

Etude cinétique et thermodynamique d'adsorption de Composés phénoliques sur un matériau mesoporeux hybride organique-inorganique

[Kinetics and thermodynamics adsorption of phenolic compounds on organic-inorganic hybrid mesoporous material]

Mourad Makhoul¹, Rachida Hamacha¹, Frédéric Villières², and Abdelkader Bengueddach¹

¹Laboratoire de Chimie des Matériaux,
Université d'Oran, BP 1524, 31100 Oran, Algérie

²Laboratoire d'Environnement et Minéralurgie,
Université de Lorraine – CNRS-INSU, ENSG BP40, 54501
Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Copyright © 2013 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: The objective of this work is thus to study the kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms of two phenolic compounds phenol (PhOH) and P-hydroxy benzoic acid (4AHB) on a mesoporous material type MCM-48 functionalized with an organosilane type trimethylchlorosilane (TMCS) (MCM-48-G). At first, the study of the kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms of phenolic compounds in each single solution was performed. In a second step, a similar study was performed on a mixture of these two molecules. Several kinetic models (pseudo-first order, pseudo-second order) were used to determine the kinetic parameters of adsorption. Several adsorption models (Langmuir, Freundlich) were also used to determine the thermodynamic parameters of adsorption isotherms. The effect of three-dimensional pores of MCM-48 and comparison of adsorption of PhOH and 4AHB was examined. It was found that MCM-48-G to a significant adsorption capacity for PhOH and 4AHB, this may be related to the hydrophobicity created by the organic function of TMCS in the MCM-48-G. The results of adsorption and PhOH 4AHB were analyzed using the Freundlich and Langmuir models. It was observed that the adsorption of 4AHB was higher than PhOH. Thermodynamics of adsorption showed that the values obtained for our sample confirm well the interactions with phenol and 4AHB are physical in nature. The adsorption of pollutants on our MCM-48 (G) is a spontaneous and exothermic process.

KEYWORDS: Adsorption, kinetics, isotherm, mesoporous materials, Phenol, P-hydroxy benzoïque acid.

RESUME: L'objectif de ces travaux est ainsi d'étudier la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption de deux composés phénoliques le phénol (PhOH) et l'acide P-hydroxy benzoïque (4AHB) sur un matériau mesoporeux de type MCM-48 fonctionnalisée par un organosilane de type Triméthylchlorosilane (TMCS) (MCM-48-G). Dans un premier temps, l'étude de la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption de chacun des composés phénoliques en mono solution a été réalisée. Dans un second temps, une étude similaire a été effectuée sur un mélange de ces deux molécules. Plusieurs modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre) ont été utilisés afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption. Plusieurs modèles d'adsorption (Langmuir, Freundlich) ont également été utilisés afin de déterminer les paramètres thermodynamiques des isothermes d'adsorption. L'effet de pores tridimensionnels du MCM-48 et la comparaison d'adsorption du PhOH et 4AHB a été examiné. Il a été trouvé que MCM-48-G à une grande capacité adsorption significative pour PhOH et 4AHB; ceci peut être lié à l'hydrophobicité créé par la fonction organique du TMCS dans le MCM-48-G. Les résultats d'adsorption pour PhOH et 4AHB ont été analysés en utilisant les modèles Freundlich et Langmuir. Il a été observé que l'adsorption du 4AHB était plus haute que PhOH. La thermodynamique d'adsorption a montré

que les valeurs obtenues pour notre échantillon confirment bien que les interactions avec le phénol et 4AHB sont de nature physique. L'adsorption de nos polluants sur la MCM-48 (G) est un processus spontané et exothermique.

MOTS-CLEFS: Adsorption, cinétique, isotherme, matériaux mesoporeux, TMCS, Phénol, acide P-hydroxy benzoïque.

1 INTRODUCTION

Depuis 1992, date de leur découverte, de nouveaux matériaux mésoporeux (appelés MTS), comparables aux zéolithes (catalyseurs importants en pétrochimie), suscitent l'intérêt de très nombreux laboratoires. Ces matériaux, pour la plupart des silicates ou des aluminosilicates, possèdent une grande surface spécifique et une porosité parfaitement contrôlée. Ils se distinguent des zéolithes par des pores nettement plus gros (de 1,8 à 10 nm contre 1,3 nm au maximum pour les zéolithes). Ces matériaux offrent ainsi la possibilité d'élargir, à des molécules volumineuses, le domaine de la catalyse hétérogène ou de la séparation, de servir de nanoréacteurs, de vérifier des théories physiques telles que les modèles d'adsorption, le confinement quantique... [1]. Les MTS (Mésoporeux aux Tensioactifs Structurants, ou Micelle-Templated Silica) sont des silicates ou des aluminosilicates formés par assemblage coopératif d'une phase minérale autour d'une phase organique de micelles de tensioactifs. Les MTS sont formées par condensation de silice autour de composés organiques tensio-actifs qui seront ensuite éliminés pour laisser la place à des pores, qui pourront être le siège de réactions chimiques ou physiques contrôlées. Le processus de formation est complexe. Les phases obtenues peuvent être, selon les cas, lamellaires, hexagonales ou cubiques [2]. Il est aussi possible de greffer, par liaison covalente, des fonctions organiques à l'intérieur des pores, cette fonctionnalisation a pour but d'obtenir une surface plus hydrophobe sans changer la structure du matériau, et pour améliorer l'activité, la sélectivité, et la stabilité dans un grand nombre de réactions et de processus catalytiques de sorption[3]. Ces matériaux ont été en particulier été testés pour des applications optiques et pour l'absorption des composés organiques volatils. Certains composés organiques, le plus souvent aromatiques de type phénols, présents dans ces effluents industriels ne peuvent pas être traités par les stations d'épuration conventionnelles car leur toxicité perturbe le traitement par voie biologique. Ce travail s'inscrit dans la première étape de synthétiser et fonctionnaliser un matériau de type MCM-48, et de les testé dans une application environnementale qui consiste à l'étude de l'adsorption compétitive de ces composés aromatiques, le phénol et l'acide p-hydroxy benzoïque.

2 PRÉPARATION D'ÉCHANTILLON

Notre échantillon utilisé et de type MCM-48, il est synthétisé à partir de la composition stoechiométrique décrite par Shen et al. [4] : 1 SiO₂ ; 0,65 CTABr ; 0,5 NaOH ; 60 H₂O. Ce matériau est formé par condensation de silice de type tétraéthylorthosilicate (TEOS), autour de composés organiques tensio-actifs le bromure de cetyltriméthylammonium (CTABr) qui sera ensuite éliminé pour laisser la place à des pores, qui pourront être le siège de réactions chimiques ou physiques contrôlées.

3 GREFFAGE DU TRIMÉTHYLCHLOROSILANE (TMCS) PAR POST-SYNTÈSE

Pour obtenir une surface plus hydrophobe sans changer la structure du matériau, nous avons adopté la silylation avec le Triméthylchlorosilane (TMCS) qui est ainsi attaché en covalence au groupe silanol de la surface du matériau (Figure 1). La réaction de silylation est donnée ci-dessus :

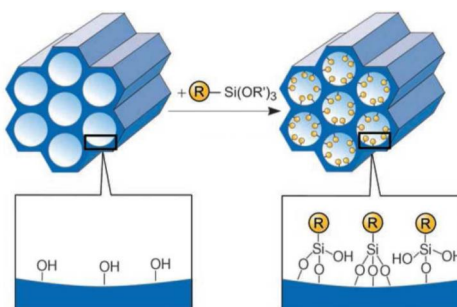
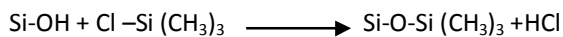


Fig. 1. Greffage post synthétique de fonctions organo/siliciques sur une phase mésoporeuse silicique à l'aide d'un groupement (R'O)₃SiR (R et R', fonctions organiques) [5]

3.1 MODE OPÉRATOIRE DE GREFFAGE PAR LE (TMCS)

Pour le greffage de notre matériau nous avons suivi le protocole de silylation décrit par X.S. Zhao [6] qui est composé des étapes suivantes :

3.2 PRÉTRAITEMENT THERMIQUE

Après avoir synthétisé le matériau, on procède au prétraitement thermique de 2 g de matériau pendant 3 h .Ce prétraitement permet surtout d'éliminer une partie de l'eau qui est liée par liaison d'hydrogène aux groupements silanols superficiels. Tout ceci est réalisable à la seule condition du choix de la température dite température optimale de déshydratation 723 K.

3.3 SILYLATION

La réaction de silylation est effectuée en agitant les matériaux siliciques avec une solution de TMCS dans le toluène (1g : 50ml) à 343K pendant 3 h.

3.4 RINÇAGE ET SÉCHAGE

Après la réaction de silylation le matériau obtenu est rincé avec deux solvants le toluène puis l'acétone, dans le but d'éliminer tous les produits qui existent sur la surface et qui n'ont pas été greffé. Enfin, la poudre est séchée à 323 K.

4 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

4.1 CARACTÉRISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRES

Le diffractogramme du matériau synthétisé est présenté (figure 2). L'allure indique des réflexions qui s'indexent facilement dans une maille cubique tridimensionnelle des pores (groupe de symétrie $Ia3d$). Il indique l'apparition d'un pic intense attribué à la réflexion (211) et d'un pic de plus faible intensité dû à la réflexion (220), de même que deux pics distincts mais d'intensité assez faible correspondant aux réflexions (420) et (332).

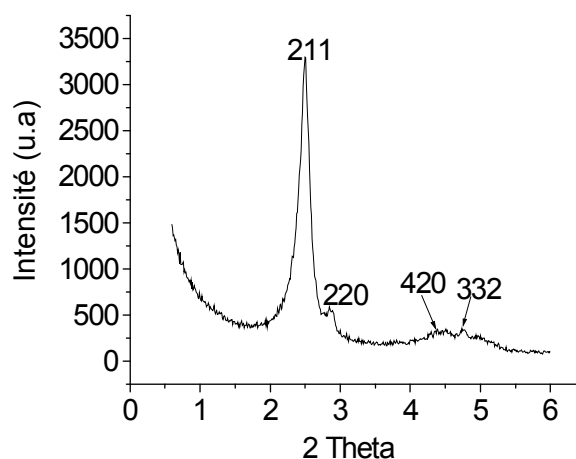


Fig. 2. Diffractogramme RX de MCM-48

4.2 CARACTERISATION PAR ADSORPTION-DESORPTION D'AZOTE A 77 K (ANALYSE BET)

La courbe d'adsorption-désorption de N₂ dans la MCM-48 (figure 3) est superposable. L'adsorption des molécules d'azote se fait aux mêmes pressions relatives que la désorption.

Pour des basses pressions, l'isotherme d'adsorption se traduit par l'apparition d'un film d'azote liquide à la surface des pores pour former les mono-multicouches. Une variation de l'isotherme entre 0.2 et 0.4 en p/p_0 indique un phénomène de condensation capillaire dans les pores et un plateau final avec une faible inclinaison à des pressions relatives élevées, correspondant à l'adsorption sur la surface externe.

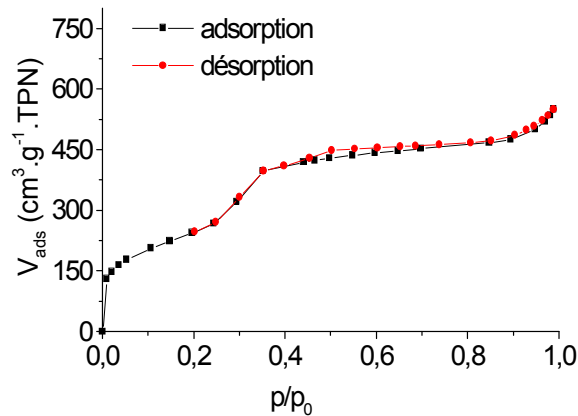


Fig. 3. N_2 sorption MCM-48

Tableau 1. Propriétés texturales

	a_0 (Å)	S (BET) ($m^2 g^{-1}$)	V méso ($cm^3 g^{-1}$)	Dp (Å)	Ep (Å)
MCM-48	86.51	925	0,65	33.30	9.82

5 ADSORPTION COMPÉTITIVE ACIDE P-HYDROXYBENZOÏQUE-PHÉNOL EN PHASE AQUEUSE

L'adsorption d'un seul constituant (phénol ou 4AHB) a représenté la première étape de notre travail. La suite de cette étude est consacrée à l'adsorption du mélange initial équimolaire binaire de ces deux composés phénoliques.

La démarche adoptée est la même que pour l'étude des constituants seuls : suivi des dynamiques d'adsorption des deux constituants à température ambiante pour déterminer le temps d'équilibre, établissement des isothermes d'adsorption à température ambiante.

5.1 ESTIMATION DU TEMPS D'ÉQUILIBRE POUR UN MÉLANGE ÉQUIMOLAIRE D'ACIDE 4-HYDROXYBENZOÏQUE ET DE PHÉNOL SUR MCM-48 GREFFÉ À TEMPÉRATURE AMBIANTE

Les dynamiques d'adsorption du phénol et du 4AHB obtenues en compétition pour un mélange équimolaire (C_0 , 4AHB = 0,8 g/L, C_0 , phénol = 0,8 g/L) mettent en évidence des différences de comportements amplifiées par rapport aux produits purs. La présentation de la dynamique d'adsorption des mélanges équimolaires 4AHB – phénol et celles de chaque adsorbant seul est représenté dans (Figure 4).

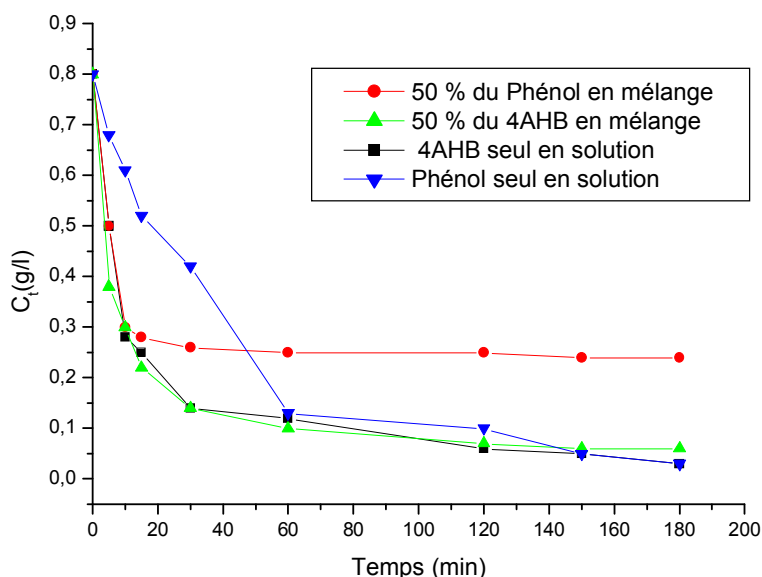


Fig. 4. Comparaison de l'adsorption d'un mélange équimolaire 4AHB – phénol avec celles du 4AHB et du phénol, seuls en solution

L'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement pour le phénol (moins de 30 minutes contre 60 minutes en phénol pur) que pour le 4AHB (plus de 120 minutes).

A l'équilibre, il reste en solution plus de phénol que de 4AHB (0,25/0,05) : en compétition dans un mélange équimolaire, le 4AHB s'adsorbe très préférentiellement.

5.2 ISOTHERMES D'ADSORPTION DES POLLUANTS EN PROPORTIONS ÉQUIMOLAIRES

La (figure 5) qui représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps permet de comparer les isothermes d'adsorption d'un mélange équimolaire (phénol + 4AHB) sur MCM-48 greffée. Les cinétiques d'adsorption des deux polluants présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du (phénol + 4AHB) sur MCM-48(G) dès les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

La cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps [7,8].

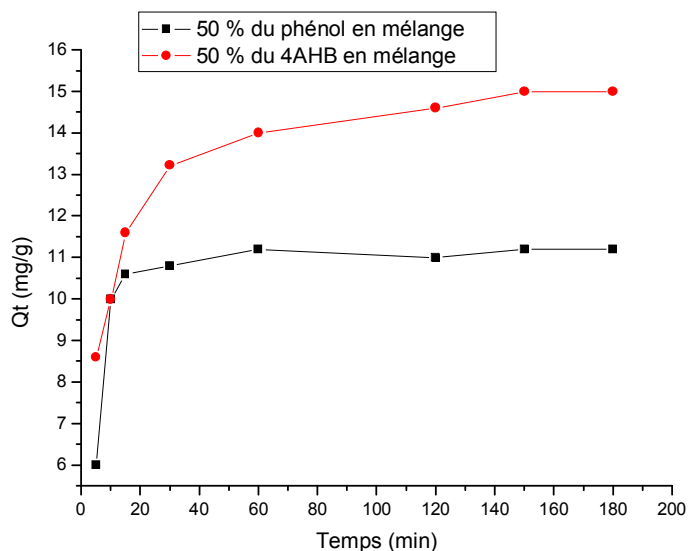


Fig. 5. Cinétiques d'adsorption du phénol et du 4AHB en mélange équimolaire ($V_{solution} = 0.01L$, $MMCM-48 (G) = 0,05 g$)

Ensuite, plus la concentration augmente, plus l'adsorption du 4AHB prend le pas sur celle du phénol : la quantité de phénol adsorbée diminue (presque saturé). Sur un même site d'adsorption, quand le phénol et le 4AHB sont en compétition, c'est le 4AHB qui s'adsorbe préférentiellement.

L'adsorption préférentielle du 4AHB s'explique principalement par la différence de solubilité des deux molécules.

Le 4AHB est environ 19 fois moins soluble dans l'eau que le phénol. En accord avec la littérature, ce phénomène est particulièrement marqué aux fortes concentrations près des limites de solubilité de l'espèce la moins soluble, le 4AHB [9]. Le caractère attracteur d'électrons du groupement $-COOH$ augmente la force des interactions entre la surface du MCM-48 (G) et le noyau aromatique.

Il est intéressant de noter que des différences relativement faibles sur les capacités maximales d'adsorption du phénol et du 4AHB, seuls en solution ne traduisent pas la très forte différence d'adsorption en compétition. C'est plutôt le paramètre KL , la constante d'adsorption (0.044 pour le 4AHB et 0.036 pour le phénol), qui traduit l'affinité d'une espèce pour l'adsorbant.

5.3 CINÉTIQUES D'ADSORPTION DES POLLUANTS EN PROPORTIONS ÉQUIMOLAIRES

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [10]. Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et Mc Kay [11] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre 2. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants.

Pour le premier ordre : la constante de vitesse k est donnée par la relation suivante :

$$\ln(q_e - q_t)/q_e = -kt$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K' est donnée par la relation suivante :

$$t/q_t = 1/2K'q_e^2 + t/q_e$$

Avec : q_e : Quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g), t : le temps de contact (min), k et K' : Constantes de vitesse d'adsorption respectivement pour le premier ordre (min^{-1}), le pseudo second ordre (g min/mg).

Les constantes de vitesse d'adsorption des polluants sur la MCM-48(G) pour le premier et le pseudo second ordre sont déterminées graphiquement (figures 6 et 7). Pour chaque polluant, nous avons calculé les constantes de vitesses pour le premier et pseudo second ordre à partir des droites obtenues.

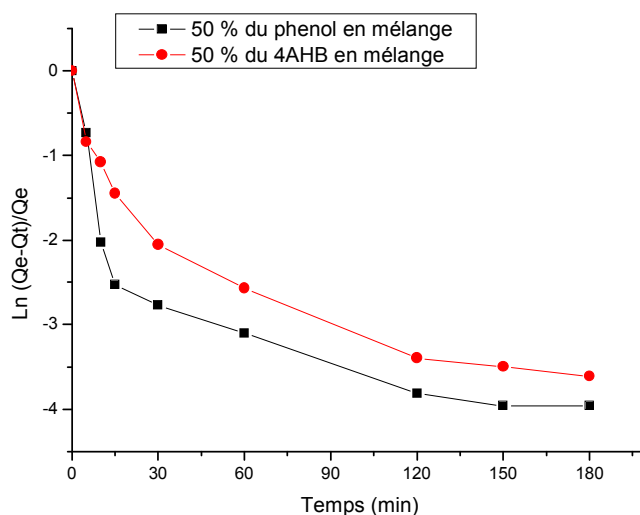


Fig. 6. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de l'adsorption du (phénol + 4AHB) par la MCM-48(G)

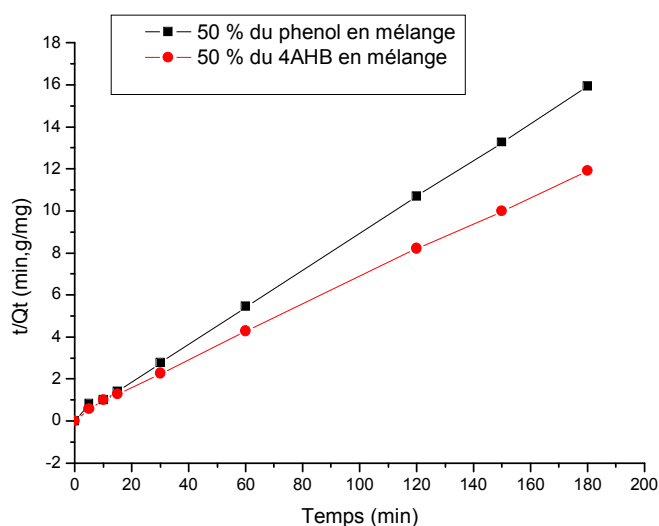


Fig. 7. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du (phénol + 4AHB) par la MCM-48(G)

Tableau 2. Constantes de vitesse de l'adsorption du phénol

Constantes de vitesse du premier ordre		Constantes de vitesse du pseudo second ordre		
$K(\text{min}^{-1})$	R^2	$K'(\text{min}^{-1}.\text{g}/\text{mg})$	R^2	$Q_e (\text{mg}/\text{g})$
1.469	0.408	0.02	0.998	12.5

Tableau 3. Constantes de vitesse de l'adsorption du 4AHB

Constantes de vitesse du premier ordre		Constantes de vitesse du pseudo second ordre		
$K(\text{min}^{-1})$	R^2	$K'(\text{min}^{-1}.\text{g}/\text{mg})$	R^2	$Q_e (\text{mg}/\text{g})$
0.016	0.687	0.008	0.999	15.384

D'après les résultats obtenus indiqués sur les Tableaux 5 et 6 nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est plus adapté pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des deux polluants par la MCM-48(G). En effet, un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.998$ pour le phénol et $R^2 = 0.999$ pour le 4AHB).

La MCM-48(G) utilisé dans ce travail a montré une nette efficacité dans la diminution de la pollution des eaux. Les expériences ont montré que les deux polluants étudiés s'adsorbent sur la MCM-48 greffé par le TMCS. Les cinétiques d'adsorption du phénol et Acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB) sur la MCM-48 greffé sont toutes les deux de type pseudo second ordre.

6 THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide va avoir pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau. Les expériences d'adsorption du phénol et acide p-hydroxybenzoïque ont été menées en régime statique.

Il est possible de déterminer la chaleur d'adsorption ΔH_{ads} par la relation suivante :

$$\ln K_{ad} = -\Delta H_{ads} / RT + \ln K_0$$

Où K_{ad} est la constante d'adsorption à l'équilibre avec $K_c = C_e / (C_i - C_e)$, R la constante des gaz parfaits (valeur usuelle $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température absolue.

La variation globale d'énergie libre ΔG_{ads} et entropie d'adsorption ΔS_{ads} qui en résultent peut se calculer selon les équations suivantes :

$$\Delta G_{ads} = RT \ln K_{ads} ; \Delta S_{ads} = (\Delta H_{ads} - \Delta G_{ads}) / T.$$

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie

ΔH_{ads} soit : $Q_{ads} = -\Delta H_{ads}$

Les données expérimentales sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4. Résultats expérimentaux de la Thermodynamique d'adsorption du Phénol et 4AHB

	T (K)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (J/mol K)
Phénol	298	-11,95	-5,57	-21,34
	308		-5,22	-21,78
	318		-5,15	-21,32
4AHB	298	-15,91	-6,98	-29,96
	308		-6,50	-30,55
	318		-6,39	-29,93

Les taux d'adsorption obtenus montrent que la quantité adsorbée est limitée par la porosité. Ces résultats montrent à la fois l'influence de la nature géométrique des matériaux mésoporeux (cubique et hexagonale) et l'hydrophobicité de la surface de ces derniers.

Les expériences d'adsorption du phénol et 4AHB montrent que la MCM-48 (G) greffé par TMCS est un bon adsorbant à 25°C.

Les isothermes d'adsorption montrent que l'adsorption des deux constituants augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

Il est bon de rappeler que, la structure cubique facilite la diffusion des molécules et leur piégeage dans les cavités. Le greffage des organosilanes par la méthode post-synthèse sur ces matériaux, est un assemblage d'une partie inorganique (silice) et une partie organique

(TMCS) ce qui augmente l'hydrophobicité de cette surface, donc sa capacité à adsorbé les molécules organiques.

L'adsorption obéit à la fois aux isothermes de Langmuir et aux isothermes de Freundlich. Dans notre cas l'adsorption est une adsorption non-spécifique caractérisée par une faible valeur de la chaleur d'adsorption de l'ordre de -11,93kJ/mol pour le phénol et de -15,91kJ/mol pour le 4AHB. Les valeurs obtenues pour notre échantillon confirment bien que les interactions avec le phénol et 4AHB sont de nature physique. L'adsorption de nos polluants sur la MCM-48 (G) est un processus

spontané et exothermique. Les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption confirment bien que les interactions entre ces polluants et le matériau sont de nature physique.

7 CONCLUSION

L'adsorption du phénol et de l'acide 4-hydroxybenzoïque sur le matériau mesoporeux de type MCM-48 greffe par le TMCS apporte de nombreuses données en réponse aux différents besoins de notre étude. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues successivement pour des solutions aqueuses de phénol, de 4AHB et du mélange phénol - 4AHB.

La représentation de ces isothermes est applicable au modèle de Langmuir et Freundlich avec une capacité d'adsorption maximale.

Les deux espèces s'adsorbent de façon analogue avec des capacités d'adsorption très semblables, montrant une légère supériorité pour l'acide.

L'adsorption compétitive phénol - 4AHB met en évidence la nette supériorité du 4AHB, si bien que l'isotherme du phénol, obtenue à partir d'un mélange initial équimoléculaire, passe par un maximum assez marqué à très faible concentration d'équilibre.

La variation de la température, de 298 K° à 318 K°, a permis de calculer la chaleur d'adsorption du phénol (-11,95kJ/mol) et de 4AHB (-15,91kJ/mol) et de confirmer que les interactions avec le phénol et 4AHB sont de nature physique.

REFERENCES

- [1] N.Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula, "Improved stability of MCM-41 through textural control," *Journal Chem Commun*, vol. 8, pp. 967-968, 1994.
- [2] A. Cauvel, D. Brunel, F. Di Renzo, F. Fajula, "Organic lining of MCM-41-type silicas," *American Institute of Physics*, vol. 1, pp. 354-477, 1996.
- [3] A. Cauvel, D. Brunel, F. Di Renzo, B. Fubini, E. Garrone, "Preferential grafting of alkoxy silane coupling agents on the hydrophobic portion of the surface of micelle-templated silica," *Langmuir*, vol. 24, no. 10, pp. 807-813, 2000.
- [4] J.L. Shen, Y.C. Lee, Y.L. Liu, C.C. Yu, P.W. Cheng, C.F. Cheng, "Photoluminescence sites on MCM-48", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 64, pp. 135-143, 2003.
- [5] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 45, no. 20, pp. 3216-3251, 2006.
- [6] X. S. Zhao and G. Q. Lu, "Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study," *Journal Phys. Chem. B*, Vol. 102, no. 9, pp. 1556-1561, 1998.
- [7] A.R. Dincer, Y. Gunes, N. Karakaya, "Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141, no. 3, pp. 529-535, 2007.
- [8] Z. Yaneva, B. Koumanova, "Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions", *Colloid and Interface Science*, Vol. 293, no. 2, pp. 303-311, 2006.
- [9] Rengaraj, S., Moon S-H., Sivabalan, R., Arabindoo, B, Murugesan, V., "Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat", *Hazardous Materials*, Vol. 89, no. 2, pp. 185-196, 2002.
- [10] S. Lagergren, S. Vetenskapsakad, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *Hand. Band.*, Vol. 24, no. 4, pp. 1-39, 1898.
- [11] Y. S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451-465, 1999.