



=الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية=  
People's Democratic Republic of Algeria  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
جامعة أحمد بوقرة بومرداس  
University M'hamed Bougara of Boumerdes  
كلية المحروقات والكيمياء  
Faculty of Hydrocarbons and Chemistry



**Département Génie des procédés chimiques et pharmaceutiques**

## **MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

**En vue de l'obtention du diplôme de Master**

***Spécialité : Génie des procédés***

***Option : hygiène et sécurité de l'environnement HSE***

### ***Thème***

**Traitement d'une solution chargée en toluène : Étude comparative  
entre l'oxydation avancée par le procédé de Fenton et l'adsorption  
sur la bentonite au CRD**

*Présenté par :*

**GRABSI BOCHRA**

*Devant le jury composé de :*

Mme BRIKI M	MCB	Etablissement	Président
Mme AISSOU S	MCB	Etablissement	Examinateur
Mme MAHDI Karima	MCB	Etablissement	Encadrant

*Année universitaire : 2024/2025*

## Remerciements

*Avant tout, je voudrais remercier Allah pour m'avoir permis d'accomplir ce travail avec courage et persévérance.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame MAHDI KARIMA, mon encadrante universitaire, dont la bienveillance et rigueur ont accompagné chacune de mes étapes.*

*Mes remerciements vont également à mon encadrant Monsieur FADOL DJAMEL et Mademoiselle OBAG IBTISSEM au Centre de recherche de boumerdes pour leurs conseils, et leur disponibilité tout au long de cette recherche, ainsi qu'à tout le personnel du CRD pour leur accueil, leur aide, et leur soutien précieux durant toute la période de mon stage.*

*Je remercie aussi le Département de génie de procédé de la faculté des hydrocarbures de boumerdes, pour l'enseignement de qualité et l'accompagnement scientifique durant ces années d'étude.*

*Je tiens à adresser toute ma reconnaissance aux membre du jury, pour leur lecture attentive et leurs remarques constrictives.*

*Enfin, je n'oublie pas toutes les personnes qui m'ont soutenue, écoutée, encouragée, ou simplement crue en moi, même silencieusement.*

*A vous tous, merci. Ce mémoire est le résultat d'un effort collectif, d'encouragement et de confiance mutuelle.*

*Merci beaucoup*

## *Dédicace*

*Je suis très heureuse de dédier ce travail à ceux qui représentent mon univers et mes racines.*

*Mon cher papa*

*Ma chère Mammon*

*Vous avez façonné ma route depuis mes premiers pas. Ce succès est le vôtre avant d'être le mien.*

*À ma sœur Meriem, ma complice de toujours*

*À mes frères, Khalil, Anes et Taki*

*À mes amies khaoula, Ikram, Dalila, Ahlem, Méllissa, wissam, Ghizlane,  
Nourhane,*

*À mes collègues et amis en spécialité HSE,*

*Et à tous ceux qui d'une manière ou d'une autre, ont croisé mon chemin durant ce parcours.*

## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Le toluène et son impact environnemental .....</b>	<b>4</b>
I.1. Introduction.....	4
I.2. Propriétés du toluène.....	4
I.2.1. Identité chimique du toluène.....	4
I.2.2. Caractéristique physique et chimique .....	5
I.3. Origines et voies d'introduction du toluène dans l'environnement .....	6
I.3.1. Source naturelle .....	6
I.3.2. Source anthropique .....	6
I.4. Impact environnemental du toluène.....	7
I.5. Effets toxicologiques du toluène sur la santé humaine .....	7
I.6. Conclusion .....	8
<b>Chapitre II : Méthodes de traitement des eaux contaminées par le toluène .....</b>	<b>11</b>
II.1. Introduction.....	11
II.2. Les procédés d'oxydation avancée .....	11
II.2.1. Classification des procédés basés sur la photolyse.....	12
II.2.2. Classification des procédés basés sur l'ozonation .....	13
II.2.3. Classification des procédés basés sur le réactif de Fenton .....	15
II.2.4. Procédé basé sur la sonolyse.....	16
II.3. Les techniques d'adsorption pour le traitement des eaux contaminées .....	16
II.3.1. Principe d'adsorption.....	16
II.3.2. Les différentes applications industrielles de l'adsorption .....	18
II.3.3. Matériaux utilisés dans l'adsorption .....	18
II.3.4. Facteurs influençant l'adsorption .....	22
II.3.5. Caractéristiques des adsorbants .....	22
<b>Chapitre III : Méthodes et matériels .....</b>	<b>26</b>
III.1. Produits chimiques utilisées .....	25
III.2. Matériels .....	25
III.3. Equipements .....	25
III.4. Caractérisation physico-chimique de la bentonite.....	25
III.4.1. Analyse par diffractomètre des rayons X (DRX).....	25
III.4.2. Analyse microscopie électronique balayage (MEB).....	26
III.4.3. Analyse granulométrique laser .....	27
III.5. L'oxydation du toluène par le procédé de Fenton .....	28
III.5.1 Description de l'expérience .....	28
III.5.2. Etude de l'effet des conditions opérationnelles sur l'oxydation avancée.....	28

III.4. L'adsorption du toluène par la bentonite.....	30
III.4.1. Description de l'expérience.....	30
III.4.2. Etude de l'effet des conditions opérationnelles sur l'adsorption .....	30
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions.....</b>	<b>35</b>
IV.1 Résultats d'analyse minéralogique de bentonite (DRX).....	34
IV.2 Résultat d'analyse MEB de la bentonite .....	35
IV.3 Résultat analyse granulométrique laser.....	36
IV.4. La courbe d'étalonnage .....	37
IV.5. L'adsorption du toluène sur la bentonite.....	38
IV.5.1. Effet du PH de la solution du toluène sur l'adsorption .....	38
IV.5.2. Effet de la concentration du toluène sur l'adsorption .....	39
IV.5.3. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du toluène .....	41
IV.5.4. Effet du temps de contact sur l'adsorption du toluène.....	42
IV.6. L'oxydation avancée par procédé de Fenton .....	43
IV.6.1 Effet de PH.....	43
IV.6.2. Effet des rapports molaire .....	46
IV.7. Analyse la demande chimique en oxygène .....	48
IV.8. Comparaison entre les deux méthodes de traitement :.....	50
IV.9. Conclusion .....	51
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>53</b>
<b>Bibliographies .....</b>	<b>55</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>57</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Chapitre I : Le toluène et son impact environnemental .....</b>	<b>4</b>
Figure II.1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles .....	12
Figure II.2 : Schéma représentent les étapes de l'adsorption [11] .....	17
Figure II.3 : image de la bentonite utilisée comme adsorbant dans le traitement des polluants .....	18
Figure II.5: image de zéolithes utilisé pour l'adsorption des polluents.....	20
<b>Chapitre III : Méthodes et matériels .....</b>	<b>26</b>
Figure III.1 : Montage expérimentale de la dégradation du toluène .....	28
Figure III.2 : Montage expérimentale d'adsorption du toluène sur la bentonite .....	30
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions .....</b>	<b>35</b>
Figure IV.1 : Diffractogramme de l'échantillon « bentonite ».....	34
Figure IV.2 : Images MEB de la bentonite brute à différents agrandissements.....	35
Figure IV.3 : Distribution en taille des particules de la bentonite brute .....	36
Figure IV.4 : La courbe d'étalonnage .....	37
Figure IV.5 : Influence du PH sur l'adsorption du toluène sur la bentonite (C=100mg/l, Temps=100min, m=250mg, température ambiante, vitesse d'agitation=400 tour/min).....	39
Figure IV.6 : Influence de la concentration du toluène sur l'adsorption (Temps=100min, m=250mg, température ambiante, vitesse d'agitation=400 tour/min, PH=4).....	40
Figure IV.7 : Influence de la masse de bentonite sur l'adsorption du toluène (C=100mg/l, Temps=100min, température ambiante, vitesse d'agitation=400 tour/min, PH=4).....	41
Figure IV.8 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du toluène sur la bentonite (c=100mg/l, Temps=100min, m=250mg, température ambiante, vitesse d'agitation=400 tour/min, PH=4) .....	42
Figure IV.9 : Le Taux de dégradation en fonction de temps dans des différent PH .....	45
Figure IV.10 : Taux de dégradation en fonction de temps dans des différent rapport molaire .....	48

## LISTE DES TABLEUX

<b>Chapitre I : Le toluène et son impact environnemental .....</b>	<b>4</b>
Tableau I.1 : identité chimique du toluène .....	4
Tableau I.2 : caractéristique physico-chimique du toluène .....	5
Tableau II.1 : Adsorbants couramment utilisés dans le traitement des polluent .....	21
<b>Chapitre III : Méthodes et matériels .....</b>	<b>26</b>
Tableau III.1 : Réactifs et solvants utilisée dans l'étude .....	25
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions .....</b>	<b>35</b>
Tableau IV.1 : Donnés expérimentale pour tracé la courbe d'étalonnage .....	37
Tableau IV.2 : Effet du PH sur l'adsorption du toluène par la bentonite .....	38
Tableau IV.3 : Effet de la concentration initiale du toluène sur l'adsorption .....	39
Tableau IV.4 : Effet de la masse de bentonite sur l'adsorption du toluène .....	41
Tableau IV.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption .....	42
Tableau IV.6 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=2 .....	43
Tableau IV.7 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=3 .....	43
Tableau IV.8 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=4 .....	44
Tableau IV.9 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=5 .....	44
Tableau IV.10 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=6 .....	44
Tableau IV.11 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/5 .....	46
Tableau IV.12 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/6 .....	46
Tableau IV.13 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/7 .....	47
Tableau IV.14 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/8 .....	47
Tableau IV.15 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/10 .....	47
Tableau IV.16 : Effet du PH sur réduction de DCO .....	49
Tableau IV.17 : Effet du rapport molaire H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> sur la réduction de DCO .....	50
Tableau IV.18 : Adsorption sur la bentonite vs Oxydation de Fenton .....	51

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>BET</b>	Brunauer–Emmett–Teller
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène
<b>DRX</b>	Diffraction es Rayons X
<b>EO</b>	Oxydation Electrochimique
<b>HT</b>	Haute Température
<b>LCK</b>	Laboratoire Chimique Kit
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>PH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>POA</b>	Procédé d'oxydation avancée
<b>ppbv</b>	Partie Par milliard en volume (Perts Per Billion by Volume)
<b>ppm</b>	Partie Par Million
<b><i>hν</i></b>	Energie d'un photon

## Introduction générale

Au cours des dernières années, une évolution rapide des activités de recherche axées sur la protection de l'environnement a été observée. Cela résulte de l'attention croissante accordée à cette problématique par les autorités sociales, politiques et législatives au niveau international, ce qui a conduit à l'adoption de réglementations de plus en plus strictes.

Le respect de normes de qualité rigoureuses est particulièrement exigé pour les substances exerçant des effets toxiques sur les organismes vivants, car elles empêchent le déclenchement des processus naturels de biodégradation. [1]

Parmi les polluants organiques préoccupants sur le plan environnemental, le toluène se distingue en tant que composé aromatique volatil largement utilisé dans l'industrie chimique, les peintures, les solvants et les procédés de raffinage. Il est fréquemment retrouvé dans les rejets industriels aqueux. En raison de sa toxicité et de sa faible biodégradabilité, le toluène est souvent classé parmi les composés organiques difficiles à éliminer des eaux usées. Il a été démontré qu'il nuit aux écosystèmes aquatiques et à la santé humaine, même à de faibles concentrations, ce qui en fait un polluant modèle idéal pour tester l'efficacité des technologies de traitement avancées. [2]

Ces technologies incluent principalement les procédés conventionnels de séparation de phase, tels que l'adsorption ou le stripping, ainsi que les méthodes chimiques d'oxydation/réduction, qui visent à transformer ou à éliminer les contaminants. L'oxydation chimique, en particulier, a pour objectif la minéralisation complète des polluants en dioxyde de carbone, eau et résidus inorganiques, ou au moins leur conversion en produits non nocifs. Lorsqu'elles sont bien maîtrisées, ces méthodes de destruction chimique offrent des solutions complètes à la problématique de l'élimination des polluants, contrairement aux méthodes de séparation physique, qui laissent en suspens la question du traitement final des déchets extraits. [1]

Dans ce contexte, le toluène a été retenu comme polluant cible dans ce travail. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer et de comparer l'efficacité de deux méthodes différentes pour son élimination en solution aqueuse : d'une part, un procédé d'oxydation avancée basé sur le réactif de Fenton, connu pour sa capacité à générer des radicaux hydroxyles très oxydants ; d'autre part, un procédé d'adsorption utilisant de la bentonite, un matériau argileux naturel, reconnu pour sa grande surface spécifique et sa capacité d'adsorption.

La comparaison de ces deux techniques permettra de mieux comprendre les avantages et les limites de chacune dans le contexte du traitement des effluents industriels contenant des composés organiques volatils tels que le toluène. Elle pourra également orienter le choix des méthodes de dépollution adaptées selon les conditions économiques, environnementales et techniques spécifiques.

Dans le cadre de cette comparaison, plusieurs paramètres opératoires seront étudiés afin d'optimiser chaque procédé. Il s'agira notamment de l'influence du pH, de la dose de réactif (dans le cas du procédé Fenton), de la concentration initiale en toluène et de la masse de bentonite (dans le cas de l'adsorption), ainsi que du temps de contact. L'effet de ces paramètres sera analysé à travers différentes techniques de caractérisation et d'évaluation des performances, dans le but de mieux cerner les conditions optimales de traitement pour chaque méthode.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur le toluène, ses sources, ses effets environnementaux et sa présence dans les eaux usées. Le deuxième chapitre est consacré aux différentes méthodes de traitement des composés organiques, notamment l'adsorption et les procédés d'oxydation avancée. Le troisième chapitre décrit les matériaux utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux mis en œuvre. Enfin, le quatrième chapitre présente, analyse et discute les résultats obtenus, en mettant en évidence l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité des deux procédés étudiés.

# Chapitre I:

## Le toluène et son impact environnemental

## I.1. Introduction

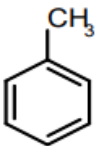
Le toluène est un composé organique relatif à la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Il est constitué d'un noyau benzénique C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> lié à un groupe méthyle (-CH<sub>3</sub>), sa formule chimique est "C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>", et il fait partie des composés aromatiques les plus couramment utilisés dans différents processus industriels. Le toluène est principalement utilisé comme solvant dans la fabrication des colorants, revêtements, et produits chimiques et pharmaceutiques. De plus, il peut être généré comme sous-produit lors de certaines opérations de raffinage du pétrole et de traitement du gaz naturel. Malgré ses nombreuses applications et son importance industrielle, le toluène est reconnu comme un polluant environnemental majeur. Cette polyvalence entre son utilité économique et ses effets nocifs sur l'eau, le sol et l'air en fait une problématique environnementale stressante qui appelle des solutions rapides et efficaces. [2]

## I.2. Propriétés du toluène

### I.2.1. Identité chimique du toluène

Le tableau I.1 présente l'identité chimique du toluène :

Tableau I.1 : identité chimique du toluène [2]

Information caractéristique	Données
Nom chimique	Toluène
Synonyme	Méthylbenzène , phénylméthane; benzène, méthyl- , toluol , méthylbenzol
Nom commercial	Methacide , Antisal
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Structure chimique	

## I.2.2. Caractéristique physique et chimique

Le tableau I.2 présente les caractéristique physico-chimique du toluène :

Tableau I.2 : caractéristique physico-chimique du toluène [2]

Propriété	Information
Poids moléculaire	92.13
Couleur	Incolore
État physique	Liquide
Point de fusion	-94.991°C
Point d'ébullition	110.625°C
Densité à 20°C	0.8631 g/cm <sup>3</sup>
Densité de vapeur	3.1 (air=1)
Odeur	Sucrée, piquante, semblable au benzène
Seuil d'odeur – Eau	0.024–0.17 mg/L
Seuil d'odeur – Air	2.14 ppm (8 mg/m <sup>3</sup> )
Solubilité - Eau à 25°C	526 mg/L
Solubilité - Solvants organiques	Miscible avec alcool, chloroforme, éther, acétone, acide acétique glacial, disulfure de carbone
Coefficients de partage Log Kow	2.73
Coefficients de partage Log Koc	1.57–2.25
Pression de vapeur à 25°C	28.4 mm Hg
Constante de Henry	6.64x10 <sup>-3</sup> atm-m <sup>3</sup> /mol
Température d'auto-inflammation	480°C (896°F)

Point d'éclair	4°C (40°F, coupe fermée); 16°C (coupe ouverte)
Limites d'inflammabilité	1.1–7.1%
Facteurs de conversion ppm à mg/m <sup>3</sup>	1 ppm=3.76 mg/m <sup>3</sup>
Limites explosives	1.27% limite inférieure

---

### **I.3. Origines et voies d'introduction du toluène dans l'environnement**

#### **I.3.1. Source naturelle**

Les volcans : Le toluène est émis lors des éruptions volcaniques. [3]

Les feux de forêts : Le toluène est généré naturellement lors de la combustion naturelle. [3]

Le pétrole brut : Le toluène est un constituant naturel du pétrole brut. [2]

L'arbre du tolu : Cet arbre libère du toluène de façon naturelle dans l'environnement. [2]

La décomposition de la matière organique : Le toluène peut être produit naturellement lors de la dégradation des matières organiques. [4]

#### **I.3.2. Source anthropique**

Les gaz d'échappement des véhicules : les gaz émis par les voitures et les camions sont riches en toluène. [5]

La manipulation des hydrocarbures : Le toluène est libéré lors du stockage et du transport des hydrocarbures. [5]

Les procédés industriels : Le toluène est utilisé comme solvant dans la fabrication de peintures, vernis, et de plusieurs produits chimiques. [2]

La fumée de tabac : Le toluène est présent dans la fumée issue de la combustion des cigarettes. [5]

Les produits domestiques : Certains produits ménagers tels que les diluants, colles et vernis contiennent du toluène. [2]

Les sites de déchets industriels : Les installations de stockage de déchets industriels peuvent libérer du toluène. [5]

Les activités agricoles : Le toluène peut entrer dans la composition de certains pesticides ou produits phytosanitaires. [2]

#### **I.4. Impact environnemental du toluène**

Le toluène peut être libéré dans l'air, l'eau et le sol aux endroits où il est produit ou utilisé. Le toluène se trouve couramment dans l'air, en particulier lorsqu'il y a une circulation automobile dense. Les données de surveillance de l'air extérieur aux États-Unis montrent que le toluène est présent à des niveaux moyens d'environ 1 à 35 parties par milliard en volume ppbv.

Les échantillons d'air intérieur peuvent contenir des niveaux plus élevés de toluène dans les endroits où des produits tels que des diluants pour peinture, des solvants ou des produits du tabac sont utilisés. Le toluène peut pénétrer dans les eaux de surface et les eaux souterraines (par exemple les puits) à la suite de déversements de solvants et de produits pétroliers. Le toluène peut également s'échapper des réservoirs de stockage souterrains dans les stations-service et d'autres installations. Lorsque des produits contenant du toluène sont placés dans des décharges ou des sites d'élimination des déchets, le toluène peut pénétrer dans le sol et l'eau à proximité du site de déchets. Il est possible que le toluène soit dégradé dans les eaux souterraines (sous la surface) principalement par des micro-organismes anaérobies.

Le toluène s'évapore facilement dans l'air ou est dégradé par des micro-organismes dans les eaux de surface. Les réservoirs de stockage souterrains qui fuient peuvent contaminer le sol avec du toluène et d'autres composants de produits pétroliers.

Le toluène présent dans les sols de surface s'évapore rapidement dans l'air et facilement décomposé en d'autres produits chimiques par des micro-organismes dans le sol. [2]

#### **I.5. Effets toxicologiques du toluène sur la santé humaine**

Une préoccupation sérieuse pour la santé est que le toluène peut avoir un effet sur votre système nerveux (cerveau et nerfs). Les effets sur le système nerveux peuvent être temporaires, tels que des maux de tête, des étourdissements ou une perte de connaissance. Cependant, des effets tels que l'incoordination, les troubles cognitifs et la perte de la vue et de l'ouïe peuvent devenir permanents en cas d'exposition répétée, en particulier à des niveaux élevés associés à l'abus intentionnel de solvants. Une exposition à des niveaux élevés de toluène pendant la grossesse, tels que ceux associés à l'abus de solvants, peut entraîner des effets sur le développement, tels qu'un retard des capacités mentales et de la croissance chez les enfants. D'autres effets sur la santé susceptible de susciter des préoccupations peuvent inclure des effets sur le système

immunitaire, les reins, le foie et la reproduction. Une seule exposition au toluène ou des expositions répétées sur quelques semaines peuvent provoquer des maux de tête et de la somnolence, et peuvent altérer votre capacité à penser clairement. Le fait que le toluène ait cet effet sur vous dépend de la quantité que vous absorbez, de la durée de votre exposition, de la fréquence de votre exposition, ainsi que de votre susceptibilité génétique et de votre âge. Une activité très dangereuse consiste à vous exposer à une grande quantité de toluène en peu de temps en inhalant/sentant délibérément de la peinture ou de la colle. Au début, vous vous sentirez étourdi. Si l'exposition continue, vous pouvez devenir étourdi, somnolent ou perdre connaissance. Lorsque l'exposition cesse, la somnolence et les étourdissements disparaissent généralement. Cependant, vous pourriez mourir, car un taux élevé de toluène peut interférer avec votre respiration et le rythme de votre cœur. Si vous inhalez délibérément de grandes quantités de toluène pendant la grossesse, des effets sur le développement, tels qu'un retard des capacités mentales et de la croissance, peuvent survenir chez les enfants. Une exposition quotidienne à des niveaux faibles à modérés de toluène sur le lieu de travail peut provoquer de la fatigue, de la confusion, de la faiblesse, des comportements de type ivresse, une perte de mémoire, des nausées et une perte d'appétit chez certaines personnes. Ces symptômes disparaissent généralement lorsque l'exposition cesse. Vous pouvez éprouver une certaine perte d'audition et de la vision des couleurs après une exposition quotidienne à long terme au toluène sur le lieu de travail. Les combinaisons de toluène et de certains médicaments courants comme l'aspirine et l'acétaminophène peuvent augmenter les effets du toluène sur votre audition.

Les chercheurs ne savent pas si les faibles niveaux de toluène que vous respirez au travail entraîneront des effets permanents sur votre cerveau ou votre corps après de nombreuses années. Si vous choisissez d'inhaler à plusieurs reprises du toluène à partir de colle ou de diluants pour peinture, vous pourriez endommager définitivement votre cerveau. Vous pourriez également avoir des problèmes d'élocution, de vision ou d'audition, une perte de contrôle musculaire, une perte de mémoire, un mauvais équilibre et une diminution des capacités mentales. [2]

## **I.6. Conclusion**

Le toluène est un composé aromatique largement utilisé dans les industries pétrochimiques et pharmaceutiques, en tant que solvant ou intermédiaire chimique. En raison de ses propriétés physico-chimiques, notamment sa volatilité et sa faible solubilité dans l'eau, il se disperse facilement dans les milieux aquatiques. Son introduction dans l'environnement peut se faire par diverses sources, telles que les rejets industriels, les fuites de carburant ou certains

produits de consommation. Une fois présent dans le milieu naturel, le toluène représente un danger important pour les organismes vivants et pour l'environnement en général, en raison de sa toxicité et de sa résistance à la biodégradation, et pour limiter ses effets nocifs, il est essentiel de mettre en place des solutions de traitement adaptées. Parmi ces solutions, on retrouve l'oxydation avancée par le procédé Fenton, ainsi que l'adsorption sur des matériaux naturels comme la bentonite, qui permettent de réduire efficacement la charge organique et d'améliorer la qualité des eaux traitées.

# Chapitre II: Méthodes de traitement des eaux contaminées par le toluène

## II.1. Introduction

La présence des polluants organiques et inorganiques dans les eaux est très inquiétante à cause de leur toxicité et de leurs effets nocifs sur l'environnement. Même si ces polluants sont souvent détectés à de faibles concentrations, leur présence continue peut causer des graves problèmes environnementaux. C'est pourquoi le développement de techniques de traitement efficaces est essentiel pour protéger la santé humaine et la qualité de vie.

## II.2. Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont toujours été utilisés pour combler le fossé entre les performances des traitement physico-chimique et biologique conventionnels les normes environnementales. Ils sont des technologies qui visent la dégradation complète des polluants organiques récalcitrants en utilisant la formation in situ de radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ), ces radicaux sont des espèces hautement réactives capables d'oxyder une large gamme de composés organiques jusqu'à leur minéralisation complète. [6]

Ces procédés jouent un rôle particulièrement important dans l'élimination des polluant d'origine anthropique, notamment les composés organiques issus des activités pétrolières tels que le toluène. Pour cette raison ils ont donc été au centre de nombreuse études et expérimentales pendant plusieurs années. Cependant, malgré les avancée signification réaliser les procédés d'oxydation avancée ne sont pas encore pleinement développer et ont pas atteint un stade de maturité technologique complet. [7]

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique....

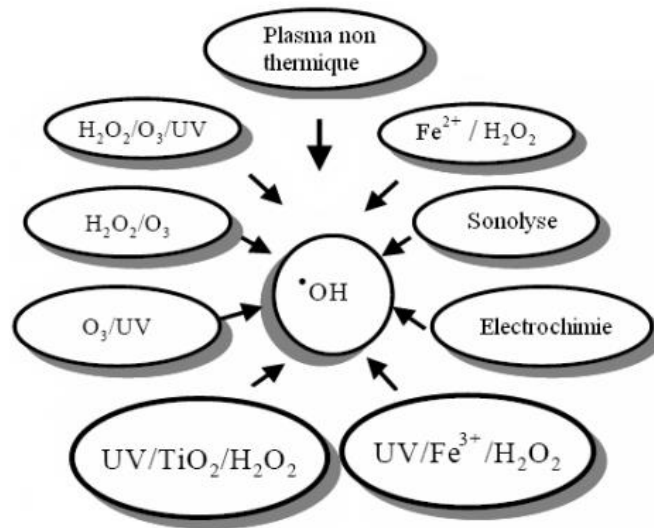


Figure II.1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $\bullet\text{OH}$  par des composés organiques et/ou inorganiques.[8]

## II.2.1. Classification des procédés basés sur la photolyse

### II.2.1.1 Irradiation UV

La photolyse implique la dégradation des polluants par la lumière UV, qui casse directement les liaisons chimiques. Les applications comprennent la dégradation des colorants, l'élimination des composés organiques volatils (COV) et les surfaces autonettoyantes. Cependant, les limitations incluent le besoin de sources UV, qui peuvent être énergivores, et la baisse d'efficacité dans les eaux troubles ou colorées qui absorbent ou diffusent la lumière UV. [1]

### II.2.1.2 UV / H2O2

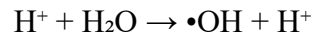
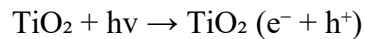
Dans cette méthode, l'irradiation UV permet de décomposer le peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles :



Cette approche est efficace pour éliminer une grande variété de micropolluants et ne génère pas de sous-produits secondaires nocifs, ce qui en fait une méthode respectueuse de l'environnement.[1]

### II.2.1.3. Photocatalytique (photocatalyse)

La photocatalyse repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur, tel que le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), activé par une source lumineuse (UV). L'irradiation excite les électrons du semi-conducteur, créant des paires électron-trou (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) qui génèrent des espèces oxydantes puissantes comme le radical hydroxyle (•OH) à la surface du catalyseur :



$h$  : constant de Planck

$\nu$  : la fréquence de la lumière

La photocatalyse solaire offre des avantages en matière de durabilité, mais souffre d'une faible efficacité quantique et de pertes dues à la diffusion de la lumière dans les eaux troubles. Les applications comprennent la dégradation des colorants, l'élimination des composés organiques volatils (COV) et les surfaces autonettoyantes. Cependant, les limitations incluent le besoin de sources UV, qui peuvent être énergivores, et la baisse d'efficacité dans les eaux troubles ou colorées qui absorbent ou diffusent la lumière UV. En photocatalyse, la récupération et la réutilisation du catalyseur peuvent être difficiles, et le processus peut nécessiter des temps de réaction longs pour la dégradation complète de certains polluants. [1]

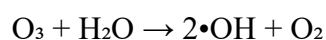
## II.2.2. Classification des procédés basés sur l'ozonation

### II.2.2.1. L'ozonation simple

L'ozone est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire. L'ozone est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, ce qui explique son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, de fait de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site.

L'ozone peut être produit soit à partir d'oxygène pur, soit à partir d'air avec un rendement d'environ deux fois plus faible. De plus, l'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide.

À 20 °C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min. La réaction suivante indique la décomposition de l'ozone en solution aqueuse :

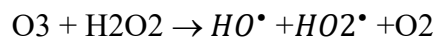


L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon deux voies : une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse ou bien une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire. Les réactions directes par O<sub>3</sub> sont hautement sélectives et relativement lente<sup>0</sup>s, donc les réactions radicalaires sont extrêmement rapides et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire.

Le procédé est très efficace pour l'oxydation des polluants organiques et microbiologiques. Toutefois, l'ozone présente une faible solubilité dans l'eau, ce qui peut limiter son efficacité sans un contrôle précis des conditions opératoires. [8]

#### **II.2.2.2. Peroxone O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Les études montre que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, base conjuguée du peroxyde d'hydrogène. En effet la décomposition de O<sub>3</sub> en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation des radicaux réactifs. Pour cette raison, le couplage O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux.



Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O<sub>3</sub>, la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, présence des réactions parasites consommant les HO<sup>•</sup> et le type de polluant. En revanche, la peroxonation présent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent. [8]

#### **II.2.2.3. O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV**

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques. [9]

## II.2.3. Classification des procédés basés sur le réactif de Fenton

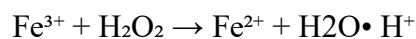
### II.2.3.1 Fenton simple

Le procédé de Fenton utilise un mélange de fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour générer des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) dans des conditions bien étudiée. La réaction suit un mécanisme cyclique où  $\text{Fe}^{3+}$  est réduit en  $\text{Fe}^{2+}$ , maintenant ainsi la production des radicaux. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

1. Réaction de base de fenton :



2. Régénération de fer : pour maintenir la réaction



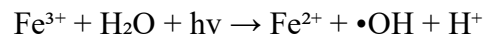
Ce procédé présente l'avantage d'être simple et efficace pour la dégradation des polluants organiques solubles, la rapidité des réactions, et l'utilisation de réactifs peu coûteux et facilement disponibles. Mais présentent des inconvénients tels que la production de boues ferriques et une plage de pH d'opérabilité étroite. Les variantes hétérogènes de Fenton, utilisant des catalyseurs solides (par exemple les oxydes de fer), réduisent les problèmes de boues et élargissent la plage de pH. L'oxydation de Fenton peut avoir un large éventail d'applications, mais les coûts des réactifs et l'instabilité du  $\text{H}_2\text{O}_2$  restent des limitations. [1,]

### II.2.3.2. Oxydation électrochimique

L'oxydation électrochimique (EO) utilise un courant électrique appliqué pour dégrader les polluants à la surface des anodes ou via des oxydants électrogénérés. L'oxydation directe implique un transfert d'électrons des molécules organiques vers l'anode, Alors que l'oxydation indirecte utilise des médiateurs comme l'hypochlorite ou le peroxodisulfate. Le choix du matériau de l'électrode (par exemple le platine) influence l'efficacité et la sélectivité. L'EO est appréciée pour sa flexibilité opérationnelle, sa capacité d'échelle, et sa compatibilité avec les eaux usées à haute salinité, comme le lixiviat des décharges. Parmi les défis on trouve l'encrassement des électrodes, les coûts d'investissement élevés, et une forte demande énergétique. Les recherches récentes se concentrent sur des systèmes hybrides combinant l'EO et la photocatalyse pour améliorer les performances. [8]

### II.2.3.3. Photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton est une extension du procédé Fenton, dans lequel une irradiation UV ou solaire est utilisée pour régénérer les ions ferreux à partir des ions ferriques, amplifiant ainsi la production de radicaux hydroxyles :



Cette méthode améliore significativement l'efficacité du procédé Fenton, permettant une minéralisation plus rapide des contaminants et une réduction des besoins en réactifs. [10]

### II.2.4. Procédé basé sur la sonolyse

La sonolyse utilise des ondes ultrasonores (20 MHz – 400MHz) pour induire des bulles de cavitation dans l'eau. L'effondrement des bulles génère des températures localisées ( $\approx 3000$  °C) et des pressions élevées, thermolysant l'eau en radicaux  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{H}\bullet$ . Le procédé est particulièrement efficace pour les polluants hydrophobes et volatils, qui s'accumulent à l'interface des bulles. Les avantages de la sonolyse incluent la possibilité d'opérer dans des conditions ambiantes et sans additifs chimiques. Cependant, le processus présente des limites telles qu'une faible efficacité énergétique, des coûts d'exploitation élevés et une évolutivité limitée pour les applications à grande échelle. L'efficacité de la sonolyse également influencée par des facteurs comme la fréquence et l'intensité ultrasonores, et par les propriétés physico-chimiques des eaux usées. [8]

## II.3. Les techniques d'adsorption pour le traitement des eaux contaminées

### II.3.1. Principe d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, c'est donc un phénomène de surface. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface d'un solide. Ce phénomène est dû à des forces de Van Der Waals et des liaisons hydrogène entre les atomes ou les groupements d'atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant en contact du solide. L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores. Il existe 5 types d'interfaces : (Gaz/solide) (Gaz/liquide) (Liquide/liquide) (Liquide/solide) (Solide/solide), et pour chacun de

ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celles où elles constituent des mélanges.

Généralement, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz/solide et liquide/solide. Le solide qui est siège de cette adsorption est appelé « adsorbant » : le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé « adsorbat ». [11]

Mécanisme d'adsorption :

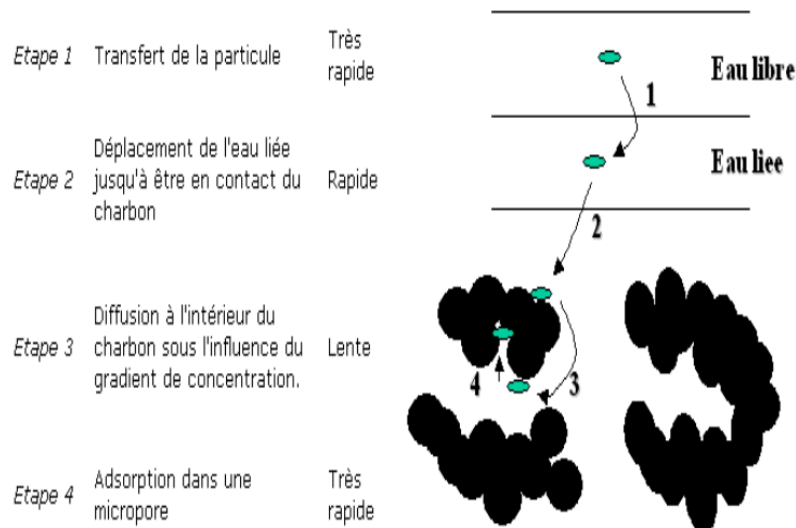


Figure II.2 : Schéma représentant les étapes de l'adsorption [11]

Il existe deux types de processus d'adsorption, l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption

**Adsorption chimique** : La chimisorption est une étape intermédiaire dans la plupart des réactions catalytiques. Un exemple de processus d'adsorption chimique est la formation du dioxyde de carbone lorsque l'oxygène s'adsorbe sur un substrat carboné. En général, l'adsorption chimique est plus lente et très sensible à la température, elle nécessite une température plus élevée pour la désorption des gaz. [11]

**Adsorption physique** : L'adsorption physique se produit lorsque les forces d'attraction secondaires dites de Van Der Waals lient la molécule qui s'adsorbe à la surface du substrat. La chaleur développée est du même ordre que celle qu'on observe dans la liquéfaction des gaz. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées, elles correspondent à des énergies faibles. La physisorption est normalement un processus instantané même aux

températures basses : elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent. [11]

### **II.3.2. Les différentes applications industrielles de l'adsorption**

1. Traitement des gaz dans l'industrie pétrochimique
2. Traitement des eaux usées (domestiques et/ou industrielles)
3. Traitement de désodorisation des eaux.
4. Traitement de décoloration des eaux.
5. Traitement de la micropollution organique et inorganique des eaux.
6. Traitement d'air [11]

### **II.3.3. Matériaux utilisés dans l'adsorption**

#### **II.3.3.1. Adsorption sur la bentonite**

« La bentonite est une roche essentiellement composée d'un minéral argileux cristallin formé par la dévitrification et l'altération chimique d'un matériau igné vitreux, généralement un tuf ou une cendre volcanique. »

Ils précisent également que :

« Le minéral argileux caractéristique présente une texture micacée avec une clivabilité facile, une biréfringence élevée, et une structure héritée du tuf ou de la cendre volcanique ; il s'agit généralement de montmorillonite, et plus rarement de beidellite. »



Figure II.3 : image de la bentonite utilisée comme adsorbant dans le traitement des polluants

Les propriétés des bentonites dépendent du fait qu'elles sont composées de minéraux argileux de type smectite, et les propriétés de la smectite, à leur tour, dépendent de sa composition chimique, de sa structure atomique et de sa morphologie. Le minéral est composé d'unités en feuillets de silice et d'alumine arrangées de telle manière que les smectites sont essentiellement des livres de feuillets ou des lattes, ou des faisceaux d'aiguilles. Les feuillets, lattes ou aiguilles individuels sont faiblement liés entre eux – en fait, l'eau peut pénétrer entre les feuillets, lattes ou aiguilles en les séparant. En conséquence, les argiles smectitiques sont facilement dispersées dans l'eau en particules extrêmement petites.

Les bentonites ont une grande variété d'utilisations dans de nombreuses industries différentes. Elles sont des composants dans de nombreux produits commerciaux. De plus, la présence d'un composant bentonite dans les argiles et les sols peut affecter de manière significative les propriétés de tels matériaux, et donc être d'importance en agriculture, en ingénierie de la construction, en céramique, etc. L'utilisation des bentonites dépend de leurs propriétés, il est donc souhaitable de considérer les utilisations et les propriétés ensemble. [12]

### **II.3.3.2. Adsorption sur le charbon actif**

Le charbon actif obtenu par décomposition pyrolytique de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe et généralement tout composé organique est historiquement le premier matériau à avoir été utilisé. Son activation peut se faire selon les procédés suivants :

L'activation physique qui suit deux phases : la carbonisation à des températures relativement modérées (400 à 500°C) dont le but est d'éliminer des composés organiques dans la structure du charbon, puis, l'activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800°C conduisant à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>).

L'activation chimique consistant à imprégner le charbon par des corps tels que ZnCl<sub>2</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, et à calciner le mélange. Le mécanisme d'activation des pores est assez mal connu. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites élémentaires de graphite. L'espace entre ces cristallites constitue la microporosité du charbon, et l'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores rend la sélectivité du matériau très faible. Les applications du charbon actif dans les procédés industriels sont grandes, et vont du traitement des eaux à la décoloration de liquides organiques (sucres, ...) en passant par la purification de l'air. [11]



Figure II.4: image de charbon actif utilisé dans l'adsorption des polluents

### II.3.3.3. Adsorption sur la zéolite

La méthode de synthèse des zéolithes, résulte d'une cristallisation hydrothermique de gels aluminosilicates réactifs ou de solution dans un environnement basique. Ces gels sont formés en mélangeant de la silice avec une solution d'aluminate en présence d'hydrogène alcalin et/ou de bases organiques. Ils cristallisent dans un système hydrothermique fermé à une température élevée, généralement comprise entre 100 et 200°C. La pression est voisine de la pression de vapeur saturante de l'eau à ces températures. Quant au temps de cristallisation requis, il varie entre quelques heures et plusieurs jours.



Figure II.5: image de zéolithes utilisé pour l'adsorption des polluents

Il existe trois grandes propriétés qui rendent les zéolithes importantes du point de vue technologique : leur sélectivité et leurs performances, leurs propriétés échangeuses d'ions, et leurs caractéristiques catalytiques actives. Les plus importantes, du point de vue commercial, sont les zéolithes A, X, Y et ZSM-5. Elles possèdent un nombre de propriétés caractéristiques important : un haut degré d'hydratation et une facilité à se déshydrater, une basse densité et un

volume important, une fois déshydratées , une stabilité du réseau structural cristallin après déshydratation ,des propriétés d'échange des cations , des chaînes de taille moléculaire uniforme dans les cristaux déshydratés, une capacité d'adsorption de composés gazeux, des propriétés catalytiques avec des protons H<sup>+</sup> à changement de forme, des propriétés électriques particulières. [11]

### II.3.3.4 Autre adsorbants

Le tableau II.1 présente es adsorbants les plus couramment utilisés :

Tableau II.1 : Adsorbants couramment utilisés dans le traitement des polluent

Adsorbant	Type d'adsorption	Exemple d'application
Biocharbons	physique	Elimination des colorants et polluants organiques
Argile modifiée	chimique	Elimination des ions métalliques Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Oxyde de fer	chimique	Elimination de l'arsenic dans l'eau
Polymère adsorbant	Chimique/physique	Adsorption des solvants
Nanomatériaux	Physique/chimique	Élimination des contaminants pharmaceutiques
Silicate		
Résines échangeuse d'ions	Chimique	Démétallisation et adoucissement de l'eau.
Alumine	Physique / Chimique	Séparation des gaz

### II.3.4. Factures influençant l'adsorption

**Température** : L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. [11]

**Natures de l'adsorbant** : L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé. [11]

**Natures de l'adsorbat** : Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue. [11]

**La concentration des adsorbats** : lorsqu'un liquide est adsorbé sur un solide, a une concentration plus élevée de l'adsorbat, l'ampleur de l'adsorption est plus grande, à condition que la température reste constant. [13]

**Surface spécifique** : La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. [11]

**PH de milieu** : le nombre d'hydrogène est une facture important qui influence fortement le processus d'adsorption, car un changement de la valeur du PH modifie la charge de la surface d'adsorbant et change également l'état de l'adsorbant dans la solution. [14]

### II.3.5. Caractéristiques des adsorbants

**Porosité** : Elle indique la présence de petites pores à la surface du matériau adsorbant, et ces pores jouent un rôle important dans le processus d'adsorption. Pour étudier cette propriété, on

utilise la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permet d'observer la morphologie de surface à une très grande échelle, jusqu'à des dimensions nanométriques. Elle repose sur l'envoi d'un faisceau d'électrons concentrés vers l'échantillon. Lorsque ces électrons interagissent avec la matière, ils produisent différents types de signaux, comme les électrons secondaires, qui sont ensuite recueillis pour former une image très détaillée de la surface. [11,15]

**Surface spécifique** : correspond à la surface totale disponible par gramme de matériau solide. C'est une caractéristique essentielle dans les phénomènes d'adsorption, car les interactions entre les molécules de polluant et l'adsorbant se produisent principalement à la surface.

Pour mesurer cette propriété, on utilise généralement la méthode BET (Brunauer–Emmett–Teller). Cette technique repose sur l'adsorption d'un gaz inerte, comme l'azote, sur la surface de l'échantillon, dans des conditions contrôlées de pression et de température. Ensuite, on calcule la quantité de gaz adsorbé pour déterminer la surface totale.

Les résultats du test BET permettent de connaître : la taille des pores, leur distribution, et l'état de développement de la structure de surface du matériau. Quand le matériau possède des pores fins et bien répartis, sa surface spécifique est plus grande, ce qui le rend plus performant pour l'adsorption. [11,16]

**La cristallisation** : Elle indique l'ordre d'agencement atomique dans un matériau solide. Grâce à l'analyse par diffraction des rayons X, on peut étudier le degré de cristallinité du matériau adsorbant. Si la matière est bien cristallisée, on observe des pics nets et bien définis. En revanche, une matière peu cristallisée donne des pics larges ou des courbes diffuses.

La technique DRX permet ainsi de savoir si le matériau possède une structure cristalline stable, ce qui est important pour comprendre sa réactivité et sa capacité à retenir les polluants. Elle permet aussi de détecter les modifications structurelles après l'adsorption ou un traitement. [17]

**Distribution granulométrique** : Elle représente la taille des particules réparties dans la matière, qu'elles soient très petites (nanométriques) ou plus grandes.

Lorsque les particules sont petites, la surface spécifique devient plus grande, ce qui entraîne une augmentation de l'adsorption. En revanche, si les particules sont plus grosses, la surface spécifique diminue, ce qui limite la capacité d'adsorption du matériau.

Pour mesurer cette propriété, on utilise la technique d'analyse de la distribution granulométrique par diffraction laser. [18]

# Chapitre III: Méthodes et matériels

### III.1. Produits chimiques utilisées

Le tableau III.1 présent les différents réactifs et solvants utilisés dans cette étude :

Tableau III.1 : Réactifs et solvants utilisée dans l'étude

Produit chimique	Toluène pur	Sulfate de fer hyptahydraté	Peroxyde d'hydrogène	Acide sulfurique	Hydroxyde de sodium	Eau purifier	Bisulfate de sodium	Réactif LCK314
Formule brut	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (99.7%)	FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1M)	NaOH(0.1M)	H <sub>2</sub> O	NaSO <sub>3</sub>	
La masse molaire	92.14	278.03	34.02	98.09	39.998	18.016	126.05	

### III.2. Matériels

Balance analytique

Agitateur magnétique

PH mètre

Bécher 500ml

Erlenmeyer de 200ml

Micropipette

Burette

Tube pour prélèvement des échantillons

### III.3. Equipements

Spectrophotomètre HACH DR19000

Spectrophotomètre UV-Visible

Thermostat

### III.4. Caractérisation physico-chimique de la bentonite

#### III.4.1. Analyse par diffractomètre des rayons X (DRX)

##### ✓ Principe

L'échantillon solide finement broyé (<60µm) est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; celle-ci est régie

par La loi de Bragg  $n \lambda = 2d \sin \theta$  (où  $\lambda$  =longueur d'onde en angströms,  $d$ = distance réticulaire en angströms et  $\theta$  = angle de diffraction ou de réflexion en degrés).

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-2 et ICSD pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

✓ **Condition d'analyse**

- Diffractomètre PANalytical : EMPYREAN, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX : 40 mA, 45 kV
- Logiciel pour l'acquisition des données : DataCollector de PANalytical
- Logiciel pour traitement des données : HighScore Plus de PANalytical
- Longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  [Å] : 1,5418
- Angle de départ [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] : 3,0066
- Angle final [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] : 69.9826
- Taille du pas [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ] : 0,0130
- Temps du pas [s] : 198.6450 [19]

### III.4.2. Analyse microscopie électronique balayage (MEB)

✓ **Principe**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la morphologie et la topographie de la surface des solides à très haute résolution, elle utilise un faisceau d'électrons qui balaie la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires émis sont détectés et permettent de former une image détaillée de la surface.

✓ **Méthodologie**

- La bentonite brute est d'abord séchée à température ambiante pour éliminer toute trace d'humidité, une petite quantité de poudre est déposée sur un support en aluminium recouvert d'un ruban conducteur (carbone ou argent).
- Pour améliorer la conductivité de l'échantillon, celui-ci est souvent recouvert d'une fine couche d'or ou de carbone à l'aide d'un pulvérisateur sous vide (sputtering), sauf si le microscope est équipé d'un mode basse tension.
- L'échantillon préparé est introduit dans la chambre du MEB. Les paramètres d'analyse sont réglés (tension d'accélération, distance de travail, mode de détection, etc.) pour obtenir des

images claires et nettes de la surface. Plusieurs grossissements sont utilisés pour analyser les détails morphologiques.

- Les images obtenues permettent d'identifier la texture de surface, la distribution des pores, et la forme des particules. Ces informations sont ensuite utilisées pour interpréter les propriétés adsorbantes du matériau [20]

### III.4.3. Analyse granulométrique laser

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'une granulométrie à Laser de type LA 950 qui est un kit composé des éléments suivants :

- 1) Un analyseur, comprenant principalement un générateur de source laser, deux possibilités d'analyses (voie humide et voie sèche), une façade de convergence de lumière, 87 détecteurs (capteurs) et une carte électronique d'interface.
- 2) Deux échantillonneurs (voie humide et voie sèche)
  - La voie liquide avec une gamme granulométrique de 0.01 microns jusqu'à 3000 microns
  - La voie sèche avec une gamme granulométrique de 0.1 microns jusqu'à 3000 microns
- 3) Un logiciel de calcul de conception OPEXCEL

#### ✓ **Méthodologie**

Les statistiques de la distribution sont calculées d'après les résultats, en utilisant les dérivés  $D[m,n]$  :

$D(v,0.1)$ ,  $D(v,0.5)$  et  $D(v,0.9)$  sont des mesures standards de percentiles de l'analyse

$D(v,0.5)$  : est la taille de particules pour laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure et 50% de l'échantillon a une taille supérieure à cette taille et également connue sous le nom de MMD (Mass Median Diameter).

$D(v,0.1)$  : est la taille de particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

$D(v,0.9)$  : est la taille de particules pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

Le span : est la mesure de la largeur de la distribution, plus cette valeur est faible plus la distribution est étroite. La largeur se calcule par la formule suivante :

$$D(0.9) - D(0.1)$$

D (0.5) [21]

### III.5. L'oxydation du toluène par le procédé de Fenton

#### III.5.1 Description de l'expérience

L'objectif de cette expérience est d'étudier le changement du PH de solution ainsi que le rapport molaire entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  pendant 60min lors la dégradation du toluène par le réactif de Fenton.



Figure III.1 : Montage expérimentale de la dégradation du toluène

#### III.5.2. Étude de l'effet des conditions opérationnelles sur l'oxydation avancée

##### III.5.2.1. Effet du PH

- Des solutions de toluène d'un volume de 200ml et d'une concentration de 100mg/l sont préparée en diluant la quantité appropriée de toluène dans de l'eau distillée.
- Le PH est ajusté aux valeur 2,3,4,5,6 à l'aide d'une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), selon le besoin.
- 20 ml de solution de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a 5 mmol/l sont ajouter dans chaque solution.
- 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 50 mmol/l (goute à goutte).
- L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 60min avec des prélèvements à intervalles réguliers (5,10,20,40,60min).
- La réaction est stoppée en ajoutant quelques ml de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  pour neutraliser  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduel.
- L'extraction du toluène avec un solvant organique (hexane)  $v = \frac{1}{1}$ .

- Les extraits sont analysés par spectrophotomètre UV-visible et la méthode DCO.
- La DCO de la solution initiale a également été mesurée.

### III.5.2.2. Effet du rapport molaire

- Préparer un volume de 200ml d'une solution de toluène de concentration 100mg/l, PH=3
- La solution est agitée pendant 10 min pour homogénéiser
- Le rapport molaire  $[H_2O_2] : [Fe^{2+}]$  est fait varier comme suit : 5 :1, 6 :1, 7 :1,8 :1 ,10 :1
- Pour la première solution : un rapport de 5 :1 a été ajouté dans la solution du toluène c'est-à-dire 20ml de  $H_2O_2$  de concentration 40mmol/l (goute à goutte) et 20 ml de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  de concentration 8mmol/l, l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 60min avec des prélèvements à intervalles réguliers (5,10,20,40,60min), La réaction est stoppée en ajoutant quelques ml de  $NaSO_3$  pour neutraliser  $H_2O_2$  résiduel.
- Pour la deuxième solution : un rapport de 6 :1 a été ajouté dans la solution du toluène c'est-à-dire 20ml de  $H_2O_2$  de concentration 48mmol/l (goute à goutte) et 20 ml de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  de concentration 8mmol/l, l'agitation est maintenue à température ambiante pendant 60min avec des prélèvements à intervalles réguliers (5,10,20,40,60min), La réaction est stoppée en ajoutant quelques ml de  $NaSO_3$  pour neutraliser  $H_2O_2$  résiduel.
- Pour la troisième solution : un rapport de 7 :1 a été ajouté dans la solution du toluène c'est-à-dire 20ml de  $H_2O_2$  de concentration 49mmol/l (goute à goutte) et 20 ml de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  de concentration 7mmol/l, suivre les mémé étapes pour quelques solutions précédentes.
- Pour la quatrième solution : un rapport de 8 :1 a été ajouté dans la solution du toluène c'est-à-dire 20ml de  $H_2O_2$  de concentration 64mmol/l et 20 ml de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  de concentration 8mmol/l
- Pour la cinquième solution : un rapport de 10 :1 a été ajouté dans la solution du toluène c'est-à-dire 20ml de  $H_2O_2$  de concentration 80mmol/l et 20 ml de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  de concentration 8mmol/l
- L'extraction du toluène avec un solvant organique (hexane)  $v = \frac{1}{1}$ .
- Les extraits sont analysés par spectrophotomètre UV-visible et la méthode DCO.
- La DCO de la solution initiale a également été mesurée.

### III.4. L'adsorption du toluène par la bentonite

#### III.4.1. Description de l'expérience

Cette expérience a pour but d'examiner le processus d'adsorption du toluène par la bentonite, en étudiant l'influence de plusieurs paramètres opératoires (le PH du milieu, la concentration initiale de toluène, la masse de bentonite utilisée, ainsi que le temps de contact)



Figure III.2 : Montage expérimentale d'adsorption du toluène sur la bentonite

#### III.4.2. Etude de l'effet des conditions opérationnelles sur l'adsorption

##### 3.4.2.1. Effet du PH

- Cinq erlenmeyers sont préparés, chacun contenant 100 ml de solution de toluène à 100 mg/L.
- Le pH de chaque solution est ajusté à l'aide de quelques gouttes de solutions de  $H_2SO_4$  0,1 M ou de NaOH 0,1 M selon le pH désiré (pH 2, 3, 4, 5, 6).
- 250 mg de bentonite sont ajoutés dans chaque solution.
- Les mélanges sont maintenus sous agitation (400 tours/min) pendant 100 minutes.
- Après agitation, les suspensions sont filtrées afin de séparer la bentonite de la solution contenant le toluène non adsorbé.
- La concentration de toluène dans le filtrat est mesurée par spectrophotométrie UV-Visible.

### **3.4.2.2. Effet de la concentration initial du toluène**

- Quatre solutions de toluène de concentrations 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, et 200 mg/L sont préparées.
- 100 ml de chaque solution sont versés dans un erlenmeyer.
- 250 mg de bentonite sont ajoutés dans chaque solution.
- Le pH des solutions est noté.
- Les mélanges sont maintenus sous agitation (400 tours/min) pendant 100 minutes.
- Après 100 minutes, la suspension est filtrée afin de séparer la bentonite de la solution contenant le toluène non adsorbé.
- La concentration de toluène dans le filtrat est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

### **3.4.2.3. Effet de la masse d'adsorbant**

- Cinq erlenmeyers contenant chacun 100 ml de solution de toluène à 100 mg/L sont préparés.
- Les masses suivantes de bentonite sont ajoutées respectivement : 50 mg, 100 mg, 250 mg, 500 mg et 1 g.
- Le pH des solutions est noté.
- Les mélanges sont maintenus sous agitation (400 tours/min) pendant 100 minutes.
- Après agitation, les suspensions sont filtrées afin de séparer la bentonite de la solution contenant le toluène non adsorbé.
- La concentration de toluène dans le filtrat est mesurée par spectrophotométrie UV-Visible.

### **3.4.2.2. Effet du temps de contact**

- 100 mL de la solution de toluène préparée (100 mg/L) sont introduits dans un erlenmeyer.
- 250 mg de bentonite sont ajoutés.
- Le pH de la solution est noté.
- Le mélange est maintenu sous agitation (400 tours/min).
- Des prélèvements sont effectués aux intervalles de temps suivants : 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 75 min, 100 min.
- Après agitation, la suspension est filtrée afin de séparer la bentonite de la solution contenant le toluène non adsorbé, en utilisant un papier filtre.

- La concentration de toluène dans le filtrat (solution non adsorbée) est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

# Chapitre IV : Résultats et discussions

## IV.1 Résultats d'analyse minéralogique de bentonite (DRX)

L'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons-X de l'échantillon a révélé la présence des phases suivantes (voir le Diffractogramme de la figure IV.1) :

Échantillon de bentonite est composé de :

- Quartz  $\text{SiO}_2$
- Anorthite  $\text{Ca Na Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$
- Zéolites de type :
  - Heulandite  $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{-}3 \text{Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13} \text{O}_{36} 12\text{H}_2 \text{O}$
  - Zéolite UCR-21InGeS-AEM  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Ge}_{2.03}\text{In}_{1.97}\text{N}_2\text{O}_{18}\text{S}_8$
- Calcite  $\text{CaCO}_3$
- Dolomite  $\text{Ca Mg C}_2 \text{O}_6$
- Gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- Argiles de type :

Montmorillonite à 12Å  $(\text{Na}, \text{Ca})_0.3(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_2$  (essentiellement)

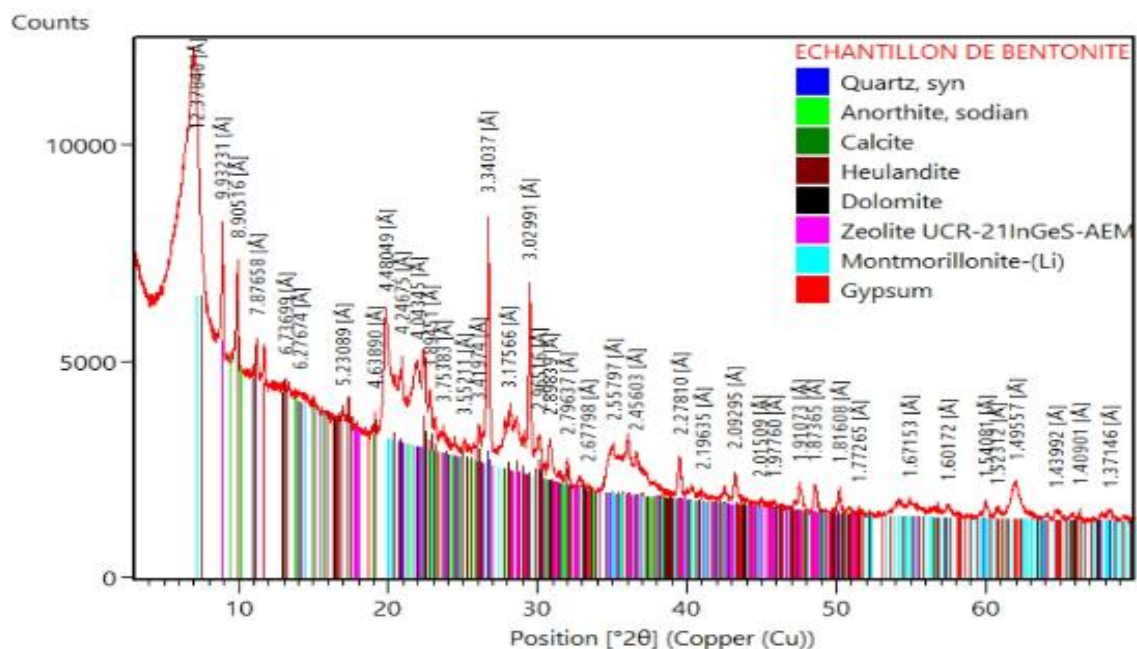


Figure IV.1: Diffractogramme de l'échantillon « bentonite »

L'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X ne porte que sur la partie cristallisée de l'échantillon et dans les limites de détection de cette technique d'investigation, la phase amorphe échappe donc à cette technique.

A l'issue de l'analyse par diffraction des rayons X, on peut conclure que l'échantillon « bentonite » est constitué essentiellement d'une argile de type montmorillonite à 12 Å. En outre, on note, la présence de quartz, de zéolites de type heulandite et zéolite UCR-21InGeS-AEM, de feldspaths de type plagioclases, de carbonates (calcite et dolomite) et de sulfate de calcium (gypse) en faible concentration.

#### IV.2 Résultat d'analyse MEB de la bentonite

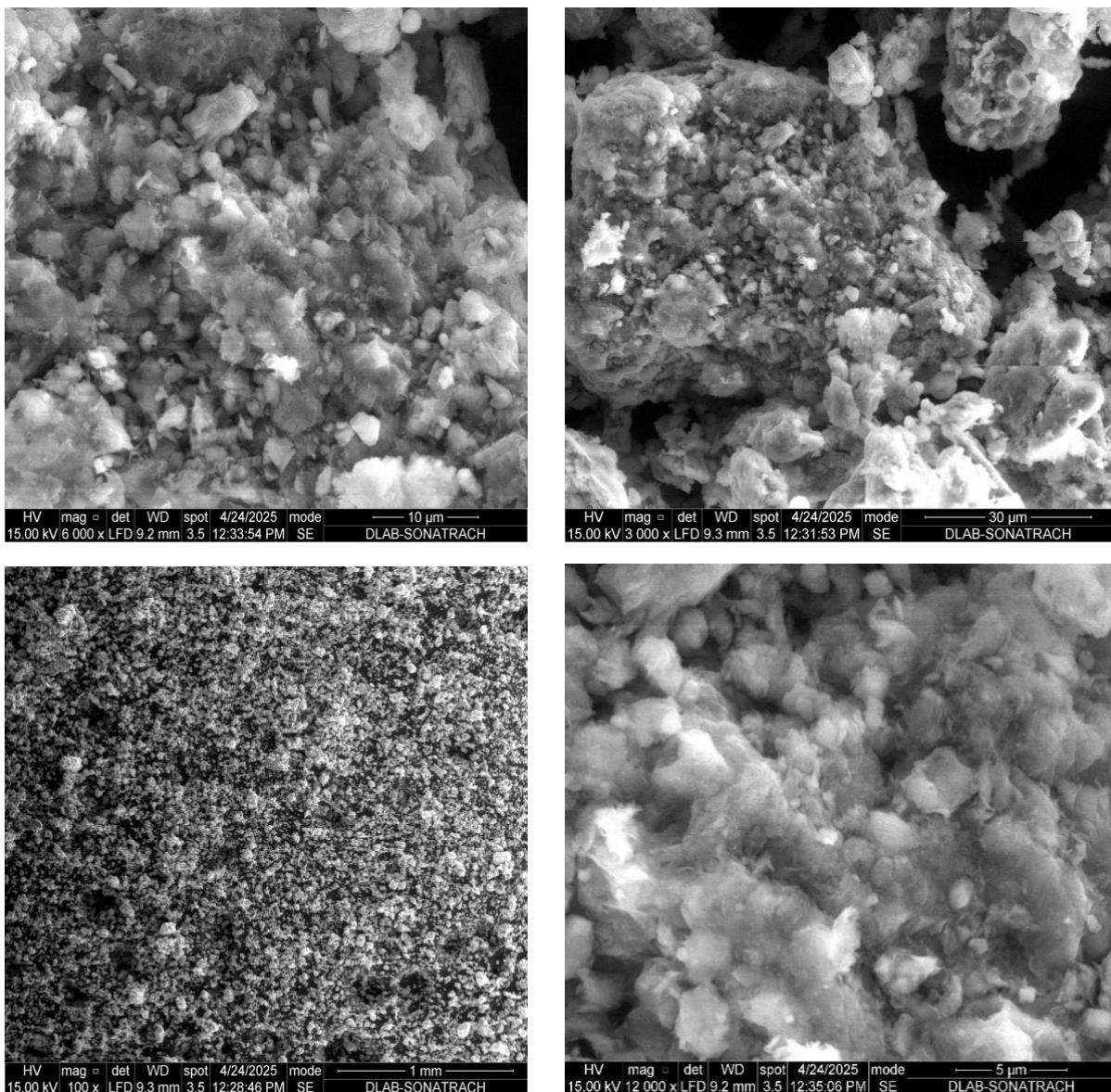


Figure IV.2 : Images MEB de la bentonite brute à différents agrandissements

L'échantillon de bentonite a été examiné à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) à différents niveaux d'agrandissement, dans le but d'étudier la morphologie de surface.

Les images MEB du bentonite naturel montre une surface très irrégulière, composée d'agrégats de particules de tailles variées. Ces particules sont mal organisées, formant une structure poreuse et hétérogène. Cette texture confirme que le matériau n'a pas subi de traitement chimique ou thermique. Les grains sont rassemblés en amas, ce qui limite l'accessibilité des sites actifs à l'intérieur du matériau. Il est également des cavités et des espaces vides entre les particules, ce qui montre la présence de macropores.

Cette morphologie est caractéristiques d'un bentonite brut, riche en impuretés comme le quartz ou la calcite, ce qui est souvent le cas des échantillons naturels non purifiés. Le caractère non uniforme des particules peut entraîner une adsorption non sélective.

### IV.3 Résultat analyse granulométrique laser

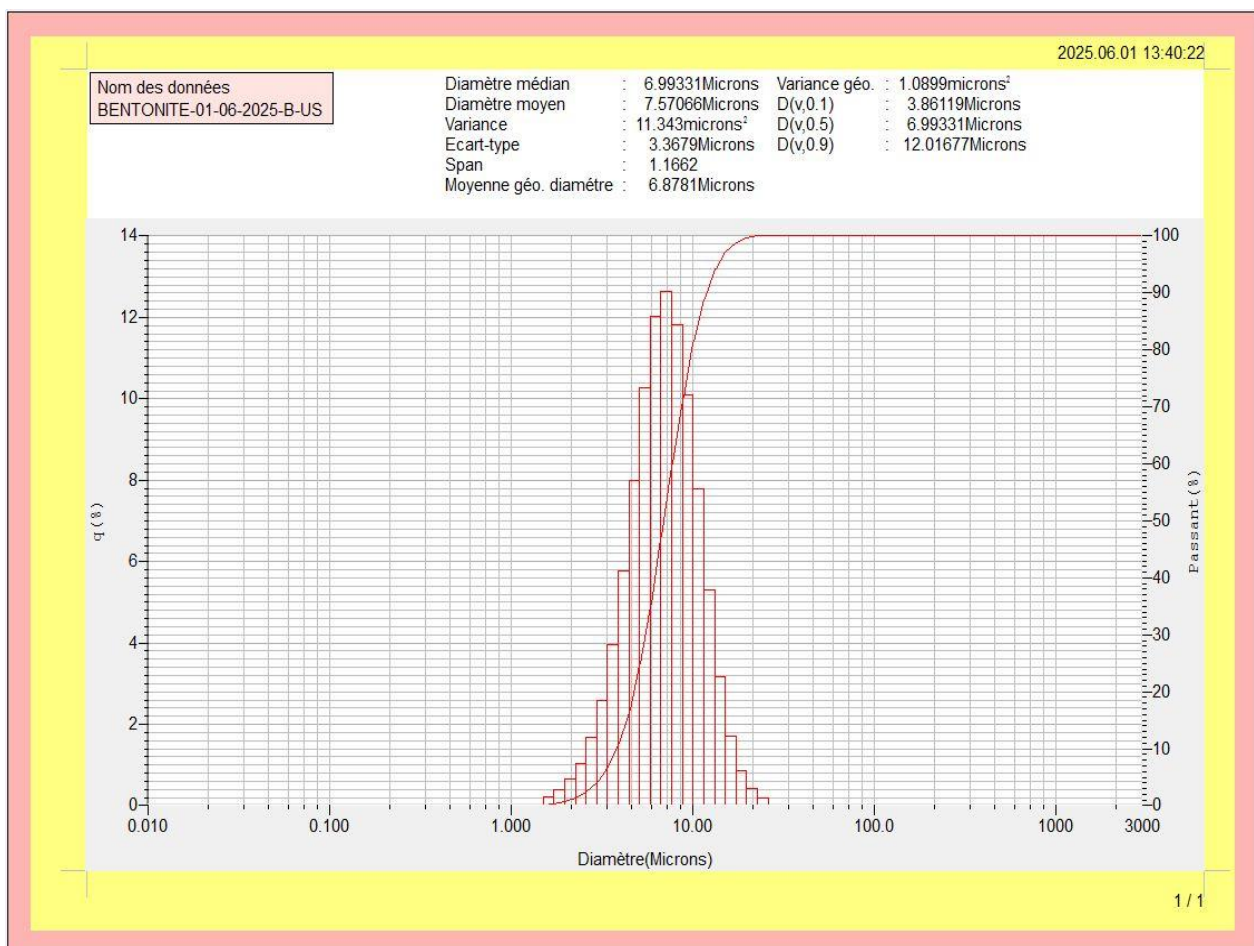


Figure IV.3 : Distribution en taille des particules de la bentonite brute

Cette image représente l'analyse granulométrique laser de l'échantillon de bentonite

- Le diamètre moyen des particules environ 7.67  $\mu\text{m}$
- Le diamètre médian est de 6.99 $\mu\text{m}$
- La majorité des particules se situent entre 3.88 $\mu\text{m}$  et 12.02  $\mu\text{m}$

La courbe montre une distribution étroite et régulière, ce qui indique que la bentonite a une taille homogène des particules, une propriété importante sur l'adsorption

#### IV.4. La courbe d'étalonnage

Afin de pouvoir déterminer la concentration résiduelle du toluène dans les échantillons après traitement, une courbe d'étalonnage a été établie en mesurant l'absorbance de solutions standards de toluène à différentes concentrations connues (ex. : 5, 20, 50, 80, 100 mg/L) à 261 nm.

Tableau IV.1 : Données expérimentales pour tracer la courbe d'étalonnage

Concentration (mg /l)	Absorbance
100	1.392
80	1.091
50	0.683
20	0.287
5	0.084

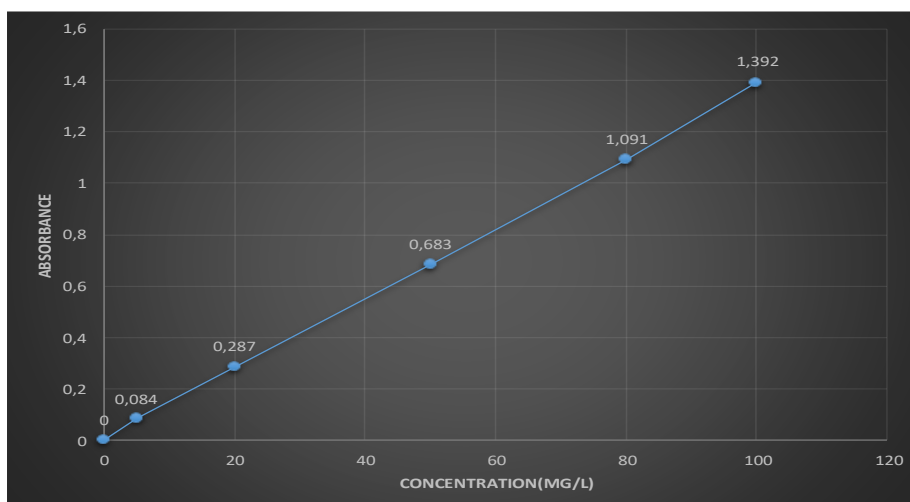


Figure IV.4 : La courbe d'étalonnage

La courbe obtenue est linéaire, conformément à la loi de Beer-Lambert, et permet de relier l'absorbance mesurée à la concentration réelle de toluène dans chaque échantillon traité.

Cette courbe a servi de base pour calculer les concentrations finales à partir des absorbances mesurées après oxydation ou adsorption

La courbe obtenue est linéaire, conformément à la loi de Beer-Lambert, et permet de relier l'absorbance mesurée à la concentration réelle de toluène dans chaque échantillon traité.

Cette courbe sera utilisée pour calculer les concentrations finales à partir des absorbances mesurées après oxydation ou adsorption

## IV.5. L'adsorption du toluène sur la bentonite

### Quantité adsorbée

$$Q_{ads} = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot V$$

Où :

- $Q_{ads}$  : la quantité de toluène adsorbée (en mg/g)
- $C_i$  : la concentration initiale de toluène (en mg/L)
- $C_f$  : la concentration de toluène dans le filtrat (en mg/L)
- $V$  : le volume de la solution (en L) 0.1L
- $m$  : la masse de bentonite (en g)

### IV.5.1. Effet du PH de la solution du toluène sur l'adsorption

Tableau IV.2 : Effet du PH sur l'adsorption du toluène par la bentonite

PH	2	3	4	5	6
Absorbance	0.998	0.783	0.641	0.622	0.850
La CC finale	73.5	58	47	45.5	62
Qads	10.6	16.8	21.2	21.8	15.2

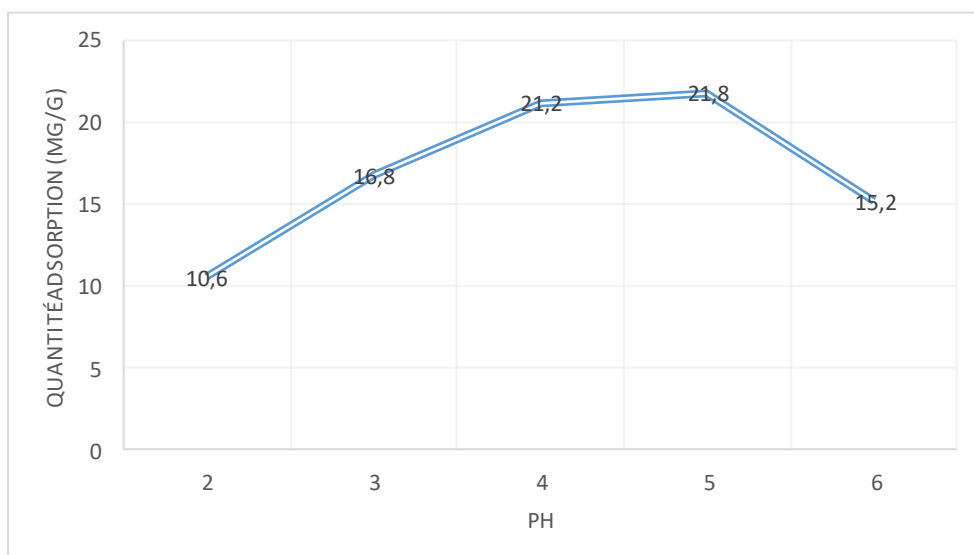


Figure IV.5 : Influence du PH sur l'adsorption du toluène sur la bentonite (C=100mg/l, Temps=100min, m=250mg, température ambiante, vitesse d'agitation=400 tour/min)

Au cours de l'expérience, l'adsorption s'est révélée peu efficace à pH = 2. Cela semble dû au fait que l'environnement très acide modifie la structure de la bentonite, provoquant des déformations à sa surface, ce qui limite sa capacité à adsorber les molécules de toluène.

Par contre, entre pH = 4 et 5, l'efficacité d'adsorption s'est nettement améliorée. C'est parce que la bentonite reste stable dans ces pH, ce qui permet une interaction plus efficace avec le toluène.

Ensuite, à pH = 6, une baisse d'adsorption a été constatée. Cela pourrait s'expliquer par l'effet du milieu neutre sur la surface de la bentonite, ce qui diminue sa réactivité.

*« Alors le PH optimale pour l'adsorption du toluène sur la bentonite est entre 4 et 5 »*

#### IV.5.2. Effet de la concentration du toluène sur l'adsorption

Tableau IV.3 : Effet de la concentration initiale du toluène sur l'adsorption

Concentration initiale (mg /l)	10	50	100	200
Absorbance	0.072	0.112	0.657	2.1
Concentration finale (mg/l)	4	7.5	48.5	147
Qads	2.4	17	20.6	21.2

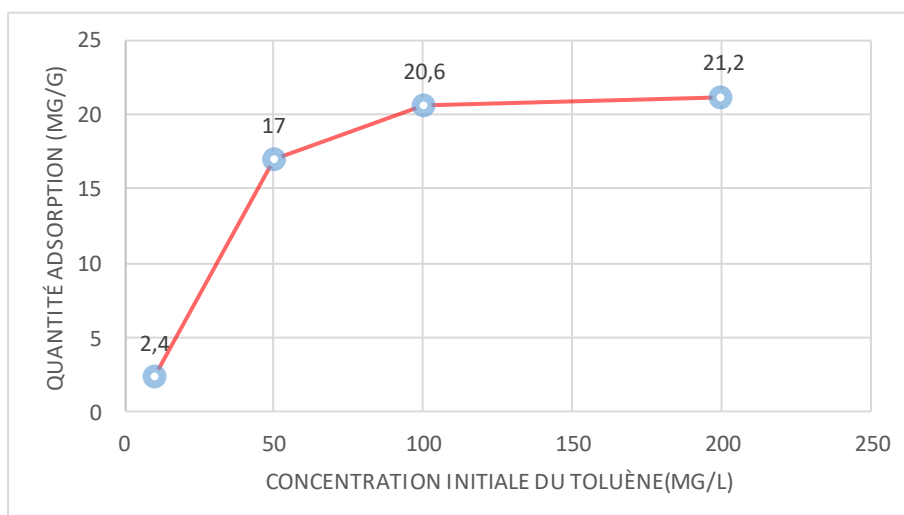


Figure IV.6 : Influence de la concentration du toluène sur l'adsorption (Temps=100min, m=250mg, température ambiante, vitesse d'agitation=400 tour/min, PH=4)

Pour les faibles concentrations (telle que 10 et 50 mg/l) la capacité d'adsorption augmente d'une manière significative. En revanche, plus les concentrations des solutions sont élevées (100 et 200mg/l), la capacité d'adsorption augmente à un rythme plus lent par rapport aux faibles concentrations. Ce comportement peut être expliqué principalement par le fait que l'adsorption se produit lorsque les molécules de toluène se fixent sur la surface de la bentonite à travers des liaisons physico-chimiques. Ces liaisons se forment au niveau des sites actifs de la bentonite. À des faibles concentrations, les sites actifs sont largement disponibles par rapport au nombre des molécules de toluène ce qui donne une élimination élevée. Avec l'augmentation des concentrations initiales, le nombre des molécules de toluène augmente, ce qui entraîne une augmentation du nombre des molécules adsorbées, donc la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  augmente. Cependant à des concentrations très élevées, la plupart des sites actifs sont déjà occupés, donc  $Q_{ads}$  commence à se stabiliser progressivement.

Alors l'augmentation de la concentration de toluène est proportionnelle à l'augmentation de la capacité d'adsorption ( $Q_{ads}$ ) où nous avons observé une augmentation significative aux faibles concentrations jusqu'au point de saturation. À ce moment-là  $Q_{ads}$  commence à se stabiliser.

### IV.5.3. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du toluène

Tableau IV.4 : Effet de la masse de bentonite sur l'adsorption du toluène

La masse(mg)	50	100	250	500	1000
Absorbance	1.25	0.972	0.657	0.450	0.265
La CC finale	91	71.5	49	32.5	18.5
Qads	18	28.5	20.4	13.5	8.15



Figure IV.7 : Influence de la masse de bentonite sur l'adsorption du toluène (C=100mg/l, Temps=100min, température ambiante, vitesse d'agitation=400 tour/min, PH=4)

La capacité d'adsorption (Qads) augmente entre 50 mg et 100 mg, atteignant son maximum à 100 mg. Par la suite, elle diminue progressivement. Cette évolution peut être divisée en trois étapes principales :

Première étape (50–100 mg) : La Qads augmente de manière notable, car le nombre de sites actifs disponibles à la surface de la bentonite s'accroît. Ces sites sont nécessaires pour adsorber un plus grand nombre de molécules de toluène. Cette amélioration est tout à fait normale au début.

Deuxième étape (100 mg) : À ce stade, la Qads atteint sa valeur maximale, cela indique que presque tous les sites actifs sont saturés par les molécules de toluène.

Troisième étape (100–1000 mg) : une baisse de la Qads a été observée, plus la masse de bentonite augmente, plus la capacité d'adsorption diminue, cela s'explique par un excès de bentonite par rapport à la quantité de toluène présente, ce qui fait que plusieurs sites actifs restent inoccupés.

#### IV.5.4. Effet du temps de contact sur l'adsorption du toluène

Tableau IV.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption

Le temps (min)	5	15	30	60	75	100
Absorbant	1.260	0.952	0.824	0.736	0.698	0.663
La CC finale	91	70	60.5	54	51.5	49
Qads	3.6	12	15.8	18.4	19.4	20.4

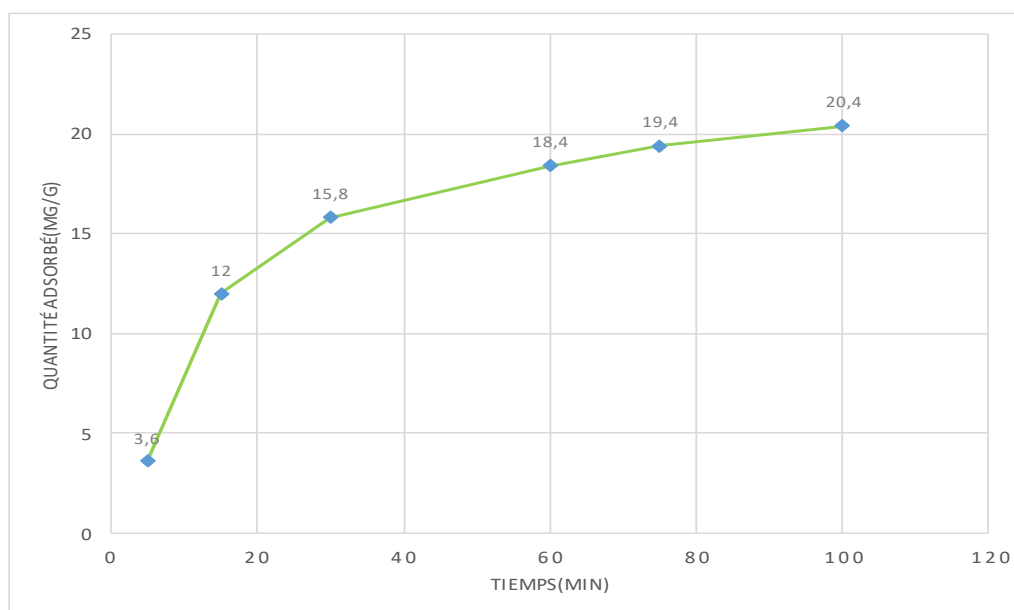


Figure IV.8 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du toluène sur la bentonite (c=100mg/l, Temps=100min, m=250mg, température ambiante, vitesse d'agitation=400 tour/min, PH=4)

Après l'analyse des résultats, une augmentation rapide d'adsorption a été observée au début, surtout pendant les premières minutes de contact entre la bentonite et le toluène. Cela peut s'expliquer par le fait que les sites actifs étaient encore largement disponibles, ce qui facilitait l'adsorption des molécules. Avec le temps, cette augmentation a commencé à ralentir progressivement. Il semble que les sites commencent à se remplir, ce qui ralentit le processus.

Au bout d'un certain moment, une sorte de stabilisation a été observée. À ce stade, la capacité d'adsorption semble avoir atteint un maximum, et le temps supplémentaire n'apportait plus vraiment de changement. C'est l'état de saturation.

#### IV.6. L'oxydation avancée par procédé de Fenton

La concentration finale du toluène ainsi que le taux de dégradation ont été déterminés par analyse des échantillons par spectrophotomètre UV-visible.

$$\text{Taux de dégradation } \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale du toluène

$C_t$  : Concentration résiduelle à un temps donné

##### IV.6.1 Effet de PH

Tableau IV.6 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=2

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	1.103	1.029	0.886	0.662	0.542	0.455
CC final(mg/l)	81	76	65	48.5	40	33.3
Taux de dégradation(%)	19	24	35	51.5	60	66.7

Tableau IV.7 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=3

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	1.148	0.960	0.575	0.362	0.175	0.094
CC final(mg/l)	83.5	70.5	42	25.5	12	5.5
Taux de dégradation(%)	16.5	29.5	58	74.5	88	95.5

Tableau IV.8 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=4

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	1.336	1.107	0.860	0.617	0.445	0.262
La CC final(mg/l)	96	81	63.5	45	32	18
Taux de dégradation(%)	4	19	36.5	55	68	82

Tableau IV.9 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=5

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	1.372	1.324	1.114	0.897	0.749	0.650
CC final(mg/l)	98	95	82	66	55	48
Taux de dégradation(%)	2	5	18	34	45	52

Tableau IV.10 : Effet du temps de contact d'oxydation a PH=6

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	1.350	1.312	1.304	1.254	1.185	1.160
CC final(mg/l)	97.5	95	94	91	87	85
Taux de dégradation(%)	2.5	5	6	9	13	15

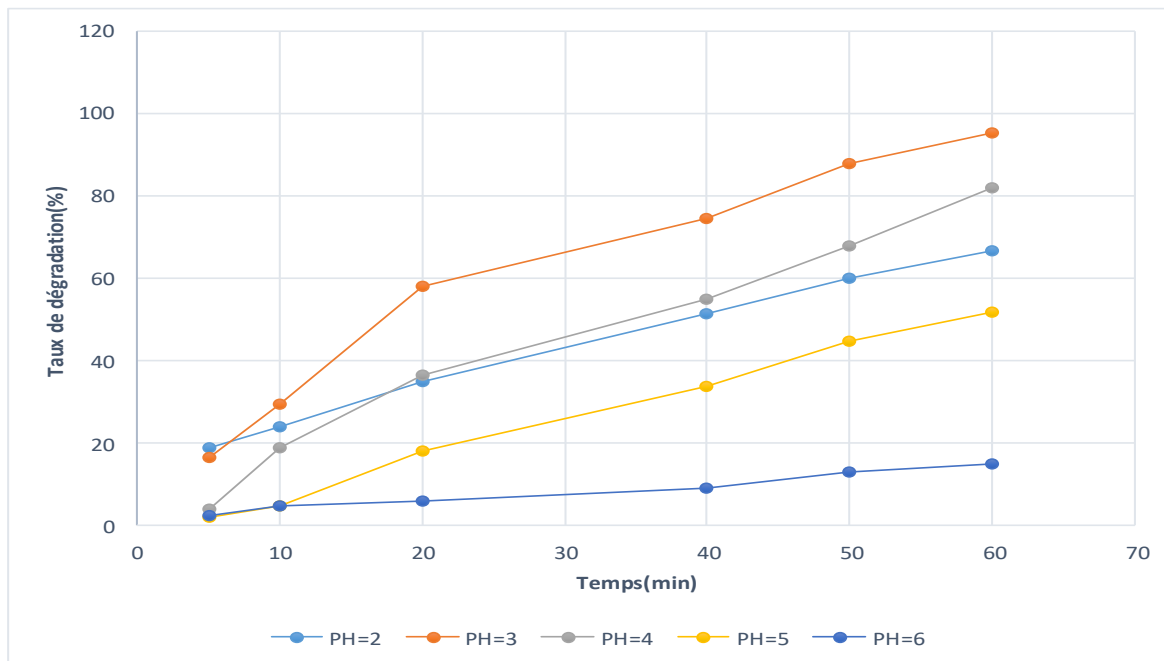


Figure IV.9 : Le Taux de dégradation en fonction de temps dans des différent PH

L'influence de pH sur l'efficacité du procédé de Fenton a été clairement observée : A PH= 2 bien que le milieu soit fortement acide la réaction a montré une activité modérée avec un taux d'élimination de 66% ce qui reste en deçà de l'efficacité optimale. Cela s'expliquer par la décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène dans un milieu très acide en eau (H<sub>2</sub>O) et en oxygène (O<sub>2</sub>), ce qui limite la production des radicaux OH nécessaires à l'oxydation du toluène.

A PH=3 l'expérience a révélé une performance remarquable avec un taux d'élimination atteignant 95.5% traduisant une dégradation quasi complète du toluène, cette PH permet une production maximale des radicaux OH, en plus de ça le fer reste stable et soluble dans la solution.

Lorsque le PH a été ajuster à 4, une légère baisse de l'efficacité a été notée, en raison de la diminution de la solubilité de fer, bien que le procédé de Fenton soit rester globalement efficace 82% d'élimination.

A PH=5 la diminution d'acidité du milieu à entraîner une baisse significative de procédé de Fenton donnant un taux d'élimination de 52%, causer par la précipitation de fer sous forme d'hydroxydes de fer (Fe(OH)<sub>3</sub>) ce qui limite sa disponibilité catalytique (l'activation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) provoque une diminution de la formation des radicaux OH.

Enfin, A PH=6 la réaction d'oxydation est devenue inefficace avec seulement 15% d'élimination après une heure. Le fer précipite presque totalement sous forme d'hydroxyde de fer, c'est pourquoi le fer devient incapable de jouer leur rôle de catalyseur, ce qui fait l'oxydation devient très lente ou s'arrête complètement.

« Cette évolution met en évidence que le PH optimale pour le procédé de Fenton est égal à 3 »

#### IV.6.2. Effet des rapports molaire

Tableau IV.11 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/5

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	0.950	0.751	0.580	0.372	0.258	0.196
CC final(mg/l)	70	55.5	42.5	25	17.5	13
Le taux de dégradation	30	44.5	57.5	75	82.5	87

Tableau IV.12 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/6

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	0.878	0.527	0.385	0.219	0.196	0.142
CC final(mg/l)	64.5	38.5	27.5	15	13.5	9.5
Le taux de dégradation	35.5	61.5	72.5	85	86.5	90.5

Tableau IV.13 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/7

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	0.859	0.493	0.289	0.158	0.123	0.089
CC final(mg/l)	63	36	20	11	8	5
<i>Le taux de dégradation</i>	37	64	80	89	92	95

Tableau IV.14 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/8

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	0.819	0.329	0.204	0.142	0.095	0.063
CC final(mg/l)	60	23.5	13.5	9.5	6	4.5
<i>Le taux de dégradation</i>	40	76.5	86.5	90.5	94	95.5

Tableau IV.15 : Effet du temps de contact d'oxydation a rapport molaire de 1/10

Temps(min)	5	10	20	40	50	60
Absorbance	0.668	0.254	0.123	0.083	0.056	0.026
CC final(mg/l)	49	19	8	5	3.5	1.5
<i>Le taux de dégradation</i>	51	81	92	95	96.5	98.5

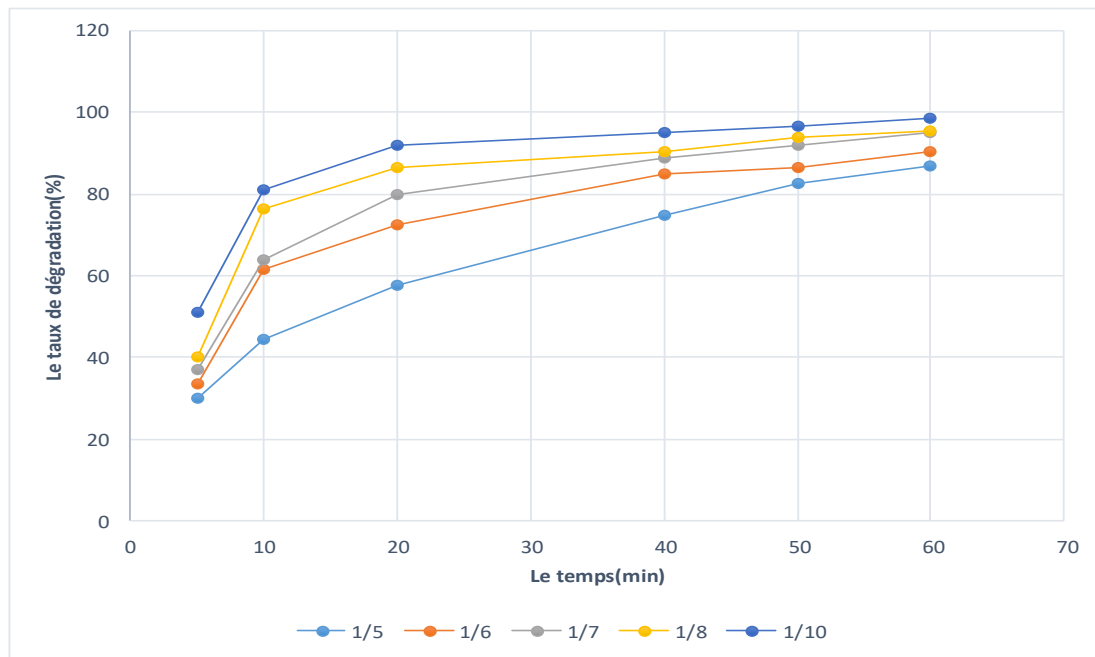


Figure IV.10 : Taux de dégradation en fonction de temps dans des différents rapports molaire

D'après l'analyse des résultats obtenues : une augmentation de la concentration de  $Fe^{2+}$  accélère la réaction d'oxydation en favorisant la production des radicaux hydroxyle OH ce qui améliore la vitesse d'oxydation du toluène. De plus l'augmentation de la concentration de  $H_2O_2$  améliore l'efficacité de l'oxydation et augmente le taux d'élimination. Mais il est important de maintenir un bon équilibre entre le rapport Fe et  $H_2O_2$  pour éviter les réactions secondaires.

**Donc le rapport molaire optimale est « 1/10 avec taux d'élimination de 80% »**

Ce rapport représente un bon équilibre entre l'efficacité du procédé

#### IV.7. Analyse la demande chimique en oxygène

On mesure le DCO d'oxydation pour calculer le taux de minéralisation

$$Efficacité \% = \frac{DCO_i - DCO_f}{DCO_i}$$

DCO initiale avant le traitement est égale : 312.91mg/l

DCO final après le traitement (après 60 min)

#### IV.7.1. DCO pour l'effet de PH

Tableau IV.16 : Effet du PH sur réduction de DCO

PH	DCO f(mg/l)	Degré de minéralisation(%)
2	128.66	58.88
3	90.04	71.23
4	121.96	61.02
5	183.2	41.45
6	297.15	5.04

Les résultats de l'analyse DCO montrent que le pH influence fortement l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation du toluène : la minéralisation varie avec le changement de pH

À pH = 2, la minéralisation du toluène est modérée. Cela peut s'expliquer par la décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène, qui limite la production des radicaux d'hydroxyde nécessaires pour la minéralisation complétée du toluène

À pH = 3, on atteint un taux de minéralisation de 71.23, ce qui indique que la majorité du toluène a été complètement transformée en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O mais

À pH = 4, l'oxydation est encore bonne, mais moins efficace que pH = 3

À pH = 5 et 6, l'efficacité chute nettement. Cela est dû à la précipitation du fer et à une production limitée des radicaux nécessaires. Le DCO final reste élevé, ce qui montre que le polluant n'a pas été bien transformé.

En conclusion, le pH optimal pour le procédé Fenton est 3, car il permet la meilleure génération de radicaux hydroxyle et donc la meilleure minéralisation du toluène.

#### IV.7.2. DCO pour le rapport molaire

Tableau IV.17 : Effet du rapport molaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> sur la réduction de DCO

Rapport molaire	DCO f(mg/l)	Degré de minéralisation(%)
1 :5	139.7	55.36
1 :6	111.23	64.45
1 :7	98.28	68.59
1 :8	86.45	72.38
1 :10	74.3	76.3

D'après les résultats obtenus, l'augmentation du rapport molaire observée entre le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et le fer ferreux (Fe<sup>2+</sup>) améliore progressivement la minéralisation du toluène. En effet, le taux de minéralisation passe de 55,36 % pour un rapport de 1 :5 jusqu'à 76,30 % pour un rapport de 1 :10.

Cette amélioration s'explique par la production croissante des radicaux hydroxyles (•OH) avec une concentration plus élevée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce qui permet une oxydation plus efficace du polluant. La meilleure minéralisation est obtenue pour 1 :10, montrant que cette proportion permet un équilibre optimal entre le réactif oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le catalyseur Fe<sup>2+</sup>

Toutefois, il est important de noter que des rapports encore plus élevés peuvent entraîner une baisse de l'efficacité, car l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut agir comme un piègeur des radicaux •OH, réduisant ainsi leur disponibilité.

#### IV.8. Comparaison entre les deux méthodes de traitement :

Le tableau IV.18 résume les principales différences observées entre les deux méthodes étudiées pour l'élimination du toluène en solution aqueuse :

Tableau IV.18 : Adsorption sur la bentonite vs Oxydation de Fenton

Critère	Adsorption sur la bentonite	Oxydation de Fenton
Type de traitement	Phénomène de surface	Chimique(dégradation)
PH optimal	5	3
Vitesse	Temps d'équilibre plus long	Plus rapide
Degré de la minéralisation	Aucune minéralisation( juste transfert des molécules)	Minéralisation partielle
Simplicité	Simple	Complexe à contrôler
Coût	Économique	Coûteux
Réutilisation possible	Possible	Pas de réutilisation possible
Sous-produits	Aucun	Des sous-produit minérale et organique
Usage préféré	Prétraitement, décontamination temporaire	Traitement final pour dégradation complète
Efficacité	Bonne	Elevée

## IV.9. Conclusion

L'efficacité de deux méthodes pour éliminer le toluène en solution aqueuse a été comparée : l'adsorption sur la bentonite et l'oxydation par le procédé de Fenton.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption est une technique physique simple, fonctionnant à des conditions modérées (pH entre 4 et 5). Cependant, la capacité d'adsorption de la bentonite a été limitée, car une quantité résiduelle de toluène a été observée dans la solution, indiquant que le procédé n'a pas suffi pour éliminer complètement le polluant.

En revanche, le procédé de Fenton a montré une plus grande capacité à éliminer le toluène, non seulement par sa dégradation, mais aussi par sa minéralisation partielle en composés plus simples, ce qui a été confirmé par la mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) indiquant le degré de minéralisation. Mais le procédé de Fenton nécessite un contrôle strict des conditions opératoires (pH très acide autour de 3, rapport molaire 1 :10 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe<sup>2+</sup>), en plus, l'efficacité molaire de ce procédé est élevée, ce qui le rend plus adapté aux cas de pollution

importante. Ainsi, la comparaison montre que l'adsorption peut être utilisée comme étape préliminaire ou préparatoire, tandis que le procédé de Fenton offre un traitement chimique plus profond et plus efficace, surtout lorsque les concentrations de toluène sont élevées et qu'une dégradation au niveau moléculaire est souhaitée.

## Conclusion générale

Le toluène, un composé organique volatil appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques, est largement utilisé dans les industries chimiques, les solvants et les carburants. Cependant, sa présence dans les milieux aquatiques a été reconnue comme une source de pollution sérieuse en raison de sa toxicité, de sa faible biodégradabilité et de ses effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement. Des troubles neurologiques, des effets sur la reproduction et des atteintes hépatiques ou rénales ont été associés à une exposition prolongée au toluène, ce qui justifie la nécessité de développer des procédés efficaces pour son élimination.

Dans cette étude, deux méthodes de traitement ont été testées et comparées : l'adsorption sur un matériau argileux naturel la bentonite et le procédé d'oxydation avancée procédé de Fenton. Ces deux techniques appartiennent à des catégories différentes : l'adsorption est un phénomène de surface tandis que le procédé de Fenton repose sur une dégradation par des radicaux hydroxyles.

L'adsorption sur la bentonite a été réalisée dans différentes conditions expérimentales (variation de la masse, du pH, de la concentration initiale et du temps de contact). Une élimination bonne du toluène a été obtenue, en particulier dans des conditions légèrement acides (pH 4–5), montrant que la stabilité de la bentonite dans ce milieu favorise l'interaction avec les molécules de toluène. Toutefois, cette méthode a montré ses limites, notamment lorsque les concentrations en toluène étaient élevées, ou lorsque la surface active du matériau devenait saturée. Une partie du polluant est donc restée dans la solution, prouvant que l'adsorption seule ne permet pas toujours une élimination complète.

De l'autre côté, le procédé de Fenton a permis une élimination plus efficace du toluène. Grâce à la génération in situ de radicaux hydroxyles très oxydants, une dégradation significative du toluène a été atteinte, notamment à pH = 3, avec un taux d'élimination supérieur à 95%. Cette efficacité a été confirmée par la diminution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), indiquant une minéralisation partielle du polluant. Cependant, cette technique nécessite un contrôle précis des conditions opératoires : un pH acide, un rapport optimal entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux, et une attention particulière aux risques environnementaux liés à l'usage de réactifs chimiques.

Ainsi, l'analyse comparative des résultats a permis de conclure que :

L'adsorption est une méthode simple, économique, fonctionnant dans des conditions douces.

Le procédé de Fenton, plus complexe, offre une dégradation plus importante, il nécessite des conditions de fonctionnement précises et l'usage de réactifs chimiques.

### **Recommandation finale**

Afin d'améliorer la performance globale du traitement, il est recommandé de combiner les deux méthodes. Une première étape d'adsorption permettrait de réduire la charge polluante et de limiter la consommation des réactifs chimiques. Cette étape serait suivie par un traitement d'oxydation (Fenton) qui viserait à éliminer les résidus organiques restants par dégradation moléculaire. Une telle combinaison permettrait de bénéficier à la fois des avantages d'une technique physique économique et d'une méthode chimique puissante, assurant ainsi une dépollution plus complète et durable des eaux contaminées par le toluène.

## Bibliographies

- [1] – Advansed oxidation process (AOP) for water purification and recovery, R Andreozzi, V Capiro, A Insola, R Marotta-Catalyse today,1999-Elsevier
- [2] – TOXICOLOGICAL PROFILE FOR TOLUENE, U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- [3] – Department of Climate Change, Energy, the Environment and Water (DCCEEW). (2023). Toluene (methylbenzene). Australian Government.
- [4] – Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). (2006). Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health – Toluene.
- [5] – Environmental Protection Agency (EPA). (2016). Toluene : Hazard Summary. U.S. EPA
- [6] – New perspectives for Advanced oxidation processes, journal of environmental management 19, 2017, Raf Dewil, Dionissios Mantzavinos, Ioannis Poullos, Manuel A Rodrigo
- [7] – Advansed oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment, Yang Deng, Renzun Zhao, current polution reports 1 (3) 2015
- [8] – Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, Samiha Hammami, Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquées.
- [9] – La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles, thèse de doctorat, Vanina Flotron, INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE PARIS-GRIGNON
- [10] – Ahmadi, M., et al. (2015). Dégradation of 2,4 Dinitrophenol by photo-fenton process. Asian journal of chemistry
- [11] – Introduction Aux Procédés d'Adsorption, BENHAMOU Abdellah, UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN - MOHAMED BOUDIAF FACULTÉ DE CHIMIE.
- [12] – DEVELOPMENT IN SEDIMENTOLOGIE ,24. R.E. GRIM, N. GUVEN, Bentonites

- [13] – Factors Affecting Adsorption, Hemant More, April 3,2020, The Fact Factor
- [14] – Effet of solution PH on the adsorption of paracetamol on chemically modifeid activated carbones, Valentina Bernal, Alessandro Erto, Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno-
- [15] – Characterization of pore and grain size distributions in porous geological samples – An image processing workflow, Safari, Bruce J. Balcom, Armin Afrough, november 2021, Computers & Geosciences
- [16] – Brunauer-Emmett-Teller (BET), surface area analysis: brief theory and instrumentation ,Aviwe Khanya May, 13 July 2019
- [17] – X-Ray Diffraction (XRD), Debjani Banerjee, Department of Chemical Engineering IIT Kanpur
- [18] – YesWeLab, (2024), Analyse par granulométrie laser : <https://yeswelab.fr/nos-methodes/granulometrie-laser-ld/>
- [19] – Référence normative : ISO 2371
- [20] – Référence normative : ISO 16700
- [21] – Référence normative : ISO 13320

# Annexes

## Annexes 1

### Fiche de données de sécurité du toluène

Version 1.3

Date de révision  
05.09.2018

#### **RUBRIQUE 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise**

##### **1.1. Identificateur de produit**

Nom du produit : Toluene  
FDS-nombre : 000000020210  
Type de produit : Substance  
Remarques : SDS conformément à l'Art. 31 du Règlement (CE) 1907/2006.  
Nom Chimique : Toluène  
No.-Index : 601-021-00-3  
Numéro d'Enregistrement REACH : 01-2119471310-51

##### **1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées**

Utilisation de la substance/du mélange : Substances chimiques de laboratoire  
Utilisations déconseillées : aucun(e)

##### **1.3. Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité**

Société : Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH  
Wunstorfer Straße 40  
30926 Seelze  
Allemagne  
Honeywell International, Inc.  
115 Tabor Road  
Morris Plains, NJ 07950-2546  
USA  
Téléphone : (49) 5137-999 0  
Téléfax : (49) 5137-999 123  
Pour plus d'informations, veuillez prendre contact avec: PMTEU Product Stewardship:  
SafetyDataSheet@Honeywell.com

##### **1.4. Numéro d'appel d'urgence**

Numéro d'appel d'urgence : +1-703-527-3887 (ChemTrec-Transport)  
+1-303-389-1414 (Medical)  
Pays Poison Control Center basé : voir le chapitre 15.1

## Annexes 2

### Toluène avec son étiquetage de sécurité

