

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et Technologie

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Présenté par :

Ghomri Rania

Mezouar Mohammed

Thème :

**Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de toluène et
de benzène sur les feuilles de palmier traitées chimiquement**

Devant le jury :

M^r Akriche Ahmed

Président

M^{me} Hacini Zineb

Examineur

M^{me} Benabdesselam Soulef

Encadreur

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la Direction de Dr **Benabdeslam Soulef**, dans le cadre de la préparation du diplôme de Master 2 en Génie pétrochimique au Département de Génie des Procédés de l'Université KASDI MERBH OUARGLA POLE 3.

Nous ne manquons d'adresser nos sincères remerciements à notre Dieu le Grand Créateur qui nous 'a guidée.

Nous remercions vivement Dr **Benabdeslam** qui a accepté d'assurer l'encadrement de ce travail. Son suivi permanent, ses orientations efficaces, ses conseils précieux et ses qualités humaines m'ont permis de réaliser convenablement les différentes étapes du sujet.

Ce succès d'aujourd'hui, je le dois également à nos enseignants du département de Raffinage et pétrochimie au Département de Génie des Procédés notamment Monsieur Le chef de département et ses adjoints.

Nous ne devons pas oublier de transmettre nos remerciements à Monsieur SIGNI le directeur du Centre de recherche scientifique LGEEMS et a^{Melle} Asma le chef du labo d'environnement qui nous suivi dans tous nos travaux pratiques du début jusqu'à la fin.

On 'a le plaisir de remercier toute personne, qui de près ou de loin a généreusement contribué à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Louange à Dieu Le Tout Puissant,

Celui qui m'a éclairé le chemin du savoir,

Celui qui m'a donné la force et l'énergie a ouvert mon esprit sur la science,

Et grâce à son aide, j'ai su choisir ce thème et j'ai pu réaliser ce modeste travail,

Que je dédie :

A ma très chère Mère,

Celle que je trouve toujours à mes côtés, qui constitue pour moi la source du courage,

Qui n'avait jamais épargné ses efforts pour me propulser vers l'avant de mes études,

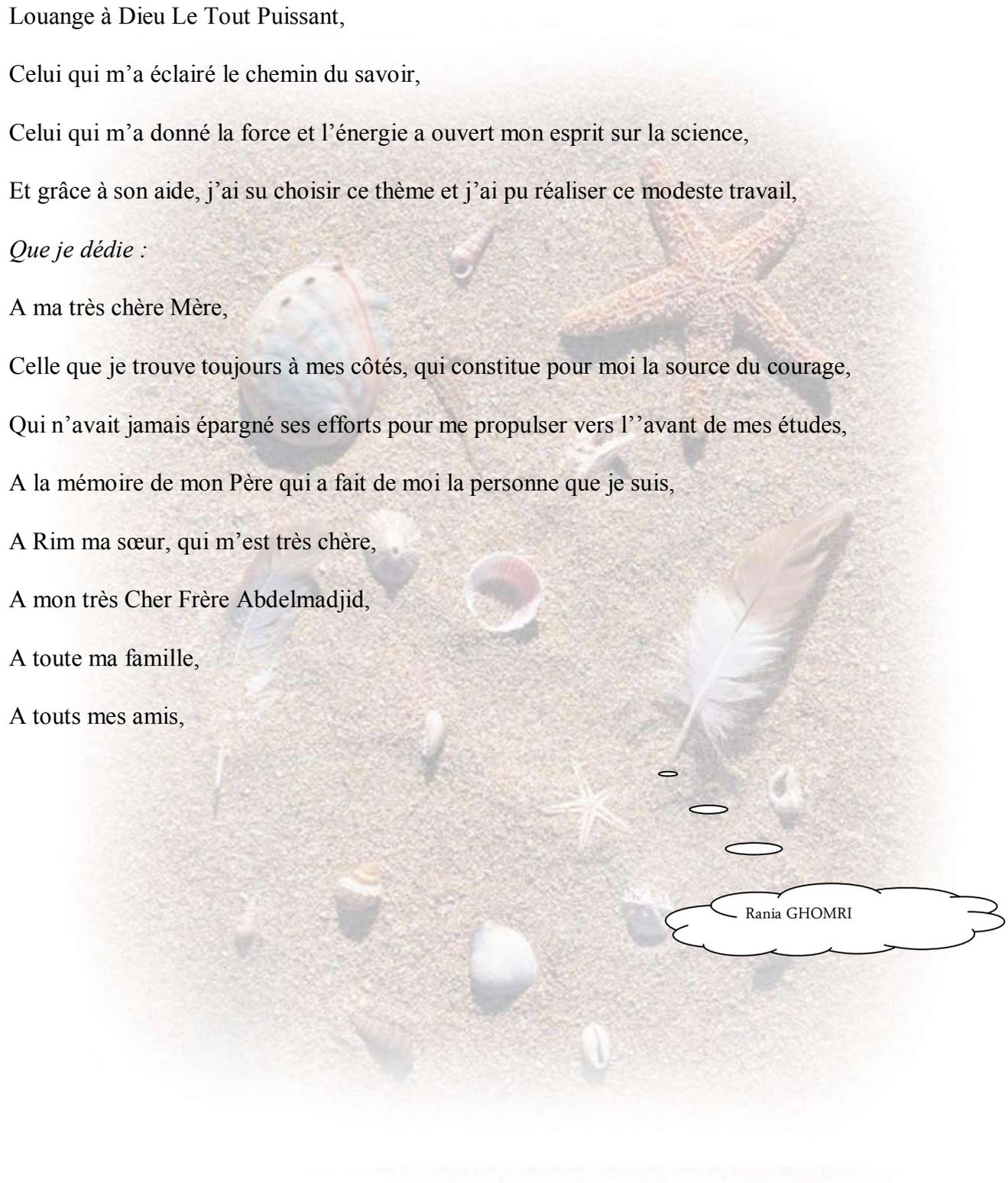
A la mémoire de mon Père qui a fait de moi la personne que je suis,

A Rim ma sœur, qui m'est très chère,

A mon très Cher Frère Abdelmadjid,

A toute ma famille,

A tous mes amis,



Rania GHOMRI

Dédicace

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement Mell Benabdeslam Soulef, mon encadreur et directeur de mémoire. Pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt et pour la réalisation de ce travail, je le remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'il a fourni pendant toute la durée de ce mémoire. Je remercie également les membres de jury ; président et examinatrice qui ont accepté bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

A tous les techniciens, mes amis et les administrateurs du département de Génie de procédés Sans oublier l'équipe de laboratoires de recherche De génie de l'eau et l'environnement en milieu saharien (LGEEMS) et De génie de procédés de l'université KASDI MERBAH -OUARGLA Je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Mezouar Mohammed

Liste des tableaux

	Page
Tableau I. Propriété physique de benzène	11
Tableau II. Propriété chimique de benzène	11
Tableau III : quelques propriétés chimiques de toluène	14
Tableau IV : quelques propriétés physiques de toluène.	14
Tableau V : Linéarisation des modèles d'adsorption du benzène sur le déchet traité	27
Tableau VI : Linéarisation des modèles d'adsorption du Toluène sur le déchet traité	34

Liste des figures

	Page
Figure (01) : la molécule de benzène	10
Figure (02) : dimensions physiques de molécule de benzène	10
Figure (03) : Equation de vapocraquage de benzène	12
Figure (04) : Principaux dérivés industriels du benzène	13
Figure (05) : molécule de toluène	13
Figure (06) : Feuille de palmier	16
Figure (07) : feuilles de palmier (adsorbant) avant et après activation chimique	17
Figure (08) : La courbe d'étalonnage de benzène	22
Figure (09) : quantité adsorbée de benzène en fonction du temps à différents pH.	23
Figure (10) : quantité de benzène adsorbé a pH=3,07 dans une solution aqueuse.	24
Figure (11) : quantité de benzène adsorbé a pH=3,07 pour différentes concentrations dans une solution aqueuse	25
Figure (12) : Isotherme d'adsorption du benzène sur les feuilles de palmier traité chimiquement	26
Figure (13) : Linéarisation des modèles d'adsorption du benzène sur le déchet traité	27

Figure (14). Modélisation de la cinétique d'adsorption du benzène par l'équation pseudo-premier ordre.	28
Figure (15) : Modélisation de la cinétique d'adsorption du benzène par l'équation pseudo-second ordre.	28
Figure (16) : Courbe d'étalonnage du Toluène dans une solution aqueuse	30
Figure (17) : Courbe de quantité adsorbé a défèrent pH dans une solution aqueuse.	31
Figure (18) : Courbe de quantité adsorbé a Ph=3,07dans une solution aqueuse	32
Figure (19) : Courbe de quantité adsorbé a Ph=3,3pour déférentes concentration dans une solution aqueuse	33
Figure (20) : Isotherme d'adsorption du Toluène sur les feuilles de palmier traité chimiquement	33
Figure (21) : Linéarisation des modèles d'adsorption du Toluène sur le déchet traité	34
Figure (22) :Modélisation de la cinétique d'adsorption du toluène par l'équation pseudo-premier ordre.	34
Figure (23) : Modélisation de la cinétique d'adsorption du toluène par l'équation pseudo-second ordre	35
Figure (24) : Rendement d'adsorption du Benzène et Toluène sur l'adsorbant étudié par l'isotherme de Langmuir	36
Figure (25) : Rendement d'adsorption du Benzène et Toluène sur l'adsorbant étudié par l'isotherme de Freundlich	36

Liste des abréviations

g	gramme.
Kg	kilogramme.
Ml	millilitre.
L	litre.
Mol	mole.
N	nombre de mole
Mw	masse molaire.
M	Masse
C	Concentration
C ₀	Concentration initiale
C _e	Concentration d'équilibre
μcm	micro centimètre.
C ₆ H ₆	Benzène
C ₇ H ₈	Toluène
HCl	Acide Chlorhydrique.
NaOH	Hydroxyde de potassium.
NHO ₃	Acide Nitrique
nm	nanomètre.
T	Température
Ph	Potentiel d'Hydrogène

Sommaire

Remerciement	I
Dédicace.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des figures	IV
Liste des abréviation.....	V
Sommaire.....	VI
Introduction générale.....	02
Chapitre1 : Adsorption	3
1.1. Définition d'adsorption	4
1.2. Types d'adsorption.....	4
1.2.1. L'adsorption physique	4
1.2.2. L'adsorption chimique.....	5
1.3. Isothermes d'adsorption	5
1.3.1. Isothermes d'adsorption en mono-constituant	6
1.3.2. Approche cinétique.....	6
1.3.3. Approche thermodynamique	8
1.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	8
1.5. Différentes étapes d'adsorption	9
Chapiter 2: Adsorbats (benzène et toluène) et adsorbant (feuilles de palmier)	10
2.1. Benzène	10
2.1.1. Définition	10
2.1.2. Structure de la molécule.....	10
2.1.3. Propriétés physiques	11
2.1.4. Propriétés chimiques.....	11
2.1.5. Réactivité chimique	11
2.1.6. Production de benzène	11
2.1.7. Utilisations	12
2.2. Toluène.....	13
2.2.1. Définition	13
2.2.2. Propriétés chimiques.....	14
2.2.3. Propriétés physiques	14
2.2.4. Fabrication et synthèse.....	15

2.2.5. Utilisation.....	15
2.3. Adsorbant (feuille de palmier).....	15
Chapitre 03 : Matériels et méthodes.....	17
3.1. Introduction.....	17
3.2. Matériels et méthodes.....	17
Optimisation des paramètres opératoires	18
□ Effet de pH.....	18
□ Effet de concentration d'adsorbat (Benzène / Toluène)	18
3.3. Isothermes d'adsorption	19
3.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	19
3.3.2. Isotherme de Freundlich.....	20
3.3.3. Isotherme de B.E.T.....	20
3.4. Cinétique d'adsorption	21
Chapitre 04: Résultats et discussions	22
4.1. Introduction.....	22
4.2. Adsorption du Benzène	22
4.2.1. Détermination de la courbe d'étalonnage	22
4.2.2. Optimisation des paramètres opératoires	23
4.2.3. Modèle cinétique de premier ordre.....	27
4.2.4. Modèle de pseudo-second ordre.....	28
4.3. Adsorption du Toluène.....	29
4.3.1. Détermination de la courbe d'étalonnage	29
4.3.2. Optimisation des paramètres opératoires	30
4.3.3. Modèle cinétique de premier ordre.....	34
4.3.4. Modèle de pseudo-second ordre.....	35
4.4. Conclusion.....	37
CONCLUSION GENERALE.....	39
Liste de référence.....	40

Introduction générale

L'eau représente le constituant majeur de la matière vivante. Chez la plupart des êtres vivants, la teneur en eau est de l'ordre de 70% voire davantage. L'eau est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Sa pollution par les activités industrielles et agricoles constitue un sujet de préoccupation majeur de nos sociétés développées, de ce fait, un vaste sujet d'études pour réduire cette pollution à la source si possible ou dans les effluents si nécessaire avec des traitements curatifs appropriés.

Le génie des procédés, très concerné par la réduction des effets de l'industrie sur l'environnement, s'est depuis longtemps saisi de cette problématique, à la fois au niveau amont en concevant des procédés intrinsèquement propres, et en aval, en mettant en œuvre des procédés de traitement d'effluents adaptés aux divers effluents industriels.

Les eaux rejetées par les usines d'industriel sont fortement concentrées en hydrocarbures parfois non dégradables ou peu dégradables, ce qui rend les traitements biologiques difficilement applicables. Donc il est nécessaire de trouver des techniques d'efficacité importante et avec un coût pas très élevé.

Dans ce travail, nous avons choisi les feuilles de palmier comme matériau absorbant à faible coût pour se débarrasser de benzène et toluène dans l'eau. Ce travail est réparti en trois grandes chapitres :

D'un chapitre I : généralités sur adsorption

Dun chapitre II : À découvrir l'adsorbant et l'adsorbé

Chapitre III : partie expérimentale

Enfin nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre 1 : Adsorption

Ce chapitre reprend les notions de base concernant le phénomène d'adsorption et présente un rappel sur les types et les mécanismes d'adsorption, les différents paramètres influant, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.

1.1. Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [1].

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures [2].

1.2. Types d'adsorption

1.2.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide [3]. Ce type d'adsorption est fondé sur l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van der Waals, lesquelles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés [4].

La physisorption est rapide, et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [5]. L'adsorption physique est un phénomène spontané toujours exothermique.

Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol (6).

1.2.2. L'adsorption chimique

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons ioniques entre les cations (ou anions) de l'adsorbat et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants [7]. La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire.

Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation [8]. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 40 et 400 kJ/mol [9]. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [10].

1.3. Isothermes d'adsorption

L'adsorption d'un constituant sur un adsorbant dépend de sa pression et dans le cas de l'adsorption multi constituants, de la présence des autres composés. La relation d'équilibre entre la quantité de composant adsorbé et ces paramètres à température constante est appelée isotherme d'adsorption. [11]

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [12].

Modèle de Langmuir :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m C_e} \quad (1.1)$$

Modèle de Freundlich :

$$\text{Log } Q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.2)$$

Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Avec :

V : Volume de solution (ml)

m : Masse de l'adsorbant (g)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L)

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k : Constante d'équilibre d'adsorption pour le couple adsorbat /adsorbant (L/mg)

k_f et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un soluté donné

1.3.1. Isothermes d'adsorption en mono-constituant

Il existe cinq types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller). Les évolutions de la quantité adsorbée en fonction de la pression sont représentées pour les différents types d'isotherme.

L'isotherme de type I correspond à une isotherme de type Langmuir, c'est à dire à une adsorption monocouche. Elle est également appelée favorable car des quantités importantes peuvent être adsorbées à faible pression partielle.

L'isotherme de type II illustre l'adsorption de type BET (Brunauer, Emmett, Teller) ou multicouches.

L'isotherme de type III correspond à une adsorption dite défavorable, les quantités adsorbées sont faibles aux basses pressions partielles. L'augmentation aux fortes pressions est due à la condensation capillaire dans les mésopores.

L'isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre molécules adsorbées.

L'isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. [13]

1.3.2. Approche cinétique

L'approche cinétique fut proposée par Langmuir. Elle suppose que lorsque le système est à l'équilibre, le taux d'adsorption (qui est le taux de collision des molécules avec la surface du solide multiplié par le coefficient d'accommodation, représentant la probabilité que la molécule reste fixée sur la surface) est égal au taux de désorption. L'égalité de ces deux taux permet d'aboutir à l'équation de l'isotherme de Langmuir :

$$n = n_{\text{sat}} \frac{b(T)P}{1 + b(T)P} \quad (1.3)$$

Avec :

$$b(T) = b_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.4)$$

Où n est la quantité de composant adsorbée en mol/kg_{ads} et n_{sat} cette même quantité à saturation. Le paramètre b (Pa⁻¹) est appelé constante d'affinité. Les autres hypothèses permettant d'aboutir à cette équation sont :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis et localisés
- Chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule,

- L'énergie d'adsorption est constante pour tous les sites,
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- L'adsorption est en monocouche. [14]

1.3.2.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [15].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduit à partir du modèle établi par Lagergreen.[16]

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K(Q_e - Q_t) \quad (1.5)$$

Avec :

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g)

t : Temps de contact (min)

k : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (5) donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K}{2.303}t$$

1.3.2.2 Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_e - Q_t)^2 \quad (1.6)$$

Avec :

K : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$)

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo-second ordre k peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t .

1.3.3. Approche thermodynamique

L'approche de Gibbs permet de décrire les équilibres d'adsorption par la thermodynamique. Cette théorie est basée sur une analogie avec les équilibres thermodynamiques entre phases, la pression et le volume étant remplacés par la pression d'étalement (π) et l'aire de la surface (A) respectivement. Ceci aboutit à l'équation de Gibbs pour une surface plane :

$$-A d\pi - S dT + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i \quad (1.7)$$

Pour un seul composant adsorbable, l'équation de l'isotherme d'adsorption de Gibbs s'écrit :

$$-A d\pi + n d\mu = 0 \quad (1.8)$$

À l'équilibre le potentiel chimique de la phase adsorbée est égal à celui de la phase gazeuse. Si la phase gazeuse est supposée idéale, on aboutit alors à l'équation suivante :

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln P} \right)_T = \frac{n}{A} RT \quad (1.9)$$

Cette équation permet de relier la quantité adsorbée, la pression partielle et la pression d'étalement du composé. En utilisant une équation d'état reliant la pression d'étalement et la quantité adsorbée, l'équation (9) peut être intégrée pour donner l'équation de l'isotherme. Ces équations d'état sont analogues à celles des gaz (gaz parfaits, réels, ou équation du Viriel, etc.) et permettent d'obtenir différentes isothermes prenant en compte diverses interactions entre les molécules adsorbées. [18]

1.4. Facteurs influençant l'adsorption

- **Température** L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ.

- PH Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.
- Masse de l'adsorbant La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide – solide optimal est recommandé.
- Solubilité de l'adsorbat La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Ils ont constaté que Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.
- Structure moléculaire de l'adsorbat Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.
- Masse moléculaire de l'adsorbat Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.

1.5. Différentes étapes d'adsorption

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide, le phénomène peut être décomposé en quatre étapes :

- Etape 1 : Transfert de la particule.
- Etape 2 : Déplacement de l'adsorbat liée jusqu'à être en contact du solide.
- Etape3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration.
- Etape 4 : Adsorption dans un micropore. [19]

Chapiter 2: Adsorbats (benzène et toluène) et adsorbant (feuilles de palmier)

2.1. Benzène

2.1.1. Définition

Le benzène est un composé organique de formule brute C_6H_6 , également noté Ph-H, ϕ -H, ou encore ϕ -H. Il appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques, car le cycle formé par les six atomes de carbone est plan et comporte six électrons délocalisés. Dans les conditions usuelles, le benzène est un liquide incolore, d'odeur caractéristique, volatil, très inflammable et cancérigène.

C'est un précurseur important pour la synthèse de nombreux composés organiques : matières plastiques, caoutchoucs synthétiques, solvants, plastifiants, détergents, parfums, colorants, additif alimentaires, médicaments, pesticides, explosifs, etc. Il est également utilisé comme solvant dans différentes industries, et comme additif antidétonant dans l'essence. Il est produit par l'industrie pétrochimique essentiellement par reformage catalytique, hydro désalkylation du toluène et vapocraquage [20].

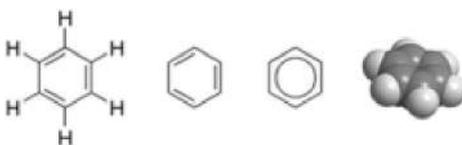


Figure (01) : la molécule de benzène

2.1.2. Structure de la molécule

- Le cycle benzénique est un hexagone régulier plan ; les six atomes d'hydrogène appartiennent également au plan du cycle ;
- Les six liaisons C–C sont de longueur identique : 139 pm, longueur intermédiaire entre celles des liaisons simples (154 pm) et celle des liaisons doubles (134 pm) ;
- Les liaisons C–H ont une longueur de 109 pm.

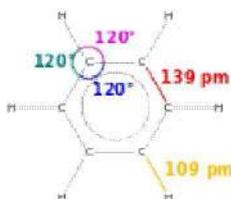


Figure (02) : dimensions physiques de molécule de benzène

2.1.3. Propriétés physiques

Le benzène est un liquide incolore, dont l'indice de réfraction est 1,50 (proche de celui du verre). Sa viscosité est plus faible que celle de l'eau. Il est très soluble dans les solvants organiques polaires, mais sa solubilité dans l'eau est assez faible. Il possède une odeur sucrée caractéristique, avec un seuil de détection de 1,5 à 900 mg·m⁻³ d'air [21].

Tableau I. Propriété physique de benzène

T° fusion	5.5°C
T° ébullition	80.01 °C
Solubilité	Dans l'eau à 25°C : 1.79g.L ⁻¹
Masse volumique	0.8787 g.cm ⁻¹ à 45°C
T° d'auto inflammation	498 °C
Point d'éclair	-11°C
Viscosité dynamique	0.65 mPa .s a 20°C
Tension superficielle	28.88 × 10 ⁻³ N.m ⁻¹ à25°C
Point critique	288.9 °C / 48.6 atm

2.1.4. Propriétés chimiques

Le tableau 2 rassemble quelques propriétés chimiques du benzène.

Tableau II. Propriété chimique de benzène

Formule brute	C ₆ H ₆
Masse molaire	78.1118 g/mol
pKa	43
Diamètre moléculaire	0.526 nm

2.1.5. Réactivité chimique

La réactivité chimique du benzène est fortement dépendante de son caractère aromatique qui lui procure une grande stabilité. Les réactions qui font perdre la structure aromatique au cycle (additions et oxydations) sont donc très défavorisées par rapport à celles qui la conservent (substitutions électrophiles aromatiques).

2.1.6. Production de benzène

Jusqu'à la seconde guerre mondiale, le benzène était principalement un produit secondaire de la production de coke à partir de la houille. Depuis la croissance de la demande vers les années 1950, liée au développement de l'industrie des matières plastiques, le benzène est fourni par l'industrie pétrochimique, une part restant issue de la houille.

La production de 2013 met en œuvre essentiellement trois procédés chimiques : le reformage catalytique, le vapocraquage et l'hydro désalkylation du toluène :

- Dans le reformage catalytique, un mélange d'hydrocarbures, issu de la distillation du

pétrole, est porté à haute température (entre 450 °C et 550 °C), sous pression (15 à 70 bar), en présence d'un catalyseur à base de platine, pour provoquer des réactions d'isomérisation, de cyclisation et d'aromatization par déshydrogénation. Les composés aromatiques produits sont extraits en utilisant des solvants comme le sulfolane ou le diéthylène glycol. Le benzène est ensuite séparé par distillation ;

- Le vapocraquage permet de produire de l'éthylène et d'autres alcènes à partir d'hydrocarbures aliphatiques. Dans le cas de certains hydrocarbures, le vapocraquage donne un liquide riche en benzène et utilisé avec d'autres hydrocarbures en tant qu'additif pour l'essence, ou distillé pour le séparer en différents composés pour produire le benzène ;
- L'hydro désalkylation du toluène donne le benzène et le méthane

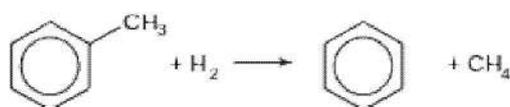


Figure (03) : Equation de vapocraquage de benzène

2.1.7. Utilisations

Au XIX^e siècle et au début du XX^e siècle, le benzène était fréquemment utilisé comme solvant, dans les colles, vernis, peintures, encres, pour le nettoyage à sec, le dégraissage des métaux ou la décaféination du café. La mise en évidence de sa toxicité a conduit à son remplacement progressif, souvent par le toluène, à partir des années 1950 dans la plupart de ces usages, mais il est encore employé pour quelques applications spécifiques, comme le dégraissage et le nettoyage des circuits électroniques ou l'extraction en parfumerie.

En tant qu'additif à l'essence, le benzène permet d'augmenter l'indice d'octane, agissant donc comme antidétonant. De ce fait, jusque dans les années 1950, l'essence contenait fréquemment quelques pour cent de benzène, puis il fut remplacé par le tétraéthylplomb dans les additifs antidétonants les plus utilisés ; la haute toxicité et l'interdiction progressive du tétraéthylplomb (depuis la fin des années 1970 aux États-Unis) ont conduit à un retour du benzène, mais réglementée dans la plupart des pays occidentaux : aux États-Unis, la limite est de 1 %. En Europe, cette limite a été abaissée de 5 %vol à 1,0 %vol le 1^{er} janvier 2000. En France, son taux dans l'essence sans plomb et le gazole a été réduit en 2000 (de 5 % à 1 % en volume)

Au XXI^e siècle, le benzène est encore utilisé en parfumerie (comme solvant) et par les laboratoires d'analyse et de recherche (comme solvant et réactif), mais il est surtout utilisé comme intermédiaire dans la synthèse d'autres composés de la chimie organique.

L'éthylbenzène (précurseur du styrène et du polystyrène) représente à lui seul 51 % (en 2010) de la consommation de benzène, le cumène (précurseur de l'acétone et de différentes résines), 20 %,

et le cyclohexane (précurseur du nylon), 11 %. Dans de moindres proportions, il est également utilisé pour la synthèse de l'anhydride maléique, de nitrophénols, d'alkylbenzènes et de chlorobenzènes. Ces intermédiaires de synthèse sont utilisés pour la production d'une large gamme de composés chimiques (polymères et caoutchoucs, solvants, plastifiants, détergents, parfums, colorants azoïques, additifs alimentaires, médicaments, pesticides, explosifs, etc.).

La figure (04) présente les principaux dérivés industriels du benzène.

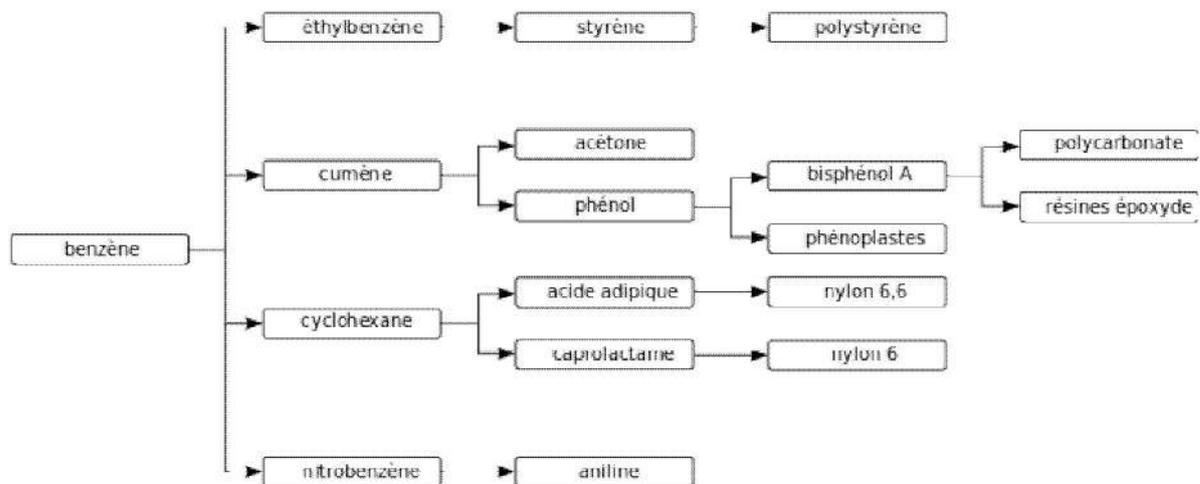


Figure (04) : Principaux dérivés industriels du benzène

2.2. Toluène

2.2.1. Définition

Le toluène, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un hydrocarbure aromatique. Il est couramment utilisé en tant que réactif ou solvant, notamment dans le milieu industriel. Il dissout un grand nombre d'huiles, graisses, ou résines (naturelles ou de synthèse). Dans les conditions normales, c'est un liquide transparent à l'odeur caractéristique, rappelant celle du dissolvant pour peinture ou celle du benzène apparenté [22].

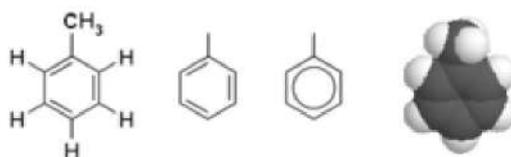


Figure (05) : molécule de toluène

2.2.2. Propriétés chimiques

Le toluène réagit comme un hydrocarbure aromatique normal par substitution électrophile aromatique. Le groupe méthyle le rend approximativement 25 fois plus réactif que le benzène dans ce genre de réactions.

Par sulfonation, il donne l'acide paratoluènesulfonique, tandis que sa chloration par le chlore en présence de chlorure ferrique donne un mélange d'isomères ortho et para de chlorotoluène.

La nitration par l'acide nitrique donne un mélange d'ortho- et de para-nitrotoluène. En chauffant, la réaction se poursuit pour donner le dinitrotoluène et finalement le trinitrotoluène (TNT) qui est explosif.

Tableau III : quelques propriétés chimiques de toluène

Formule brute	C ₇ H ₈
Masse molaire	92.1384 g/mol
Moment dipolaire	0.375 D
Diamètre moléculaire	0.568 nm

2.2.3. Propriétés physiques

Le toluène est un liquide aux conditions normales de température et de pression. Il est quasi-insoluble dans l'eau (0,535 g l⁻¹ à 25 °C), mais miscible a beaucoup de solvants organiques (acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme, éthanol, etc.), et soluble dans l'acide acétique glacial.

Sa vapeur est plus lourde que l'air, et forme avec ce dernier un mélange explosif.

Tableau IV : quelques propriétés physiques de toluène.

T° fusion	-95 °C
T° ébullition	110.58 °C
Solubilité	0.53 g/L dans l'eau
Masse volumique	0.867 g/cm ³
T° inflammation	480 °C
Point d'éclaire	4 °C
Viscosité dynamique	0.59 × 10 ⁻³ Pa. s à 20°C
Viscosité cinématique	0.681 × 10 ⁻⁶ m ² /s

2.2.4. Fabrication et synthèse

Le toluène est présent en faible proportion dans le pétrole brut. Il est habituellement produit par reformage catalytique dans le procédé de fabrication de l'essence. On l'obtient également par craquage dans le procédé de fabrication de l'éthylène ou alors, à partir du charbon. Sa purification finale se fait par distillation ou par extraction.

2.2.5. Utilisation

Le toluène sert :

- À élever l'indice d'octane dans les carburants, mélangé avec du benzène et des xylènes. Il est donc présent dans divers carburants pétroliers ;
- De solvant d'extraction dans l'industrie cosmétique (parfum) et dans l'industrie pharmaco-chimique ;
- Comme solvant ou élément de fabrication de peintures, vernis, laques, cires et encres (imprimerie...) ;
- De produit de départ pour divers procédés industriels : synthèse du caoutchouc, du phénol, du TNT, du diisocyanate de toluène (TDI), nécessaire pour obtenir la mousse de polyuréthane, benzène et xylènes, nitrotoluène, chlorure de benzyle, benzaldéhyde, acide p-toluènesulfonique, vinyltoluène, etc. ;
- A la fabrication d'adhésifs et de colles ;
- Au tannage du cuir ;

2.3. Adsorbant (feuille de palmier)

La feuille de palmier, appelée palme, en botanique, se présente sous différentes formes, selon le palmier auquel elle appartient. Sur le palmier, la croissance se fait en général par un unique bourgeon terminal, qui ne se divise pas, l'axe principal ne se ramifie donc pas, d'où l'absence de branches et un stipe qui ne se subdivise que dans de très rares cas.

Les feuilles de palmier ont une grande variété d'usages, notamment pour la couverture des toits, en vannerie et sparterie, ou comme support d'écriture. Elles sont aussi l'origine du symbole de la palme qui, dans l'iconographie chrétienne, est un attribut des apôtres dans la scène de l'Entrée de Jésus à Jérusalem et est devenu depuis un symbole des martyrs.[24]



Figure (06) : Feuille de palmier

Chapitre 03 : Matériels et méthodes

3.1. Introduction

L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans le laboratoire de génie de l'eau et de l'environnement en milieu saharien au niveau de centre de recherche scientifique pole 3.

3.2. Matériels et méthodes

Réactifs Utilisés

- Eau distille (pH=5.23, Conductivité= 21ΩCm)
- Benzène : C_6H_6 (Pureté =99,96%, Densité (20/4) =0,87, P.E =80,1 C°, M = 78,11 g/mol)
- Toluène : C_7H_8 (pureté = 99%, Densité (20/4) =0,86 à 0,87, Distillation = 109 a 112 C° M = 92,14 g/mol)
- Acide chlorydriqueHCl (pureté = 37%)
- Hydroxyde de sodium NaOH

Matériels

- Spectrophotomètre UV- Visible de la marque Hach Lange
- PH-mètre
- Multiparameter (pH-mètre, conductimètre) de la marque HI 9829
- Plaque chauffante agitateur de la marque RS Lab.

Méthodes

Traitement chimique d'adsorbant

- ✓ On a pris une masse de 40 g de feuilles de palmier.
- ✓ On a préparé une solution d'acide nitrique d'une concentration égale à 12M.
- ✓ On a mis l'adsorbant dans la solution préparée et sous agitation pendant 6h de temps, puis on a séché l'adsorbant à l'air.



Figure (07) : feuilles de palmier (adsorbant) avant et après activation chimique

La courbe d'étalonnage

- ✓ Pour faire une courbe d'étalonnage, on a préparé une solution concentrée de toluène et de benzène (solution mère)
- ✓ On prépare des solutions diluées de concentrations connues à partir de chaque solution mère.
- ✓ On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre.

Optimisation des paramètres opératoires

• **Effet de pH**

- ✓ On prépare une solution mère de benzène et de toluène dans des fioles jaugées.
- ✓ On prépare des solutions de pH différents (3.07, 7 et 11) en ajoutant quelques gouttes de NaOH ou HCl.
- ✓ On ajoute dans chaque bécher (de pH=3.07, pH= 7, pH= 11) une masse de 0,4g de notre adsorbant traité
- ✓ On fait l'agitation magnétique, puis la filtration et ensuite on mesure l'absorbance chaque 10 minutes.

• **Effet de la quantité d'adsorbant**

- ✓ On prépare des solutions mères de benzène et de toluène dans des fioles jaugées.
- ✓ On fixe le pH = 3,3 avec quelques gouttes de HCl ;
- ✓ On divise la solution sur 5 béchers.
- ✓ On ajoute dans chaque bécher une masse de notre adsorbant traité (0.2, 0.3, 0.4g)
- ✓ On fait l'agitation magnétique, puis la filtration et puis on mesure l'absorbance après chaque 10 minutes

• **Effet de concentration d'adsorbat (Benzène / Toluène)**

- ✓ On prépare des solutions de benzène et de toluène de différentes concentrations.
- ✓ On fixe le pH = 3,07 avec quelques gouttes de HCl.
- ✓ On divise la solution sur 5 béchers
- ✓ On ajoute dans chaque bécher une masse de 0,3 g de notre adsorbant traité
- ✓ On fait l'agitation magnétique, puis la filtration et ensuite on mesure l'absorbance après chaque 10 minutes pendant 70 minutes

3.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbé par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...qui permet une représentation graphique d'une isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant Q_e (exprimée en mol par kg d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mol/m³) est calculée à l'aide du bilan matière. Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich.

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m(\text{adsorbant})}$$

C_0 est la concentration initiale de la solution (mol.m⁻³)

$m_{\text{adsorbant}}$: la masse initiale d'adsorbant (kg)

V : le volume de solution (m³).

3.3.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Moyennant les hypothèses suivantes :

- ❖ Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- ❖ Tous les sites sont identiques.
- ❖ Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue
- ❖ Suivant une couche monomoléculaire.
- ❖ L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la
- ❖ Surface.

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$q = \frac{x}{m} = q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Où :

x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b : la constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant ; elle indique également l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la Constante de Langmuir $K_d = 1/b$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbant), Cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m}$$

Si on trace $C_e / (x/m)$ en fonction de C_e on trouve une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m \cdot b$

3.3.2. Isotherme de Freundlich

La relation empirique de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire le phénomène d'adsorption des composés organiques sur le charbon actif. L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = K C_e^{1/n}$$

x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbé. Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\log K$. en général, n est compris entre 0,8 et 2, et proportionnel à la force de l'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé.

3.3.3. Isotherme de B.E.T

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir appliquée à la l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Ces auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par Langmuir. La principale différence

résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$X = \frac{Q_m \cdot A \cdot C_e}{C_s - C_e + \frac{A-1C_e}{C_s}}$$

X : quantité de soluté adsorbée (mg).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_s : concentration du soluté en phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l).

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

Q_m : quantité ultime du soluté adsorbée (mg).

3.4. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

L'étude de l'adsorption du Benzène et Toluène sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur sa rétention.

La relation de la cinétique de pseudo premier ordre est donné par l'équation :

$$\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - K_1 t$$

La relation de la cinétique de pseudo second ordre est donné par l'équation :

$$t/Q = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Chapitre 04 : Résultats et discussions

4.1. Introduction

Ce chapitre représente essentiellement les résultats de l'adsorption du Benzène C_6H_6 et Toluène C_7H_8 sur les feuilles de palmier traité chimiquement.

4.2. Adsorption du Benzène

4.2.1. Détermination de la courbe d'étalonnage

Les absorbances des solutions de benzène précédemment préparées sont mesurées par spectrophotomètre UV-Visible à 254 nm. Les résultats de cette mesure permettent de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure 08.

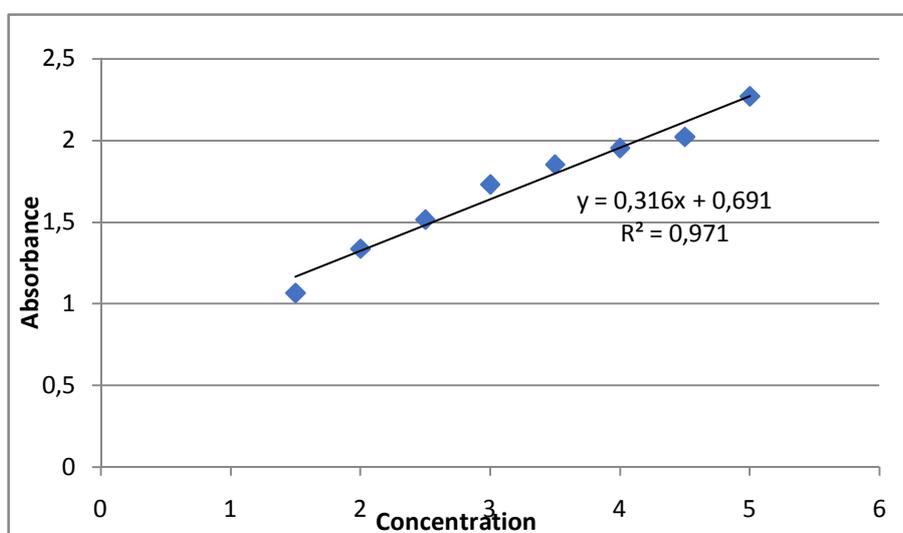


Figure (08) : La courbe d'étalonnage de benzène

La figure indique une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,971$.

La concentration initiale en benzène (C_i) déterminée en mg/g à partir de l'équation suivant :
 $C_i \text{ (mg/l)} = C_i \text{ (mol/l)} / M * 1000$ avec M = masse molaire de benzène.

4.2.2. Optimisation des paramètres opératoires

1) Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbé ainsi que le mécanisme d'adsorption, ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements, donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

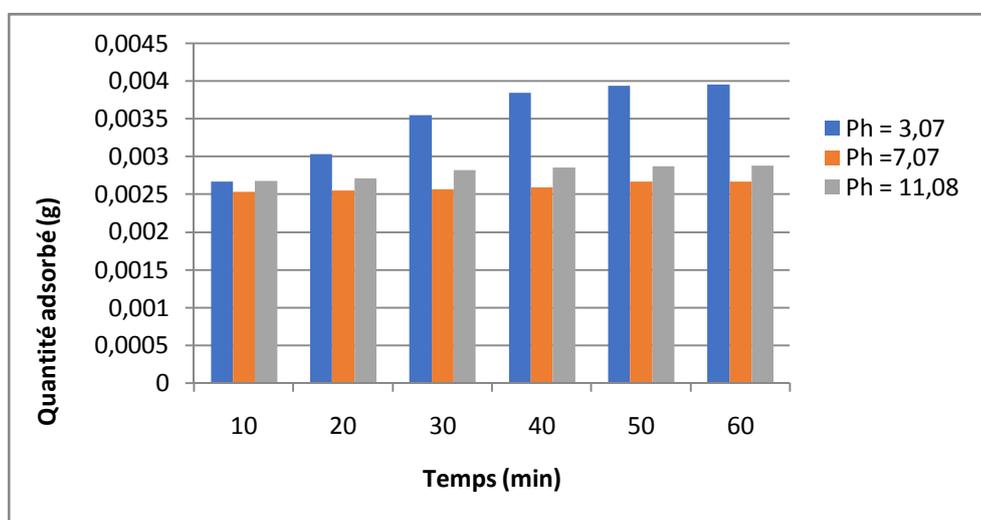


Figure (09) : quantité adsorbée de benzène en fonction du temps à différents pH.

L'élimination optimale de benzène sur feuilles de palmier traitées chimiquement est observée à des pH acides égal à 3,07.

On remarque que plus les valeurs de pH sont basses, plus la valeur de Q_t devienne positive dans le milieu acide. Dans le cas du milieu basique, on observe une diminution des valeurs de Q_t .

Sur la base de ces observations, nous concluons que le benzène est bien adsorbé par les feuilles de palmier traité en milieu acide, on peut expliquer ça par la charge négative de la surface de particules de l'adsorbant et en présence d'ions H^+ , ceci engendre des attractions électrostatiques entre la surface d'adsorbant et l'adsorbé (Benzène). Cependant, en milieu basique, la surface des feuilles de palmier traité est chargée positivement, ce qui favorise la répulsion électrostatique entre le benzène et la surface d'adsorbant proposé dans notre étude.

2) Effet de masse d'adsorbant

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence de la quantité des feuilles de palmier traité chimiquement sur l'adsorption de benzène sont : volume de solution = 80ml, temps de contact jusqu'à 60min, vitesse d'agitation = 500 tr/min, pH = 3,07 température ambiante. Les quantités utilisées sont : 0,2 ; 0,3 et 0,4g.

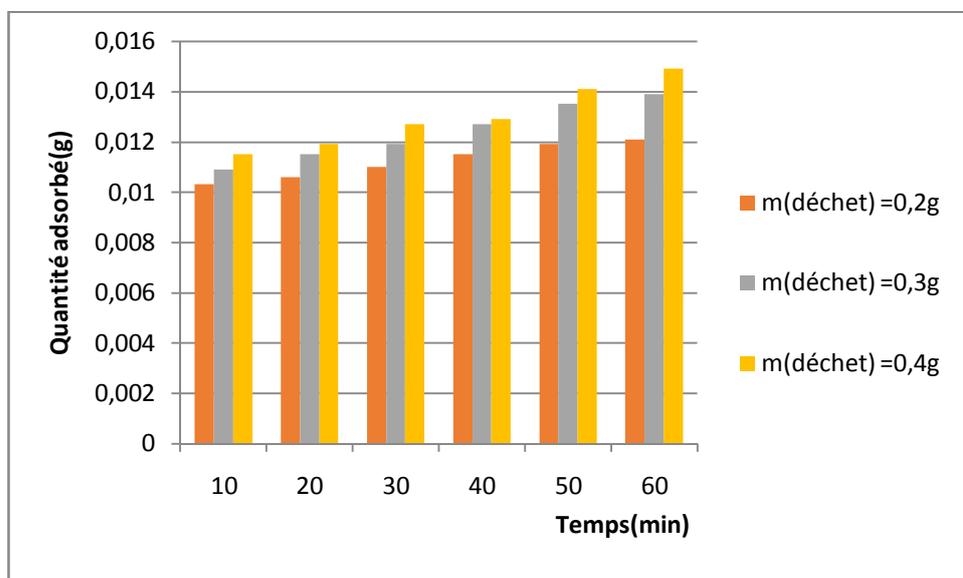


Figure (10) : quantité de benzène adsorbé a pH=3,07 dans une solution aqueuse à différentes quantités d'adsorbant.

Les résultats donnés sur la figure (10) montrent que le rendement de l'adsorption de benzène augmente de manière significative avec la masse de déchet. Comme le volume des eaux utilisé au cours de chaque expérience est constant, ce rendement augmente donc avec la masse de l'adsorbant utilisé.

On note que lorsque la masse des feuilles de palmier traité augmente, la concentration en Benzène résiduelle diminue au cours du temps, c'est-à-dire que lorsque la masse des feuilles traitées augmente, le taux d'adsorption du benzène augmente.

L'augmentation du taux d'adsorption de benzène dans la solution s'explique par l'augmentation de la surface, et donc par l'augmentation des sites d'absorption dans la structure des feuilles de palmier traité.

3) Effet de Concentration initiale de benzène

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence de la concentration initiale d'adsorbant sont : volume de la solution = 80 ml, temps de contact jusqu'à 60min, vitesse

d'agitation = 500 tr/min, pH = 3,07 et température ambiante. La masse en gramme de déchet utilisée 0,4g.

Les concentrations étudiées sont : 0,5 ;1 ;2ml / (500ml d'eau).

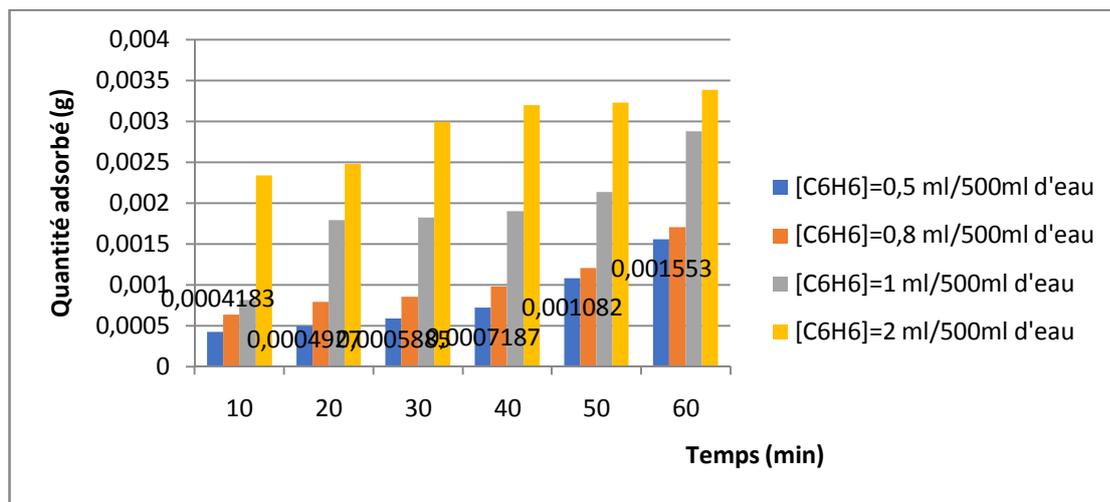


Figure (11) : quantité de benzène adsorbé a pH=3,07 pour différentes concentrations dans une solution aqueuse

La concentration est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Du fait qu'il peut influencer la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbé ainsi que le mécanisme d'adsorption.

On remarque aussi d'après les histogrammes que si la concentration diminue on aura une diminution de la quantité adsorbée.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la diffusion des molécules de benzène vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration du benzène.

L'augmentation de la concentration du benzène, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attraction du gradient de concentration.

Isothermes d'adsorption

Les résultats des quantités adsorbées en fonction des concentrations à l'équilibre du benzène sont illustrés sur la figure présentée ci-dessous.

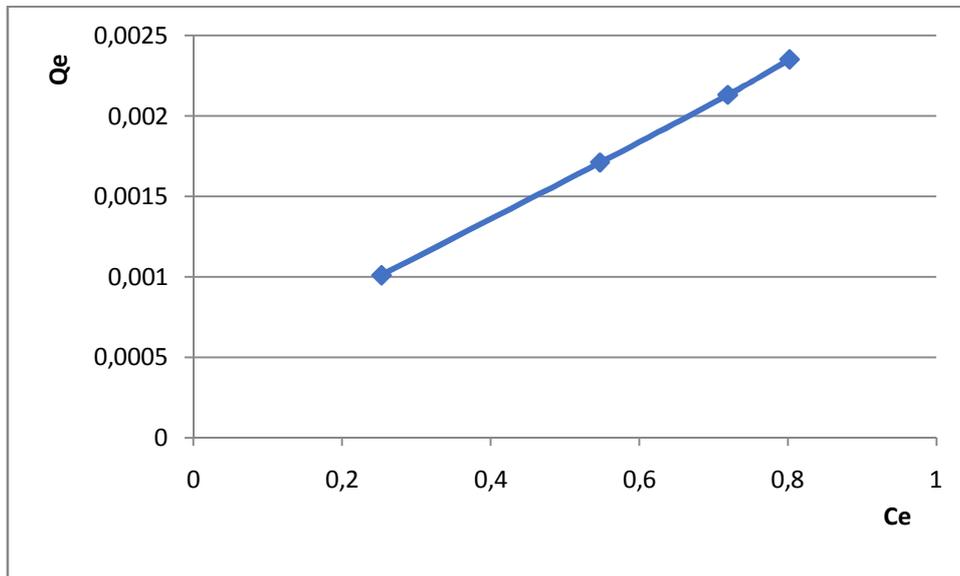


Figure (12) : Isotherme d'adsorption du benzène sur les feuilles de palmier traité chimiquement

L'étude de l'équilibre mise en jeu entre l'adsorbant et le benzène par méthode d'isotherme d'adsorption montrent que l'allure de l'isotherme expérimentale est de type II.

On remarque également que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions du benzène en équilibre.

La quantité maximale adsorbée par le déchet traité est égale à 0.0023 mg/l.

Modélisation de l'adsorption

Pour décrire l'adsorption du benzène deux modèles les plus fréquemment utilisés sont essayés à savoir les modèles de Langmuir et de Freundlich qui permettent par régression linéaire d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m , $1/n$, K , b), afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

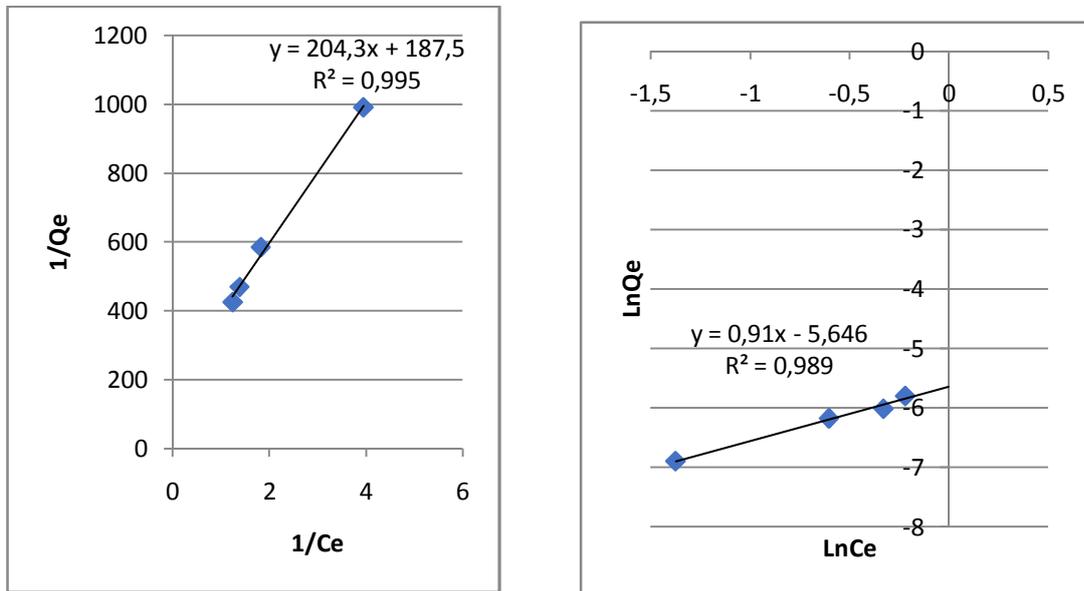


Figure (13) : Linéarisation des modèles d'adsorption (Langmuir et Freundlich) du benzène sur le déchet traité

Tableau V : Linéarisation des modèles d'adsorption du benzène sur le déchet traité

Parameter's isotherms Langmuir			Parameter's isotherms Freundlich		
$q_0(\text{mg/g})$	K_L	R^2	K_f	N	R^2
0,005	0,978	0,995	1,730	1,098	0,989

D'après les valeurs reportées sur le tableau, on conclut que l'adsorption du benzène sur les feuilles de palmier traitées chimiquement suit l'isotherme de Langmuir et c'est jugé selon la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,995$), affirmant une adsorption monocouche et homogène.

4.2.3. Modèle cinétique de premier ordre

La modélisation de la cinétique d'adsorption du benzène par les feuilles de palmier traité chimiquement à l'aide de la relation de pseudo-premier ordre est présentée sur la figure.

Les paramètres du modèle ainsi que le coefficient de corrélation sont rassemblés dans le tableau.

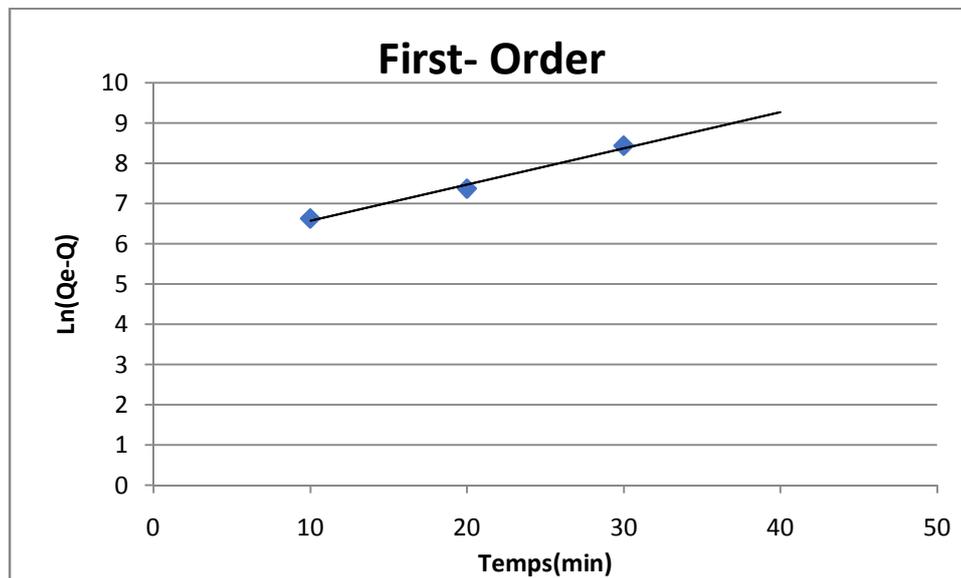


Figure (14). Modélisation de la cinétique d'adsorption du benzène par l'équation pseudo-premier ordre.

4.2.4. Modèle de pseudo-second ordre :

La modélisation de la cinétique d'adsorption du Benzène par les feuilles de palmier traité chimiquement à l'aide de la relation de pseudo-second ordre est présentée sur la figure (15). Nous obtenons les résultats montrés dans le tableau.

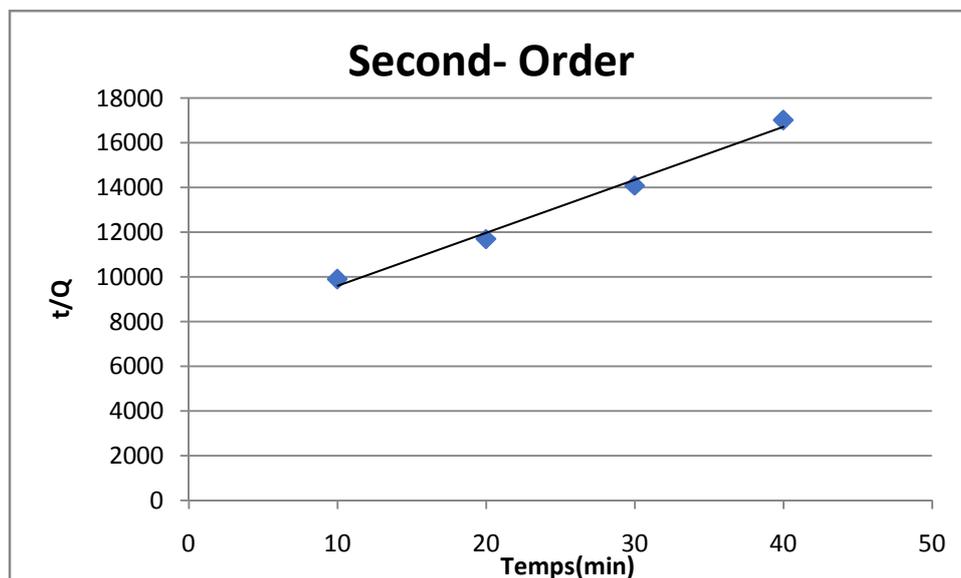


Figure (15) : Modélisation de la cinétique d'adsorption du benzène par l'équation pseudo-second ordre.

Pseudo premier ordre			Pseudo-second ordre.		
Q _e	R ²	K ₁	Q _e	R ²	K ₂
15,377	0,989	0,09	0,0042	0,988	7,81

D'après les résultats obtenus pour les deux modèles cinétiques, nous avons observé que nos résultats sont représentés par le modèle de pseudo-premier ordre ($R^2=0.989$) par rapport aux résultats obtenus dans le deuxième modèle pseudo-second ordre ($R^2 = 0,988$)

4.3. Adsorption du Toluène

4.3.1. Détermination de la courbe d'étalonnage

Les absorbances des solutions de Toluène précédemment préparées sont mesurées sur les Spectrophotomètre UV-Visible à 206 nm.

Les résultats de cette mesure permettent de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure (09)

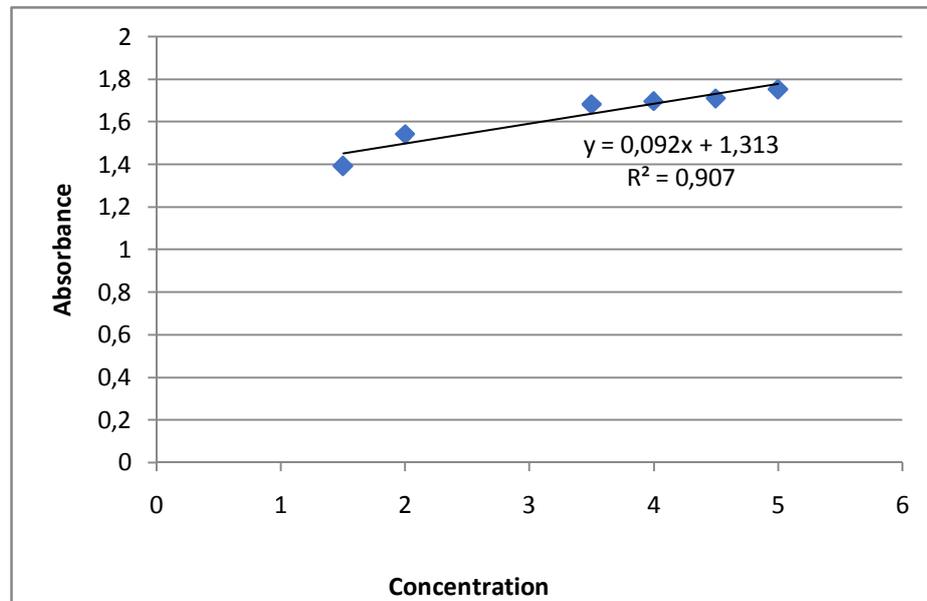


Figure (16) : Courbe d'étalonnage du Toluène dans une solution aqueuse

La Figure indique une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,907$.

La concentration Initiale en Toluène (C_i) déterminée en mg/g à partir de l'équation suivante :
 $C_i \text{ (mg/l)} = C_i \text{ (mol/l)} / M * 1000$ avec M = masse molaire de Toluène.

Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de l'adsorption du Toluène.

4.3.2. Optimisation des paramètres opératoires

1) Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbé ainsi que le mécanisme d'adsorption, ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement, donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

Chaque adsorbé à un pH spécifique.

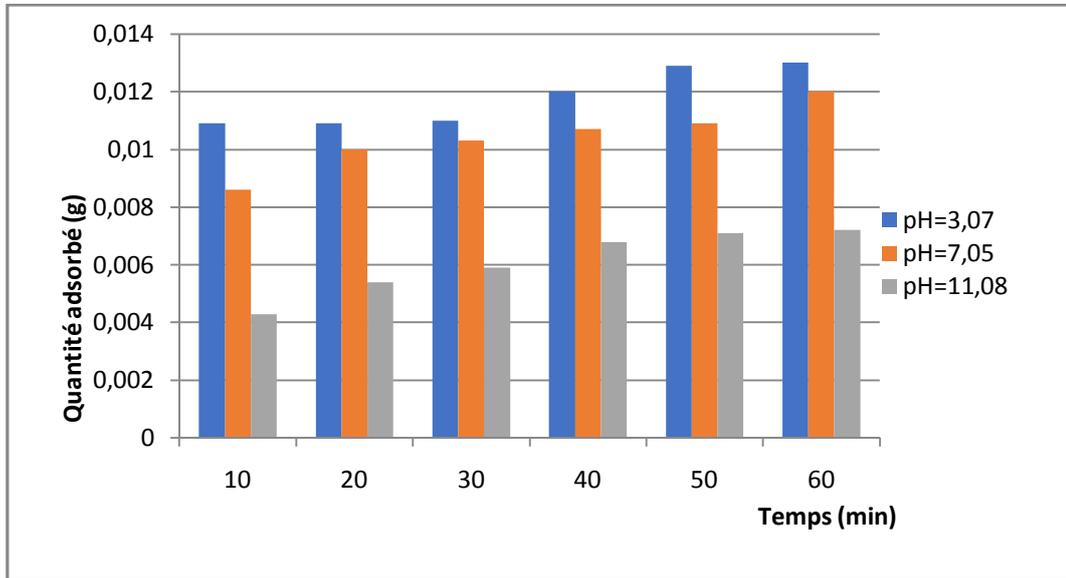


Figure (17) : quantité adsorbée à différents pH dans une solution aqueuse.

L'élimination optimale de Toluène sur feuilles de palmier traité chimiquement est observée à des pH acides inférieurs à 6. Dans notre cas pH = 3,07.

2) Effet de masse

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence de la quantité des feuilles de palmier traité chimiquement sur l'adsorption de Toluène sont :

Volume des eaux distillées = 500ml,

Temps de contact jusqu'à 60min,

Vitesse d'agitation = 500 tr/min,

PH = 3,07

Température ambiante.

Les masses en grammes utilisées sont : 0,2 ; 0,3 et 0,4g.

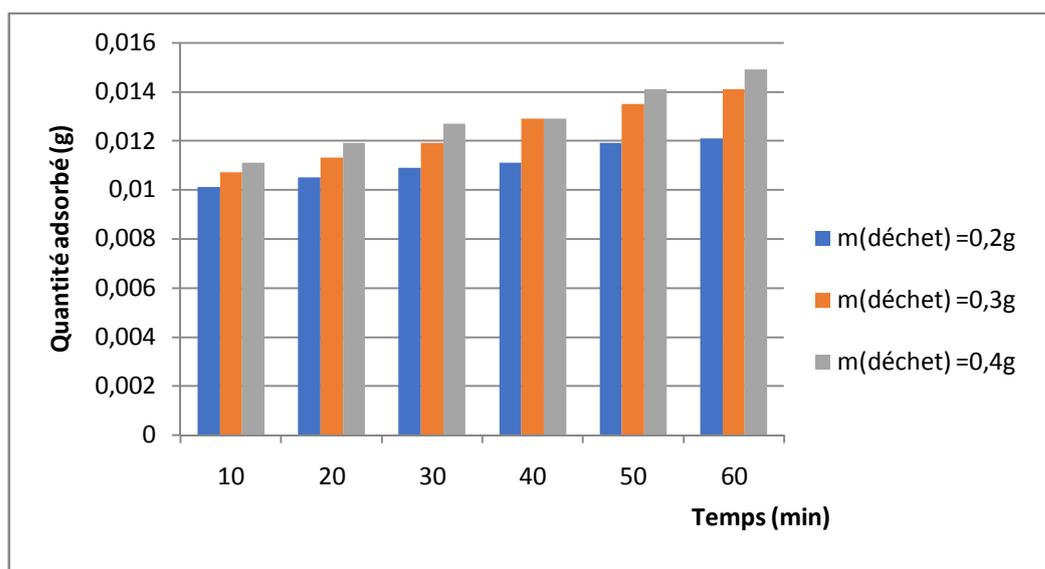


Figure (18) : Courbe de quantité adsorbé a $\text{pH}=3,07$ dans une solution aqueuse

Les résultats donnés sur la figure montrent que le rendement de l'adsorption de Toluène augmente de manière significative avec la masse de déchet. Comme le volume des eaux utilisé au cours de chaque expérience est constant, ce rendement augmente donc avec la masse de l'adsorbant utilisé.

3) *Effet de Concentration*

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence de la Concentration d'adsorbant sont :

- Volume des eaux distillé = 80 ml,
- Temps de contact jusqu'à 60min,
- Vitesse d'agitation = 500 tr/min,
- PH = 3,07
- Température ambiante.
- La masse en gramme de déchet utilisée 0,3g
- Les concentrations étudiées : 0,5 ; 1 ; 2ml / (500ml d'eau)

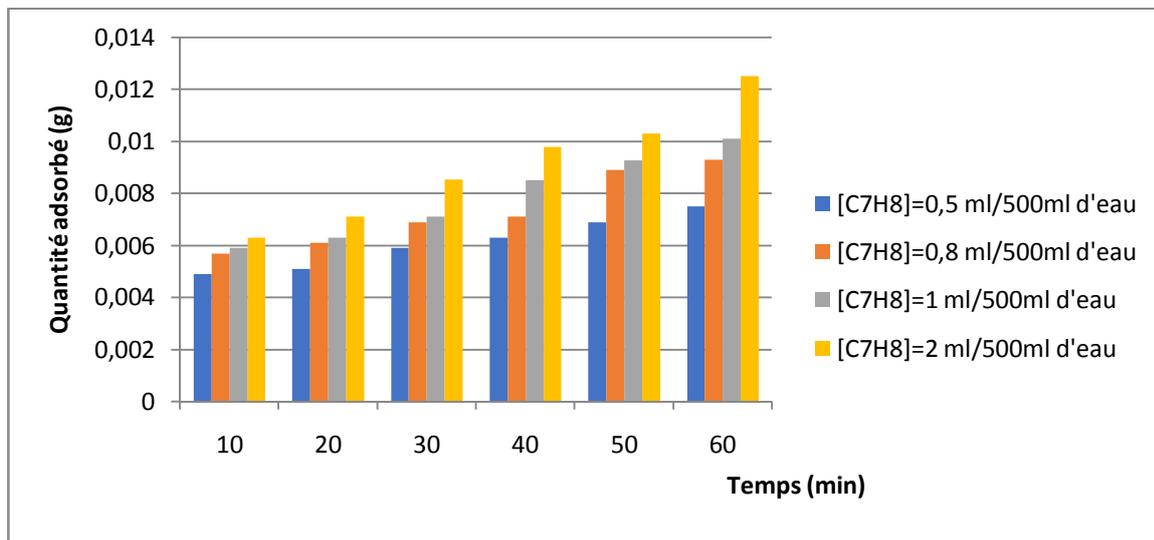


Figure (19) : quantité adsorbée a pH=3,07 pour différentes concentrations dans une solution aqueuse

La concentration est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

On remarque aussi d'après les histogrammes que si la concentration augmente on aura une augmentation de la quantité adsorbée.

Isothermes d'adsorption

Les résultats des quantités adsorbées en fonction des concentrations à l'équilibre du Toluène sont illustrés sur la figure présentée ci-dessous.

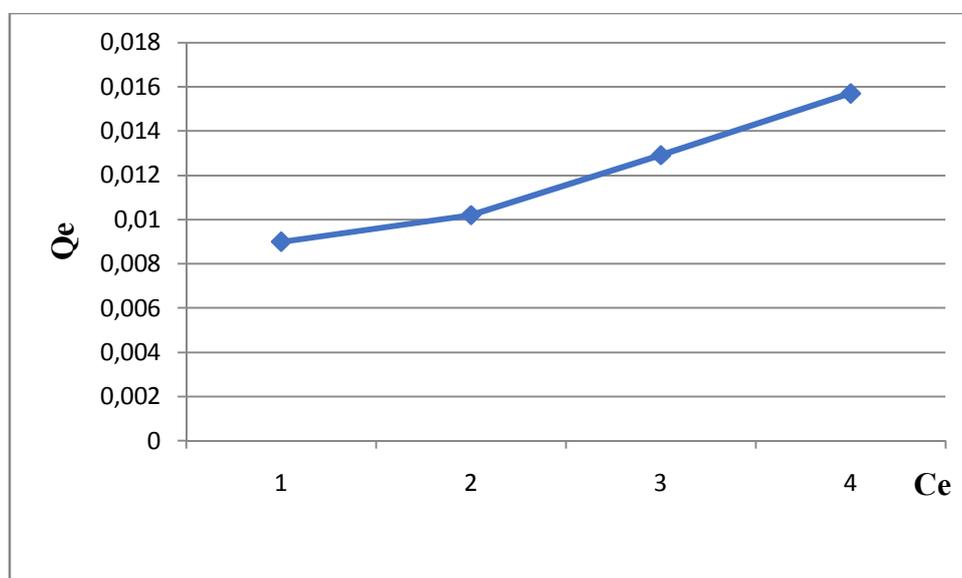


Figure (20) : Isotherme d'adsorption du Toluène sur les feuilles de palmier traité chimiquement

L'étude de l'équilibre mise en jeu entre l'adsorbant et le toluène par méthode d'isotherme d'adsorption montrent que l'allure de l'isotherme expérimentale est de type II.

On remarque également que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions du Toluène en équilibre.

La quantité maximale adsorbée par le déchet traité est égale à 0.0102 mg/l.

Modélisation de l'adsorption

Pour décrire l'adsorption du Toluène deux modèles les plus fréquemment utilisés sont essayés à savoir les modèles de Langmuir et de Freundlich qui permettent par régression linéaire d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m , $1/n$, K , b), afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

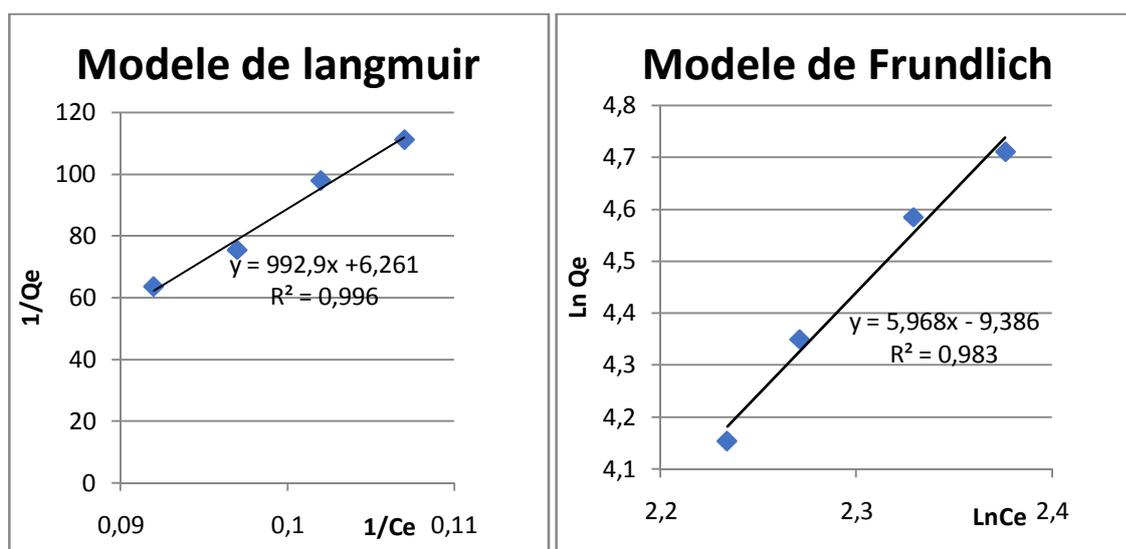


Figure (21) : Linéarisation des modèles d'adsorption du Toluène sur le déchet traité

Tableau VI : Linéarisation des modèles d'adsorption du Toluène sur le déchet traité

Paramètres d'isotherme Langmuir			Paramètres d'isothermes Freundlich		
q_0 (mg/g)	K_L	R^2	K_f	N	R^2
0,159	$6,33 \cdot 10^{-3}$	0,996	2,23	0,167	0,983

D'après les valeurs reportées sur le tableau, on conclut que l'adsorption du Toluène sur les feuilles de palmier traitées chimiquement suit l'isotherme de Langmuir parce que la valeur du coefficient de corrélation ($R^2=0.996$), affirment une adsorption monocouche et homogène.

4.3.3. Modèle cinétique de premier ordre :

La modélisation de la cinétique d'adsorption du toluène par les feuilles de palmier traité chimiquement à l'aide de la relation de pseudo-premier ordre est présentée sur la figure (22).

Les paramètres du modèle ainsi que le coefficient de corrélation sont rassemblés dans le tableau.

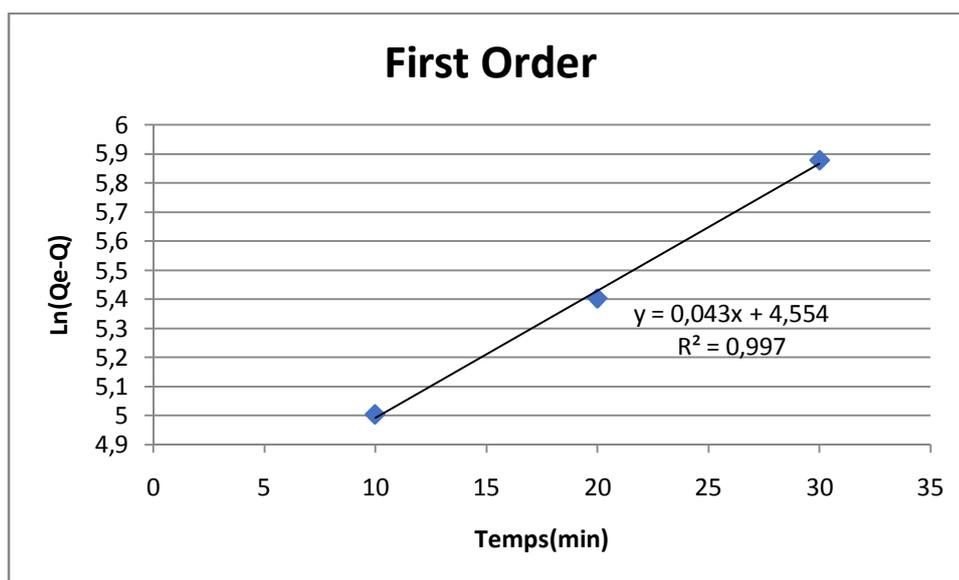


Figure (22). Modélisation de la cinétique d'adsorption du toluène par l'équation pseudo-premier ordre.

4.3.4. Modèle de pseudo-second ordre :

La modélisation de la cinétique d'adsorption du toluène par les feuilles de palmier traité chimiquement à l'aide de la relation de pseudo-second ordre est présentée sur la figure (23). Nous obtenons les résultats montrés dans le tableau.

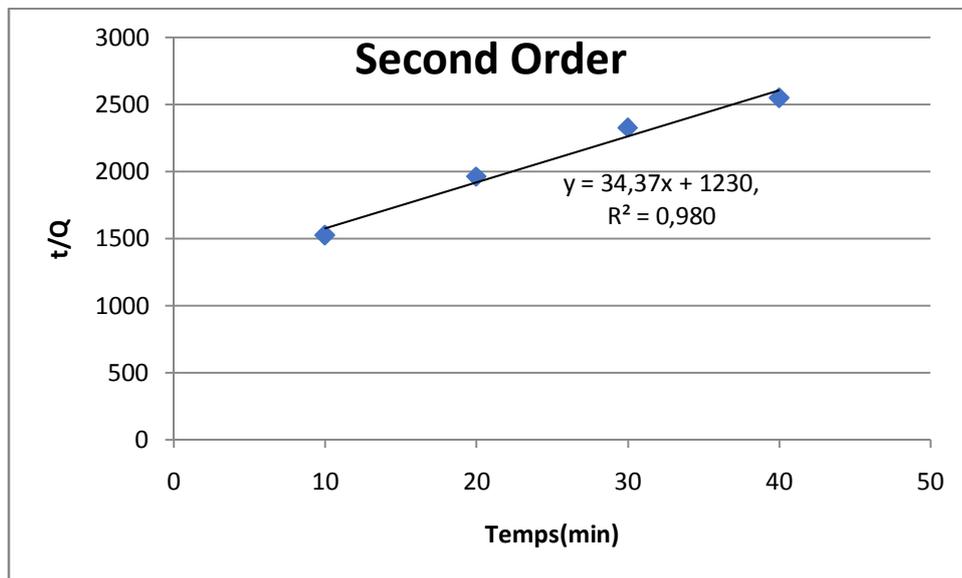


Figure (23) : Modélisation de la cinétique d'adsorption du toluène par l'équation pseudo-second ordre.

Pseudo premier ordre			Pseudo-second ordre.		
Q_e	R^2	K_1	Q_e	R^2	K_2
12,379	0,997	0,043	0,029	0,980	0,966

Comparaison de l'efficacité d'adsorbant a éliminé les deux polluants étudiés :

Nous avons suivi l'élimination des composés organiques (Benzène et Toluène) des différentes concentrations de 0.5 ; 1 ;2 ml/500ml_{eau} en fonction des feuilles des palmier traité chimiquement (adsorbant).

Les rendements d'élimination sont donnés sur les figures rapportes les résultats obtenus.

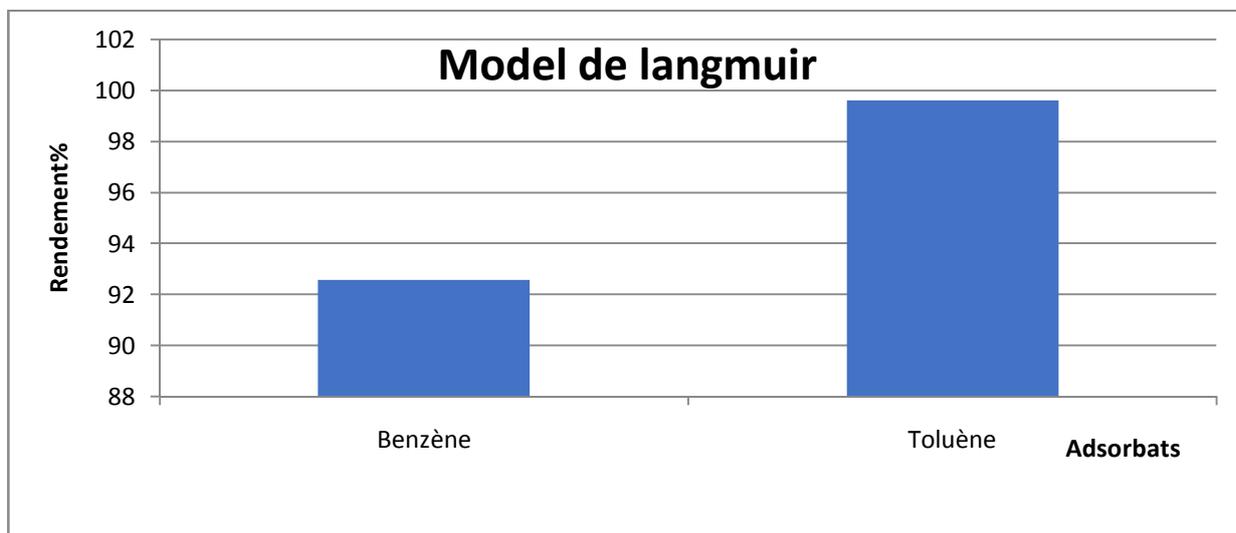


Figure (24) : Rendement d'adsorption du Benzène et Toluène sur l'adsorbant étudié par l'isotherme de Langmuir

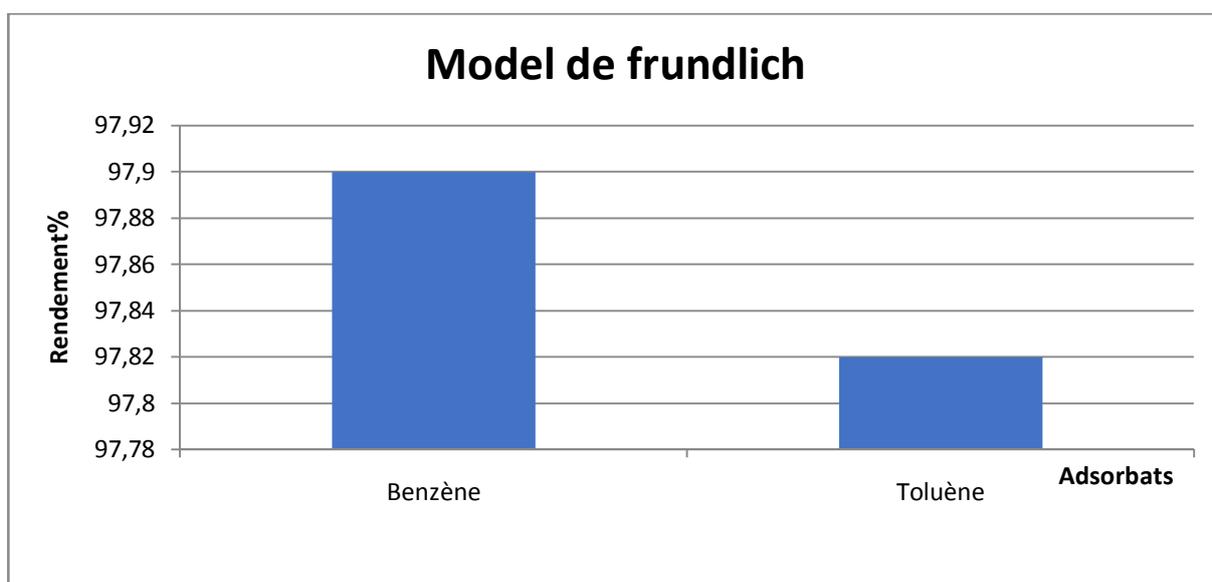


Figure (25) : Rendement d'adsorption du Benzène et Toluène sur l'adsorbant étudié par l'isotherme de Freundlich

Au regard de ces résultats les feuilles de palmier traité par l'acide nitrique ont une efficacité importante, avec un rendement d'adsorption du benzène qui est de 97,9 % par l'isotherme de Freundlich et de 92,57 % par l'isotherme de Langmuir.

Alors que pour l'adsorption du Toluène le rendement obtenu il est de 97,82% par l'isotherme de Freundlich et de 99,6 % par l'isotherme de Langmuir.

Il faut de même noter que le rendement d'adsorption du Toluène sur les feuilles de palmier traité chimiquement est meilleur que celui du benzène à 99,6 % (une différence de 7%). En effet les feuilles de palmier constituent une source considérable pour la production d'un adsorbant naturel efficace pour l'élimination des polluants organiques (Benzène et du Toluène).

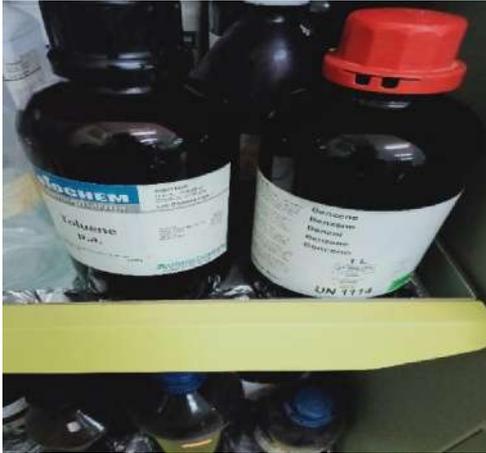
4.4. Conclusion

D'après l'étude et les calculs qu'on a fait ; on a arrivé aux résultats suivants :

- Pour obtenir des résultats optimisés il faut que la solution d'adsorbat (Benzène /Toluène) soit acide un pH inférieur a 7 dans notre cas $\text{pH}=3,07$ pour une meilleure adsorption
- Suivant les histogrammes y'a une relation directe entre la concentration d'adsorbat et l'absorbance ; si la concentration de benzène/toluène augmente on obtient une absorbance élevée donc y'a une relation de corrélation.
- A chaque fois que la masse est grande on aura une adsorption optimale pour un pH acide et une concentration fixe durant un temps d'agitation d'une heure ou plus.
- Les données d'équilibre se sont très bien adaptées à une équation d'isotherme de Langmuir, confirmant la capacité de sorption monocouche du benzène /toluène sur les feuilles de palmier traité chimiquement avec une capacité de sorption monocouche optimale.

Les produits et les équipements utilisés dans l'étude

A) Les produits :



Toluène et benzène



benzène

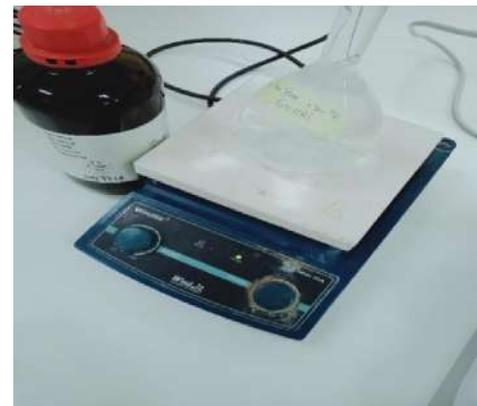
B) Les équipements



Spectrophotomètre



Agitateur magnétique



CONCLUSION GENERALE

Les pays du monde sont conscients de la nécessité impérieuse de protection de la qualité de l'environnement, de plus en plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environnementalement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte de gestion durable de l'environnement, d'une part et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser un déchet abondamment disponible dans notre pays.

Dans cette étude, l'adsorption du benzène et du toluène à partir d'une solution aqueuse a été étudiée en utilisant les feuilles de palmier traité chimiquement comme adsorbant.

- ✓ Les résultats indiquent que la capacité d'adsorption de l'adsorbant était considérablement affectée par le pH initial, la concentration initiale en Benzène/Toluène, le temps de contact et le dosage de l'adsorbant.
- ✓ Les résultats ont montré que la quantité de Benzène /Toluène adsorbé augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale en adsorbat.
- ✓ Le résultat a également indiqué que l'absorption de Benzène / toluène a eu lieu à un pH égal=3,03.
- ✓ Ensuite, l'adsorption du Benzène/Toluène diminue avec l'augmentation du pH.
- ✓ Les données d'équilibre se sont très bien adaptées à une équation d'isotherme de Langmuir, confirmant la capacité de sorption monocouche du Benzène /Toluène sur les feuilles de palmier traité chimiquement avec une capacité de sorption monocouche optimale.
- ✓ Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du Benzène / Toluène sur les feuilles de palmier traitées chimiquement.
- ✓ Le résultat a indiqué que l'équation de pseudo-second ordre a fourni la meilleure corrélation pour les données d'adsorption.

Liste de référence

- [01] : Khedidja, M.G. and M.M. Hassiba, Etude du phénomène de transfert de matière au cours du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur une argile acidifié : Modélisation par un plan fractionnaire. 2014, Université Abder rahmane Mi ra-Bejaia.Mémoire Master
- [02] : Arar, S. and A. Hazourli, Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux. 2016.Mémoire Master
- [03] : : ZEGGAI, S. and L. KHERCHOUCHE, Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. 2018. Mémoire Master
- [04] : Safia, G. and -. M. Yamina, Elimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte. 2017, Université A. MIRA - Béjaïa Faculté des Sciences Exactes. Mémoire Master
- [05] : Benmeziane, K., S. Lehllali, and T. Belaid, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes. 2017, Université Abderrahmane Mira.Mémoire Master
- [06] : Djelloul, C., EXPERIMENTATION, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES EFFLUENTS TEXTILES. 2014, Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra.Thèse doctorat
- [07] : Safia, G. and -. M. Yamina, Elimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte. 2017, Université A. MIRA - Béjaïa Faculté des Sciences Exactes. Mémoire Master
- [08] : ZEGGAI, S. and L. KHERCHOUCHE, Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. 2018. Mémoire Master
- [09] :Safia, G. and -. M. Yamina, Elimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte. 2017, Université A. MIRA - Béjaïa Faculté des Sciences Exactes. Mémoire Master
- [10] : Benamraoui, F., Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. 2018.Mémoire Magister
- [11] : Marc Clause. ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ D'ADSORPTION TSA (Temperature Swing Adsorption) À CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT INDIRECTS. Energie électrique. Conservatoire national des arts et métiers - CNAM, 2003. Français. Fftel-00011559f
- [12] : J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939

- [13] : Marc Clause. ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ D'ADSORPTION TSA (Temperature Swing Adsorption) À CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT INDIRECTS. Energie électrique. Conservatoire national des arts et metiers - CNAM, 2003. Français. fftel-00011559f
- [14] : Safia, G. and -. M. Yamina, Elimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte. 2017, Université A. MIRA - Béjaïa Faculté des Sciences Exactes. Mémoire Master
- [15] : J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939
- [16] : J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939
- [18] : Marc Clause. ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ D'ADSORPTION TSA (Temperature Swing Adsorption) À CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT INDIRECTS. Energie électrique. Conservatoire national des arts et metiers - CNAM, 2003. Français. fftel-00011559f
- [19] : Manel, M. and -. K. Lemya, EVALUATION DU POUVOIR D'ADSORPTION D'UN CHARBON ACTIF COMMERCIAL. 2018, UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES. Mémoire Master
- [20] : Benzène — Wikipédia (wikipedia.org)
- [21] : Benzène — Wikipédia (wikipedia.org)
- [22] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Toluène>
- [23] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Toluène>
- [24] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Feuille_de_palmier

Résumé

Cette étude consiste à évaluer les feuilles de palmier (déchet) pour la décoloration de l'eau contaminée par le benzène et toluène, utilisée avec activation en étudiant sa capacité d'adsorption de ces solvants (benzène et toluène). Après avoir déterminé l'effet des divers facteurs ayant une incidence sur l'adsorption, tels que le pH, la concentration et la quantité de déchet, une étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption a été faite. À la fin de cette étude, il a été établi que les résultats expérimentaux de l'adsorption de toluène de benzène sur les feuilles de palmier sont bien représentés par le modèle de Langmuir et le modèle pseudo-première ordre.

Abstract

This study consists of evaluating palm leaves (waste) for the discoloration of water contaminated with benzene and toluene, used with activation by studying its adsorption capacity of this solvent (benzene and toluene). After determining the effect of the various factors affecting adsorption, such as pH, concentration and amount of waste, a study of isotherms and adsorption kinetics was carried out.

At the end of this study, it was established that the experimental results of benzene toluene adsorption on palm leaves are well represented by the Langmuir model and the pseudo-first order model.

ملخص

وتتكون هذه الدراسة من تقييم أوراق النخيل (النفائيات) لتلوين المياه الملوثة بالبنزين والتولوين، تستخدم مع التنشيط من خلال دراسة قدرتها على الامتزاز لهذا المذيب (البنزين و التولوين). بعد تحديد تأثير العوامل المختلفة التي تؤثر على الامتزاز، مثل الحموضة والتركيز وكمية النفائيات، تم إجراء دراسة للزوسذرات وحركية الامتزاز. في نهاية هذه الدراسة ثبت أن النتائج التجريبية لامتزاز البنزين والتولوين على أوراق النخيل ممثلة تمثيلا جيدا من قبل نموذج Langmuir ونموذج النظام الأول.