - 3 Isothermes d'adsorption

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich[9,10].

Tableau I: Mode d'obtention des charbons

Dénomination	Imprégnation	T° de carbonisation (°C)	Vitesse de chauffe (°C/h)	Durée du palier de carbonisation (h)
B1	Non	700	60	5
B2	ZnCl ₂ 60%, 6heures	700	60	5
B3	Non	700	60	5
B4	ZnCl ₂ 60%, 6heures	700	60	5

Tableau II: Résultats expérimentaux

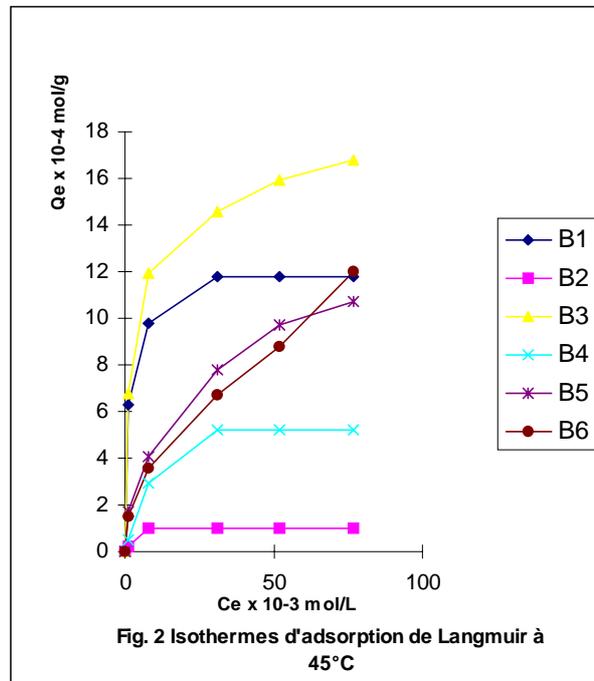
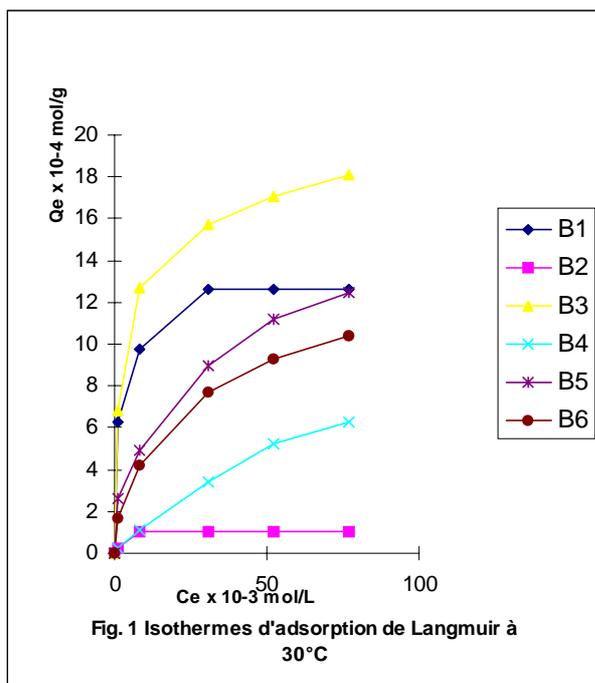
$Q_e \times 10^{-4} \text{ mol/g}$	30°C						45°C					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B1	B2	B3	B4	B5	B6
$C_e \times 10^{-3} \text{ mol/L}$												
1	6,3	0,2	6,8	0,2	2,6	1,7	6,3	0,2	6,8	0,5	1,7	1,5
8	9,8	1	12,7	1,1	4,9	4,2	9,8	1	11,9	2,9	4,1	3,6
31	12,6	1	15,7	3,4	9	7,7	11,8	1	14,6	5,2	7,8	6,7
52	12,6	1	17,1	5,2	11,2	9,3	11,8	1	15,9	5,2	9,7	8,8
77	12,6	1	18,1	6,3	12,5	10,4	11,8	1	16,8	5,2	10,7	12

II - 3 - 1 Isothermes de Langmuir

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution:

$$Q_e = Q_o K_L C_e / 1 + K C_e \quad (1)$$

où Q_e est la quantité d'acide adsorbé (mol/g) à l'équilibre, C_e sa concentration à l'équilibre (mol/L), Q_o la capacité maximale d'adsorption (mol/g) et K_L la constante de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant-adsorbé en étude. Les courbes $Q_e = f(C_e)$ obtenues sont représentées par les figures 1 et 2 aux températures de 30°C et 45°C respectivement .



$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (3)$$

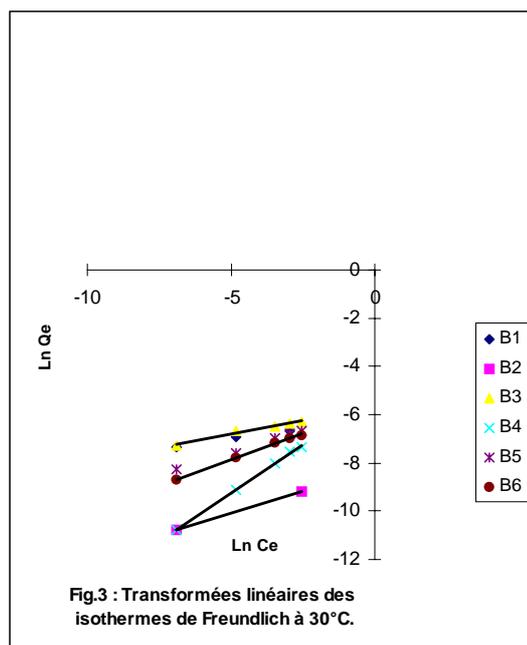
Les courbes obtenues sont celles des figures 3 et 4 .

II - 3 - 2 Isothermes de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

où Q_e et C_e ont les mêmes définitions que ci-dessus, K_F et n des constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire:



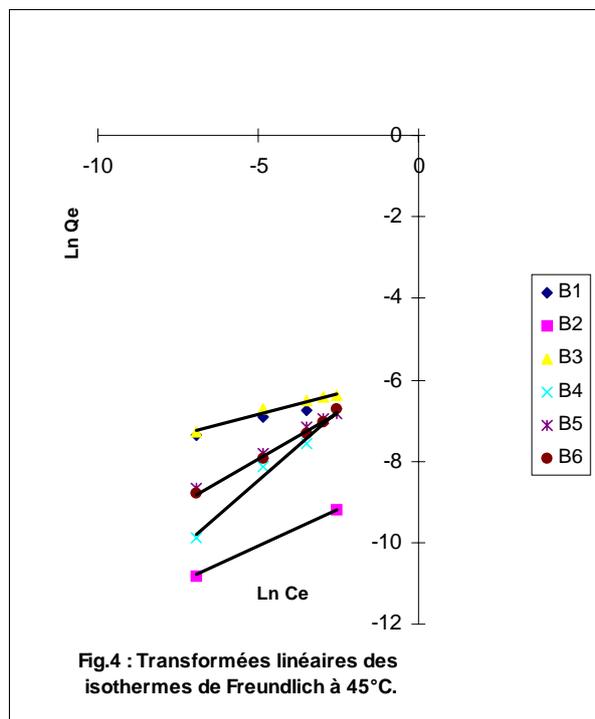


Fig.4 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich à 45°C.

III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

III - 1 Type d'adsorption

Les courbes des figures 1 et 2 sont, pour les températures étudiées, des isothermes du type I de la classification de Langmuir, type caractéristique de l'adsorbant microporeux (rayon des pores $< 20 \text{ \AA}$). L'adsorption semble être de type monomoléculaire, le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface de ces charbons car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement. Pour l'échantillon B4, à 30°C, le plateau de saturation n'est pas parallèle à l'axe des abscisses: la grande majorité des micropores de cet échantillon sont remplis pour $C_e < 31 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ et des mésopores plus larges influenceraient l'adsorption pour $C_e > 31 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, conduisant à un accroissement de l'adsorption lorsque la concentration augmente. Cet échantillon, adsorbant microporeux, contiendrait donc un pourcentage élevé de mésopores qui ne sont plus accessibles lorsque l'adsorption a lieu à 45°C. L'échantillon B2 par contre présenterait une très faible mésoporosité.

Par ailleurs, dans les conditions expérimentales utilisées et quelle que soit la température d'adsorption, l'échantillon B3 est le plus adsorbant. L'imprégnation par le chlorure de zinc 60 % pendant 6 heures n'améliore pas suffisamment le pouvoir adsorbant du charbon d'AYOUS ni celui d'AKOM,

alors que les charbons obtenus par simple carbonisation (B3 et B1) sont, dans nos conditions d'utilisation, plus performants vis-à-vis de l'acide acétique que les charbons activés B5 et B6. L'ordre du pouvoir adsorbant qui en découle est le suivant : **B3 > B1 > B5 > B6 > B4 > B2**.

Les courbes $\text{Ln} Q_e = f(C_e)$ (Figures 5 et 6) et les courbes $C_e/Q_e = f(C_e)$ (Figures 6 et 7) sont des droites dont le coefficient de régression est égal à 0,99 : l'adsorption obéit non seulement au modèle de Freundlich mais aussi au modèle de Langmuir.

Enfin, la quantité d'acide adsorbé diminue quand la température augmente, ce qui suggère qu'on est en présence d'un phénomène d'adsorption exothermique.

III - 2 Détermination de K_F et $1/n$

Les courbes $\text{Ln} Q_e = f(C_e)$ (Figures 5 et 6) ont conduit aux valeurs de K_F et de $1/n$ du Tableau III. Ces valeurs varient peu d'un échantillon à l'autre, exception faite des échantillons B2 et B4 qui, comme nous l'avons signalé ci-dessus, sont les moins adsorbants. En comparant ces valeurs à celles de travaux antérieurs [11 - 13], nous constatons qu'elles dépendent du couple adsorbant-adsorbant. L'efficacité d'un charbon est d'autant plus élevée que le coefficient $1/n$ est petit. On a donc le classement suivant : **B1 = B3 > B2 = B5 = B6 > B4** qui se rapproche de celui déduit des isothermes de Langmuir. Les valeurs de $1/n$ obtenues sont comprises entre 0,2 et 0,8 comme le prévoit Hassler [11]. Si on se réfère aux considérations mathématiques de Treybal [14], les charbons étudiés sont de bons adsorbants pour l'acide acétique.

III - 3 Détermination de la surface spécifique: S_L

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné, la molécule de ce soluté devant avoir une surface acceptable. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

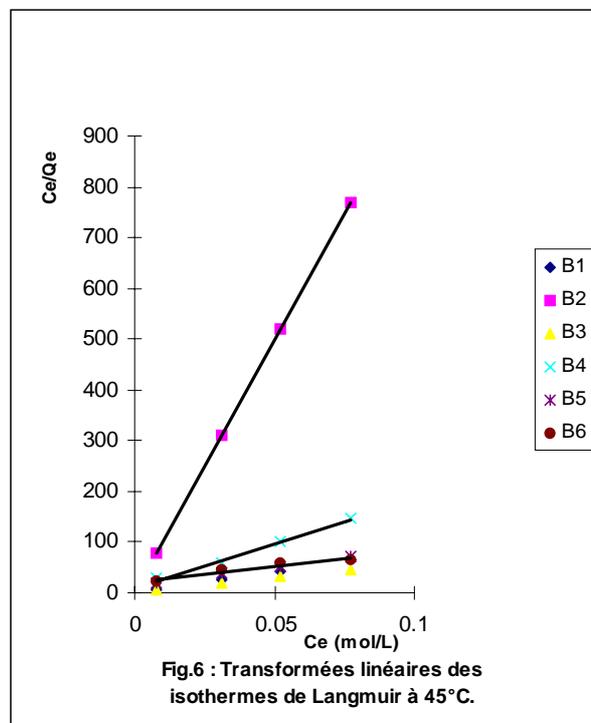
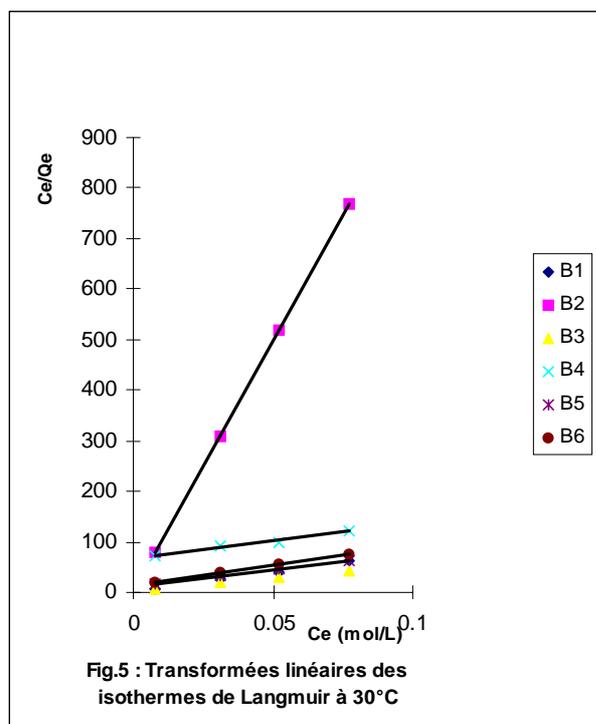
Pour la détermination des surfaces spécifiques S_L (en m^2/g), on écrit l'équation (1) sous la forme linéaire:

$$C_e/Q_e = C_e/Q_0 + 1/K_L Q_0 \quad (4)$$

On peut alors déduire respectivement Q_0 et K_L à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes $C_e/Q_e = f(C_e)$. La connaissance de Q_0 conduit à la détermination de

la surface S_L par la relation:

$$S_L = Q_o \times s \times \text{\AA} \quad (5)$$



où $\text{\AA} = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro) et $s = 21 \text{ \AA}^2$ aire occupée par une molécule d'acide acétique [15,16]. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau III et nous y avons joint les surfaces spécifiques S_{BET} obtenues par adsorption de diazote à la température de l'azote liquide [6].

Nous constatons que, aux erreurs d'expérience près, sauf pour l'échantillon B4, l'élévation de la température d'adsorption n'affecte pas la quantité Q_o d'acide acétique nécessaire pour saturer une monocouche: les valeurs obtenues sont assez voisines. Les valeurs des surfaces spécifiques obtenues nous donnent l'ordre suivant: à 30°C, $B3 > B5 > B4 > B1 > B6 > B2$ alors qu'à 45°C on a $B3 > B6 > B5 > B1 > B4 > B2$ qui correspond à celui obtenu à partir des isothermes d'adsorption. La grande surface spécifique constatée pour B4 à 30°C serait liée à la mésoporosité que nous avons signalée plus haut.

A l'exception des échantillons B2, B3 et B4 (à 30°C), les surfaces S_{BET} sont supérieures aux surfaces S_L . Les échantillons B1, B4 (à 45°C), et B5 contiennent donc un grand nombre de pores accessibles à la molécule de diazote et non accessibles à la molécule de diiode. En effet seule l'aire accessible aux molécules d'adsorbant est prise en compte. Si le diamètre des pores est plus petit que celui des molécules d'adsorbant, ces molécules ne peuvent pas pénétrer dans les pores et la surface des parois des pores n'est pas prise en compte dans l'évaluation de la surface de l'adsorbant. En choisissant un adsorbant dont les molécules sont plus petites, il sera alors possible d'atteindre ces pores [17].

III - 4 Chaleur d'adsorption

Les expériences d'adsorption de l'acide acétique ayant été menées en régime statique, à des températures assez voisines, il est possible de déterminer la chaleur d'adsorption en raisonnant à degré de recouvrement constant de la surface.

Dans ces conditions, la chaleur d'adsorption DH_{ads} est donnée par la formule de Clausius -Clapeyron

$$d(\text{Ln}C_o)/dT = -\Delta H_{\text{ads}}/RT^2 \Rightarrow \text{Ln}C_o = \Delta H_{\text{ads}}/RT \quad (6)$$

où C_o est la valeur de la concentration d'adsorbant correspondant à Q_o capacité maximale d'adsorption. Les valeurs de ΔH_{ads} obtenues sont celles du tableau III. L'adsorption est exothermique et la chaleur d'adsorption est d'autant plus faible que le charbon est peu adsorbant (B2 et B4). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par adsorption de vapeur d'eau par le charbon actif pica [18] ou par adsorption de diquat (1-1 éthylène 2-2' dipyridinium dibromure) par du charbon de noix de coco activé [19].

Tableau III : Résultats

		B1	B2	B3	B4	B5	B6
30°C	$K_F \times 10^{-3}$	2,2	0,3	3,4	5,3	3,3	3,2
	1/n	0,2	0,4	0,2	0,8	0,4	0,4
	$Q_o \times 10^{-4}$ (mol/g)	13	1	18,8	14,2	15,2	12,6
	S_L (m ² /g)	165	13	238	181	192	159
	ΔH_{ads} (kJ/mol)	-8,8	-11,2	-6,2	-9,3	-6,2	-6,5
45°C	$K_F \times 10^{-3}$	2	0,3	3	6,6	3,3	3,3
	1/n	0,2	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4
	$Q_o \times 10^{-4}$ (mol/g)	12,8	1	17,7	5,7	13	16,5
	S_L (m ² /g)	162	13	221	67	170	209
	ΔH_{ads} (kJ/mol)	-9,2	-11,8	-6,5	-9,8	-6,5	-6,8
	S_{BET} (m ² /g)	256	11	117	166	1200	
	ΔH_{ads} moyen (kJ/mol)	-9,0	-11,5	-6,3	-9,5	-6,4	-6,7

IV - CONCLUSION

Les expériences d'adsorption de l'acide acétique menées en régime statique montrent que les charbons d'AYOUS et d'AKOM sont de bons adsorbants de l'acide acétique en solution aqueuse avec des capacités maximales d'adsorption respectives égales à $12,8 \times 10^{-4}$ mol/g et $18,8 \times 10^{-4}$ mol/g à 30°C pour un temps d'équilibre d'une heure après une agitation de 30 minutes. L'adsorption obéit à la fois aux isothermes de Langmuir de Type I et aux isothermes de Freundlich.

Les surfaces spécifiques S_L obtenues montrent que la quantité adsorbée est limitée par la porosité. Lorsque le pore est rempli par croissance des couches adsorbées, l'adsorption n'a plus lieu que sur la surface externe des granules solides, surface pouvant être beaucoup plus faible que la surface des parois des pores. Les propriétés

adsorbantes des charbons sont donc essentiellement liées à la surface d'adsorption et à la structure des pores qui elles-mêmes dépendent des conditions de préparation du charbon.

Il est connu que l'adsorption des molécules organiques est une adsorption non-spécifique pour les surfaces carbonées, caractérisée par une faible valeur de la chaleur d'adsorption de l'ordre de -10 kJ/mol. Les valeurs obtenues pour nos échantillons de charbons confirment bien que les interactions avec l'acide acétique sont de nature physique : l'adsorption isotherme de l'acide acétique en solution aqueuse est donc une adsorption physique.

En raison de la multiplicité des paramètres physico-chimiques, il n'existe pas de modèle universel applicable au phénomène d'adsorption. Les meilleures conditions d'adsorption seront donc obtenues par une combinaison judicieuse de la température et du temps d'équilibre. Les charbons d'AYOUS et d'AKOM pourraient ainsi constituer des adsorbants bon marché utilisables à une température aussi proche que possible de celle des traitements des eaux usées ou polluées. Nos recherches s'orientent dans ce sens.

V-REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier M. Le Professeur J. Noah Ngamveng de l'Université de Yaoundé I pour ses remarques et suggestions.

RÉFÉRENCES

1. **J. AVOM**, (1982) « Préparation et étude physico-chimique de charbons de rafles de régimes de palmes ». *Thèse de Doctorat de 3^e Cycle*, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé-Cameroun.
2. **M. ZARROUKI**, (1990) « Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide: solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. » *Thèse de Doctorat*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne-France.
3. **W.H. LEE et P.J. REUCROFT**, (1999) « Vapor adsorption on coal-and wood-based chemically activated carbons (II) adsorption of organic vapors », *Carbon* **37**, 1, 15-20.
4. **W.H. LEE et P.J. REUCROFT**, (1999) « Vapor adsorption on coal-and wood-based chemically activated carbons (III) NH₃ and H₂S adsorption in the low relative pressure range », *Carbon* **37**,1, 21-26.

5. **C. NAMASIVAYAM et K. KADIRVELU**, (1999) « Uptake of mercury (II) from waste water by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith », *Carbon* **37**, 1, 79-84.
6. **J. AVOM, J.KETCHA. MBADCAM, C. NOUBACTEP et P. GERMAIN**, (1997) « Adsorption of methylene blue from an aqueous solution onto activated carbons from palm-tree cobs », *Carbon* **35**, 3, 365-369.
7. **A. HOUAS, I. BAKIR., M. KSIBI et E. ELALOUI**, (1999) « Étude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA 40 », *J.Chim.Phys.* **96**, 479-486.
8. **R. PAVIE**, (1987) « De nouveaux développements dans l'utilisation du charbon actif en poudre pour le traitement de l'eau potable: Eau, Industries, les Nuisances », *J. Chim. Phys.* **108**, 73-84.
9. **I. LANGMUIR**, (1918) « The constitution and fundamental properties of solids and liquids » *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361.
10. **H FREUNDLICH**, (1926) *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London.
11. **J.W. HASSLER**, (1951) *Active Carbon*. Chemical Publishing Co., Inc., Brooklyn, N.Y., pp 59-61, 105, 304.
12. **I. NGONO ABEGA**, (1994) « Comparaison des Propriétés Adsorbantes de Charbons Chimiquement Activés. *Mémoire de D.I.P.E.S II*, Ecole Normale Supérieure, Université de Yaoundé 1-Cameroun.
13. **G. FINQUENEISEL, T. ZIMNY, A. ALBINIAK, T. IEMIENIEWSKA, D. VOGT et J. V. WEBER**, (1998) « Cheap adsorbent. Part 1: Active cokes from lignites and improvement of their adsorptive properties by mild oxidation » *Fuel* **77**, 6, 549-556.
14. **R.E. TREYBAL**, (1980) *Mass transfert operations*. 3rd Edn., McGraw Hill, New York.
15. **E.P.BARRETE, L.G.JOYNER et HALENDA** (1951) *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373.
16. **D. P. SHOEMAKER, C. W. GARLANG, J. I. STEINFELD et J. W. NIBLER** (1981) *Experiments in Physical Chemistry*. 4th edition, Mc Graw-Hill Book Co., New-York, 332-337.
17. **L. BONNETAIN** (1974) *E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble: Adsorption, mesure de surface et porosité*. Journées d'Etudes, Société Coultronics.
18. **E. WOZNIAK** (1982) « Evolution de la Texture du Bois de Hêtre au cours de la Pyrolyse. Contribution aux phénomènes de transport et d'Adsorption des Matériaux ligneux. *Thèse de Doctorat d'ingénieur en Chimie physique*, Université de Haute-Alsace Mulhouse France.
19. **S. PARKASH** (1974) *Carbon* **12**, 483-491.