

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MASTER EN GENIE DES PROCEDES
Spécialité : Génie de l'Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes



Présenté par : Encadré par :

M^{elle} Ihssene REBAHIE

Pr. M. Omar BOURAS
Dr. M^{me} Amel LOUADJ

Année universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail, également je remercie infiniment mes parent, qui mon encouragé et aidé à arriver à ce stade de formation.

Je tiens à présenter mes plus sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de présider et d'examiner mon modeste travail afin de l'améliorer et de l'enrichir. Je suis très sensible à cet honneur. Qu'il soit assuré de mon plus profond respect.

Je tiens à remercier tous ceux et celle qui ont contribué à finaliser ce modeste travail

Mes remerciements et gratitudes vont à **Pr. M. Omar BOURAS** mon encadreur pour m'avoir guidé pour la réalisation de ce projet et son soutien incondtionnel.

Mes plus grands remerciements vont à **Dr. M^{eme} Amel LOUADJ**, mon encadreur aussi pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils et sa soutient durant tout la période du travail.

J'adresse également mes remerciements à **M^{eme} NORA YAZLI** de m'avoir encadré, orienté et conseillé, ainsi que **M. Belkasem, M. Walid**, la direction et l'ensemble de personnels du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico chimiques du Bousmail qui ont été un grand soutien dans l'élaboration de ce mémoire

je remerciés très sincèrement, la direction de sonatrach (Haoud el Hamer) du Hassi Messaoud d'avoir bien m'accepter et j'exprime toute mes gratitudes à **Mr. Zghaidi** et son équipes pour l'effort fourni, les conseils prodigués, son patience et son persévérance

J'adresse mes remerciement à tous les professeurs et intervenants de l'université de Saad Dahlab Blida et toutes les personnes qui par leur conseils, leur critique, leur paroles et leur écrits ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes question durant mes études

Je voudrais exprimes ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel

Mes remerciements vont enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail

Dédica

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.

Que dieux vous protègent et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur

Je dédie aussi ce travail à mes grands-parents, mes frères et mes amis

المخلص

كان الهداف من هذا الدراسة هو استخدام عملية الامتزاز لإزالة الكاديوم معلبو اسطمو اذ جديدة في شكل حبيبي، يتم تطبيقها فيناميكياء على عمود ثابت.

قبل بداية التجربة تم إجراء عدة تحليلات للمادة الممتصة بهدف التعرف على طبيعتها ومحتواها التجريبية. تم إجراء تجارب لدراسة حرارة الغرفة باستخدام محلول ملوث بتر أكيز من الكاديوم بمبلغ 50 مغ / لو 20 مغ / لمعدرة الحموضة = 7 وارتفاع العمود = 15 سم ثابت.

طبيعة المادة الممتصة المستخدمة عبارة عن حبوب صلبة صنعت بواسطة طين معدلو غلو تنبكتلة 6.21 غرام.

تم جمع النتائج المحصل عليها بواسطة مطيافية الامتصاص بالذريو مثلت على شكل منحنيات. الدراسة الديناميكية اثبتت ان النمط الرياضي لبيوتو مسيحا كيبش كالجيد النموذج التجريبية المحصل عليها.

الكلمات المفتاحية:

الامتزاز، الامتزاز الديناميكي، الغلوتين، العمود، منحنيات الاختراق، الكاديوم، المعادن الثقيلة.

Abstract

The aim of this study was to use the adsorption process for the removal of cadmium on new adsorbents in granular form, applied dynamically on a fixed column.

Before starting the experiment, several analyzes were carried out on the adsorbent in order to characterize its nature and its cleanliness.

The experiment is carried out at ambient temperature, the solutions used are contaminated with concentrations of 50 mg / L and 20 mg / L in cadmium with a pH = 7 and a column height.

H = 15cm fixed.

The adsorbent uses is modified clay type and gluten form granular uniform mass m = 6.21 g.

The results obtained by atomic absorption spectroscopy have been interpreted as a breakthrough curve.

The experimental and simulated curves revealed that Thomas's model satisfactorily describes the experimental data.

Key words: Adsorption, Dynamic Adsorption, Gluten, Column, Breakthrough Curves, Modeling, Cadmium, Heavy Metals

Résumé

Cette étude a eu pour but d'utiliser le procédé d'adsorption pour l'élimination de Cadmium sur de nouveaux adsorbants sous forme granulé, appliqué en mode dynamique sur une colonne fixe.

Avant de commencer l'expérience, plusieurs analyses ont été effectuées sur l'adsorbant afin de caractériser sa nature et ses propriétés.

L'expérience est réalisée à la température ambiante, les solutions utilisées sont contaminé par des concentrations de 50 mg/L et 20 mg/L en Cadmium avec un pH =7 et une hauteur de colonne

H =15cm fixé.

L'adsorbant utilise est de type d'argile modifié et du gluten sous forme granuler uniforme
du mass $m = 6,21$ g.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption atomique ont été interprétés comme une courbe de percée

Les courbes de percée expérimentales et simulées nous a permis de constater que le modèle de Thomas, décrivent de façon satisfaisante les données expérimentales.

Mots clés : Adsorption, adsorption dynamique, gluten, colonne, courbes de percée, modélisation, cadmium, métaux lourds.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	
DEDICACE	
RESUME	
SOMMAIRE	
INTRODUCTION.....	2
CHAPITER 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1. I. METAUX LOURDS	3
1. I-1/ Définition.....	3
1. I-2/ Les métaux essentiels.....	3
1.I-3/ Les métaux toxiques.....	4
1. I-4/ Les sources des métaux lourds.....	5
1. I-5/ Contamination de l'eau.....	6
1. I-6/ Cadmium.....	7
1. II/ ADSORPTION.....	14
1. II-1/ Définition de l'Adsorption	14
1. II-2/ Utilisations industrielles de l'adsorption	15
1. II-3/ Les adsorbants	15
1. II-4/ Les milieux poreux	18
1. II-5/ Adsorption dynamique	19
1. II-6/Régénération	24
1. III/ Le gluten.....	25
1. IV-/Granulation par voie sèche.....	29
1. IV-I/Avantages et inconvénients de la granulation par voie sèche	33
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES D'ANALYSE.....	34
2. I. Préparation des grains	34
2. II. Caractérisation des grains préparés.....	37
2. II.1.Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	37
2. II.2.Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	38
2. II-3/Analyse par Diffraction des rayons X (DRX).....	39
2. III/ Application à l'adsorption dynamique	41
2. III-1/Adsorption sur la colonne.....	41
CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	46
3. I/Diffraction des Rayons X.....	46
3. II/La spectrométrie de fluorescence X	47
3. III/Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)	48
3. IV/Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF	49
3. V/ Application à l'adsorption dynamique	52
CONCLUSION.....	56
ANNEXE	
REFERENCES	

LISTE DES FIGURES

Figure .1.	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.	6	
Figure.2.	schéma du phénomène d'un lit fixe		19
Figure .3.	Courbe de percée et principe de la saturation de lit fixe		20
Figure .4.	graine de blé		27
Figure .5.	Un morceau du gluten tendu		28
Figure .6.	Composition du gluten		28
Figure .7.	Composition des protéines de la farine : rapprochement entre les classifications		29
Figure .8 .	Organigramme montrant la granulation		32
Figure .9.	Schéma explicatif de la granulation sèche		34
Figure. 10 .	La Mt-Na résultante du traitement de la bentonite brut		36
Figure .11.	montrant la poudre Mt-Fe		38
Figure .12.	Suivi de l'adsorption du cadmium sur colonne fixe		41
Figure .13.	la colonne utilisé		41
Figure .14.	Diffractogrammes de l'adsorbant étudié		
Figure .15.	Images de microscopie électronique à balayage des grains synthétisés à différents grossissements : a (X100). -b(X300). - c(X800). -d(X3000). - e(X 6000). – f(X12000).	43	
Figure .16.	Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier de l'adsorbant utilisé		45
Figure .17.	Courbes de percée d'adsorption du Cadmium sur grains Mt-Fe-CTA.		48
Figure .18.	Modélisation des courbes de percée d'adsorption du cadmium sur les grains Mt-Fe-CTA	49	
Figure .20 .	Mesure de la concentration finale des échantillons		57
Figure .21.	Courbe d'étalonnage de 50mg/l		58
Figure .22.	Courbe d'étalonnage de 20mg/l		58

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau .1.	Normes des métaux lourds	4
Tableau.2.	rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourd	5
Tableau .3.	Source industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	6
Tableau .4.	Concentration en métaux et métalloïdes définissant de qualité d'une eau potable	7
Tableau .5.	Propriétés physicochimiques du cadmium et de certains de ces composés	8
Tableau .6.	Principaux adsorbants industriels, leurs critères de choix et leurs propriétés physiques.	17
Tableau .7 .	Les résultats de La spectrométrie de fluorescence X47	44
Tableau .8.	Paramètres du modèle étudié relatifs à l'adsorption du Cd sur les grains	49
Tableau .9.	les donnes de la courbe d'étalonnage ou concentration de cadmium 50mg /L	54
Tableau .10.	Les donnes de la courbe d'étalonnage ou concentration de cadmium 20mg /L	55
Tableau .11 .	les donner de la courbe de percée de la concentration 20mg/L	58
Tableau .12 .	les donner de la courbe de percée de la concentration 50mg/L	59

INTRODUCTION

La pollution est partout, des plus hauts niveaux de notre atmosphère aux profondeurs les plus sombres de nos océans. Les particules en suspension dans l'air que nous respirons ainsi que les polluants organiques et les métaux lourds se trouvent dans nos sources d'alimentation.

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent directement dans le cycle de l'eau.

L'activité industrielle en matière d'extraction ou élaboration de métaux génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques toxiques à des concentrations variables.

Les eaux rejetées sans traitement dans le milieu récepteur et la pollution des eaux par les métaux lourds suscitent actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement.

Les chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de ces polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres des écosystèmes.

Ainsi donc, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années. Parmi elles, nous citons les procédés de précipitation chimique, de floculation, d'échange d'ion, de l'électrolyse, des procédés membranaires et d'adsorption.

Il est à noter que les procédés membranaires et l'adsorption sur des matériaux poreux restent de nos jours parmi les techniques les plus utilisées.

Ce présent travail s'inscrit dans la continuité de nos plusieurs projets de recherche sur de nouveaux matériaux adsorbants à base de gluten et de la bentonite modifiée sous forme granulée afin de les utiliser en mode continu.

Ce modeste travail vise donc à étudier l'adsorption dynamique de cadmium sur des grains à base d'argile pontée et de gluten après leurs caractérisations.

Le choix du cadmium est justifié car il est considéré comme l'un des métaux les plus biodisponibles et les plus toxiques en s'accumulant lentement dans les tissus des organismes vivants à travers la chaîne alimentaire.

La structuration de cette présente étude est fondée sur trois principales étapes:

La première étape est consacrée à une vue générale sur les métaux lourds spécifiquement le cadmium, l'adsorption et le mode d'adsorption dynamique, ainsi que des généralités sur la granulation et le gluten ;

La deuxième étape est consacrée à l'expérimentation. Elle est divisée en deux parties principales :

- Préparation et caractérisation des nouveaux adsorbants granulés préparés
- Application de ces adsorbants en adsorption dynamique sur lit fixe en mode continu.

La troisième étape est consacrée à la présentation des résultats et les discussions nécessaires.

Cette étude est achevée par une conclusion générale.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Selon la convention de Genève (Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, 1979) le terme « Métaux Lourds », désigne les métaux ou, métalloïdes, et leurs composés stables dont la masse volumique est supérieure à 4.5 g.cm^{-3} . Toutefois par abus de langage, le terme « métaux lourds » est devenu associé aux éléments chimiques de haute toxicité [1].

En toxicologie, ils sont parfois définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ces métaux sont assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme [2].

1. I. METAUX LOURDS

1. I.1. Définition

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm^3 [3].

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

I. I.2. Métaux essentiels

Ce sont des éléments indispensables à l'état de traces pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques.

Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe).

Le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [4].

1. I.3. Les métaux toxiques

Ces métaux ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Tableau 1: Normes des métaux lourds[5]

Composé toxique	Composé toxique	Rejets industriels
Mercure	1 µg/L	-
Argent	10 µg/L	-
Plomb	50 µg/L	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j
Nickel	50 µg/L	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j
Cuivre	50 µg/L	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j
Zinc	5 mg/L	2 mg/L si rejet > 20 g/j
Chrome total	50 µg/L	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j 0.1 mg/L si rejet > 1 g/j (CrVI)
Arsenic	50 µg/L	-

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques.

Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches et forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères.

Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle [6].

1. I.4. Les sources des métaux lourds

1. I-4-1. Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, nous citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts.

La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [7].

1. I-4-2. Sources anthropiques

Certains écosystèmes atteignent des niveaux de concentrations allant au-delà des teneurs de fond naturelles. Cette anomalie est due aux divers types d'activité anthropique, lesquels sont variables dans le temps en fonction du contexte social et économique.

L'accroissement de la population et l'intensification des activités industrielles ont contribué considérablement à l'augmentation de la concentration des éléments traces dans l'environnement.

Les rejets industriels non règlementés représentent un apport important en éléments traces dans les milieux, qu'il soit atmosphérique, aquatique ou terrestre.

L'enrichissement en composés xénobiotiques est, entre autres, favorisé par divers processus de transformation dont la production non ferreuse des métaux (As, Cd, Cu, Zn), la combustion de charbon (Ni, Pb), les pratiques agricoles (As, Cd, Pb) et le transport routier (Pb, Mn) [8].

Les éléments traces sélectionnés pour ce travail sont parmi les polluants métalliques les plus fréquemment rencontrés dans les sols : le cadmium pour sa phytodisponibilité et sa toxicité et le cuivre, oligoélément essentiel au développement des végétaux mais qui s'avère toxique à forte dose

Tableau 2: rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds [9]

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Cadmium	1,897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

Tableau 3 : Source industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement[10]

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

1. I-5. Contamination de l'eau

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle.

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions.

Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption.

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous et température).

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations.

Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes :

- Les eaux usées domestiques et industrielles ;
- La production agricole ;
- Les polluants atmosphériques ;
- Les anciennes décharges ;

Tableau 4 : concentration en métaux et métalloïdes définissant de qualité d'une eau potable[11]

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS
As	10 µg/L	10 µg/L
Cd	5,0 µg/L	3,0 µg/L
Cr	50 µg/L	50 µg/L (chrome total)
Cu	2,0 mg/L	2,0 mg/L
Hg	1,0 µg/L (mercure total)	1,0 µg/L (mercure total)
Ni	20 µg/L	20 µg/L
Pb	10 µg/L	10 µg/L
Se	10 µg/L	10 µg/L

1. I.6.Cadmium

Le cadmium est un élément chimique qui appartient à la famille des métaux lourds. C'est un métal bleuté, mou et malléable et présente une grande résistance à l'oxydation et une bonne conductibilité électrique. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C.

Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8 650 kg/m³.

Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. La production du cadmium s'est considérablement amplifiée depuis la seconde guerre mondiale. Dans le monde occidental elle s'élevait à 15000 tonnes en 1990 [8].

Il est principalement un sous-produit des procédés métallurgiques du zinc, du cuivre et du plomb . Le cadmium peut se retrouver dans l'environnement sous deux formes, cadmium métallique et sels de cadmium . Le cadmium métallique est un métal malléable de couleur blanche et bleuâtre, celui-ci est ductile et résiste à la corrosion .Les sels de cadmium peuvent prendre un aspect poudreux ou cristallin selon le type de sels formés [12].

D'après l'United States Environmental Protection Agency (USEPA), les 10 sels de cadmium les plus communs dans l'environnement sont les oxydes de cadmium (CdO), le chlorure de cadmium (CdCl₂) et le sulfure de cadmium (CdS).

Le CdO peut exister sous deux aspects, soit comme poudre incolore amorphe ou comme cristaux rouges et bruns; ils sont uniquement solubles dans les acides.

Le CdCl_2 a un aspect de cristaux incolores et il est soluble dans l'eau et dans les acides. Le CdS a un aspect de cristaux jaunes ou rouges et il est insoluble dans l'eau [13].

Le tableau 5 présente quelques-unes des propriétés physicochimiques du cadmium et de certains de ses composés.

Tableau 5: Propriétés physicochimiques du cadmium et de certains de ses composés[14]

Propriétés	Cadmium	Oxyde de cadmium (CdO)	Chlorure de cadmium (CdCl_2)	Sulfure de cadmium (CdS)
Poids moléculaire	112,41	128,41	183,32	144,48
Point de fusion	321 °C	s.o.	568°C	1480 °C
Point d'ébullition	767 °C	Sublimation à 1559 °C	964°C	N_2 à 980°C
Densité à 25 °C	8,69 g/cm ³	8,15 g/cm ³	4,08g/cm ³	4,82 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Insoluble	Insoluble	Soluble	Peu soluble dans l'eau

1.1-6-1.Origine du cadmium

Le cadmium minéral est rare dans la nature. Il se trouve à l'état isomorphe dans la quasi-totalité des minerais de zinc (95 % de la production de cadmium) .

Pourtant les émissions mondiales du cadmium sont d'environ 8000 t/an dont seulement 5 à 10 % viennent de sources naturelles [15]. Ce qui signifie qu'on peut distinguer deux origines majeures du cadmium : origine naturelle et origine industrielle.

✓ Origine naturelle :

Le cadmium (stable) est un élément relativement rare présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles.

Ces principales formes cristallines sont : le greenockite et l'hawleyite (CdS), l'otavite (CdCO_3), le montéponite (CdO) et la cadmosélite (CdSe).

La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique. L'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombés atmosphériques

✓ **Origine industrielle :**

Les principales sources de dispersion du cadmium dans l'atmosphère, les sols et les systèmes aquatiques sont liées aux nombreuses activités industrielles et à l'épandage d'engrais phosphatés faisant intervenir cet élément.

Les principaux domaines d'utilisation du cadmium (18 882 tonnes en 1994, dans le monde) sont la galvanoplastie, les accumulateurs alcalins, les alliages et, dans une moindre mesure, l'industrie nucléaire.

La réaction de fission nucléaire contrôlée au sein des centrales nucléaires nécessite de réguler le flux de neutrons initiant et maintenant les réactions nucléaires. Ainsi des barres de commandes composées d'argent, d'indium et de cadmium, présentant de fortes capacités à absorber les neutrons sont introduites au centre du réacteur pour contrôler et entretenir la réaction [16].

Parmi les autres applications, la galvanoplastie ou cadmiage (ajout d'un revêtement de cadmium sur divers métaux), a représenté l'activité principale en termes de production entre 1922 et 1980 ; elle s'appuie sur les propriétés de résistance du cadmium en milieu chaud et humide. La fabrication d'accumulateurs cadmium / nickel est une source importante d'utilisation du cadmium depuis 1980.

Les pigments de cadmium (à base de sulfures) représentent une branche importante de l'utilisation industrielle de cet élément.

Le sulfure de cadmium a la propriété de former des solutions solides avec des produits de même nature chimique (le sulfure de zinc ; le séléniure de cadmium ; le sulfure de mercure). Ainsi les pigments de cadmium se retrouvent dans de nombreux produits industriels en matières plastiques, dans la peinture, dans le verre et les émaux pour garantir des nuances vives de colorations, une excellente dispersibilité et une forte résistance à la lumière et à la chaleur

1. I.6.2. Le cadmium dans les différents compartiments environnementaux : sources d'exposition

Le Cd ne se dégrade pas dans l'environnement, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa spéciation, sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux.

Chaque compartiment de l'environnement représente une source d'exposition. L'exposition par contact cutané est très négligeable [17].

✓ Le cadmium dans l'eau et les sols :

Le pH du sol influence la mobilité du Cd et l'augmente dans des conditions acides [18]. Cependant, ayant une grande affinité pour la matière organique, le Cd s'y adsorbe facilement ce qui limite sa mobilité [19].

Au niveau des sols, on le rencontre dans les boues des stations d'épuration urbaines et dans les engrais phosphatés (car il y a de faibles quantités de Cd dans les roches phosphatées) utilisés en agriculture; le labourage des terrains et la percolation des eaux de pluies contribuent à libérer le Cd dans les hydrosystèmes.

De même, les lixiviats des décharges d'ordures ménagères renferment du Cd et l'épandage des boues d'épuration contribuent à accroître la charge polluante des eaux et des sols [20].

Dans les eaux douces, le potentiel d'oxydoréduction, le pH, la concentration et la composition des matières en suspension sont les principaux facteurs influençant la proportion de Cd dissous et de Cd particulaire tandis que pour les eaux marines, il s'agit essentiellement de la salinité et de la concentration de matières en suspension [21].

Dans les eaux naturelles, on retrouve le Cd principalement dans l'eau interstitielle des sédiments et lié à des particules en suspension.

Des impuretés de Cd peuvent se détacher des conduits en zinc ou de certaines soudures (joints), mais le Cd peut aussi se dissoudre (dépendamment du pH de l'eau) à partir des tuyauteries et ainsi contaminer l'eau de consommation courante [22].

Bien sûr, la plupart des effluents industriels relâchés par les activités métallurgiques et sidérurgiques représentent les sources majeures de pollution des eaux de surface [20].

✓ **Le cadmium dans l'air :**

Dans l'air ambiant, on retrouve le Cd sous forme de particules ou de vapeurs. Diverses sources rejettent du Cd dans l'atmosphère: l'incinération des ordures ménagères, l'application de produits phytosanitaires et les industries métallurgiques.

Le traitement de métaux, notamment du zinc, et le grillage des minerais de cuivre et de nickel, peuvent dégager des vapeurs de Cd jaunâtres et toxiques car sa pression de vapeur est généralement supérieure à celle des métaux traités [22].

Les villes très industrialisées, notamment celles ayant des fonderies et des usines d'affinage, possèdent de fortes concentrations atmosphériques de Cd. «En supposant qu'une personne inhale 20 m³ d'air par jour, le Cd qui y est contenu ne devrait pas contribuer pour plus de 0,0006 mg à l'apport total quotidien aux habitants des régions non urbaines » [22].

L'exposition pulmonaire ne concerne donc pas la population en général mais plutôt les personnes ayant un contact plus direct avec les sources d'émission.

En effet, l'environnement professionnel expose d'avantage certains individus, notamment ceux qui travaillent dans les secteurs de la sidérurgie et de la métallurgie ainsi que dans les industries utilisant le Cd et ses composés dans de nombreuses applications. Ces personnes-là peuvent ainsi inhaler des concentrations importantes de Cd se retrouvant dans l'air sous forme de vapeur et/ou de particules [23] .

Le tabagisme représente une importante source de Cd

Le tabac, selon sa provenance, sera d'autant plus enrichi en Cd qu'il a été cultivé à proximité de zones industrialisées plus ou moins contaminées. Les fumeurs actifs et passifs inhalent le métal sous forme particulaire [23].

Les fumeurs sont ainsi beaucoup plus exposés et il a été estimé que la charge corporelle totale de Cd et sa concentration dans les reins sont environ deux fois plus élevées chez les grands fumeurs que chez les non-fumeurs [22].

✓ **Présence du cadmium dans la nourriture**

Le Cd présent dans l'air et l'eau contamine les sols agricoles et finit par entrer dans la chaîne alimentaire.

Les teneurs des aliments en Cd dépendent essentiellement des concentrations dans l'air et l'eau, lesquelles dépendent de l'emplacement géographique.

Pour la population en général, la voie principale de pénétration du métal dans l'organisme est l'ingestion. Il a été estimé que l'apport quotidien de Cd par la nourriture, l'eau et l'air pour un

adulte Canadien non exposé à ce métal dans son travail, varie de moins de 0,01 à environ 0,05 mg [22].

Les aliments représentent la principale source d'exposition au Cd [24], tandis que la consommation d'eau potable non polluée ne contribue que faiblement à l'apport total de Cd ingéré (moins de 0,01 mg par jour pour un adulte buvant 1,5 L d'eau par jour) [25, 22].

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande de ne pas dépasser un apport hebdomadaire de 0,4 à 0,5 mg (soit 1 flg/Kg de poids corporel par jour).

Certains aliments sont connus pour concentrer ce métal et c'est particulièrement le cas de certains tissus de mollusques et de crustacés tels que ceux des crabes (partie crémeuse) et des huîtres [26] mais aussi les reins et le foie des bovins, moutons et porcs.

Certains végétaux verts concentrent bien le Cd. De même, il est présent dans le chou, les épinards, la salade, les pêches et en quantité moindre dans les céréales [26]. Ceci est souvent dû au dépôt d'aérosols de Cd sur les feuilles et les autres parties aériennes, mais aussi à l'absorption, par les racines, du Cd présent dans le sol. Ainsi, l'exposition orale augmente avec la consommation d'aliments et d'eau contaminée au Cd.

Les populations les plus exposées sont essentiellement celles vivant à proximité des usines rejetant du Cd et consommant des produits contaminés locaux, mais également celles consommant de l'eau contaminées à permettre de la dissolution de Cd provenant des tuyauteries.

✓ Toxicité du cadmium

La toxicité d'un métal dépend de plusieurs facteurs : de la forme dans laquelle un élément se trouve, de la manière dont il est absorbé (par voie orale ou par inhalation), du type d'organisme où il se trouve, son état de développement, de la concentration dans certains organes .

Les métaux lourds appelés aussi éléments traces, sont généralement des composés du corps humain [27].

Certains d'entre eux sont indispensables au fonctionnement de nos enzymes notamment le bore, le zinc, et le cuivre.

D'autres éléments ne sont pas essentiels à nos vies et sont pathogènes pour les organismes vivants tels que : le cadmium, le plomb, le mercure et l'arsenic [27].

Le cadmium est un élément très toxique, soit pour l'homme ou pour d'autres organismes vivants.

✓ Effets du cadmium sur le métabolisme humain

La haute toxicité du cadmium fut découverte pour la première fois au Japon en 1955 (maladie Itai – Itai).

Une mine déversait ses eaux usées polluées par le cadmium dans un fleuve servant à l'irrigation des rizières.

Les consommateurs de riz pollué se mirent à souffrir de déficience immunitaire, d'atteintes rénales, d'apathie et de déformation du squelette [27, 28] .

Depuis ce temps, plusieurs études ont été effectuées sur ce métal en découvrant qu'il est un élément mutagène qui peut altérer la structure de l'ADN [27].

Les composés du cadmium (chlorure, oxyde et chromate) sont cancérigènes de catégorie 2 et le sulfate est classé cancérigène de catégorie 3.

L'exposition à courte durée à fortes concentrations de poussières ou de fumées de cadmium est irritante pour les cellules du système respiratoire et provoque un trouble pulmonaire grave.

Par ailleurs, l'exposition aiguë au cadmium par l'ingestion peut provoquer des perturbations gastro-intestinales telles que : crampes, diarrhée et vomissements [27, 28].

L'effet chronique du cadmium est dû à son accumulation qui s'effectue principalement dans les reins et le foie.

Les reins sont considérés comme l'organe cible du cadmium ingéré ou inhalé. Le cadmium passe dans le sang puis dans le foie où il se fixe sélectivement sur une métallothionéine (petite protéine chargée de la détoxification).

L'accumulation du cadmium dans les reins provoque une élévation de l'excrétion urinaire des protéines, du calcium et du phosphore et peut dans des cas graves conduire à un arrêt complet dans les fonctions rénales accompagné d'une intoxication urinaire [27, 28] .

L'OMS considère que la dysfonction des reins est probable dès que la teneur en cadmium du cortex rénal est supérieure à 200 mg/kg d'organe frais [28].

Il est à noter que l'homme absorbe quotidiennement de 20 à 30 µg de cadmium environ, 85 % provient de la nourriture et 15 % de l'eau potable.

L'absorption du cadmium par l'air ne joue pratiquement aucun rôle s'il n'y a pas localement de sources industrielles [27, 28].

Par contre, le tabagisme peut avoir un impact élevé car il peut doubler l'apport journalier en cadmium [27].

Il a été remarqué que la présence de zinc et du calcium aurait un rôle protecteur vis à vis du cadmium et la déficience de l'organisme en ces deux éléments constituent une prédisposition à l'intoxication [28].

✓ Effets sur les organismes vivants

Pour les végétaux, le cadmium freine les activités de photosynthèse et de transpiration et augmente le taux de respiration.

De faibles concentrations de cadmium dans le sol suffisent pour provoquer des lésions sérieuses et en particulier un rabougrissement des tiges ainsi que d'intensives stries jaunâtres sur les feuilles les plus âgées.

En dehors des pertes de récoltes les risques sont surtout liés à la contamination (par accumulation) pour les plantes.

Le cadmium n'affecte que les plantes sensibles comme le soja, l'épinard et la laitue contrairement à la tomate, le chou, le riz et d'autres graminées fourragères qui résistent bien à ce métal.

Pour la vie aquatique en particulier les poissons, il ne semble pas qu'il y ait de problèmes en dessous de 1 mg/L de cadmium. Cependant, des concentrations élevées peuvent être rencontrées chez les mollusques et les crustacés contaminés [27].

1. II.ADSORPTION

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van der Waals ou chimiques.

Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [29].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques [30].

1. II.1. Définition de l'Adsorption

C'est phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus.

Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques.

On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

• Adsorption physique (ou physisorption) :

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité.

Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals.

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées.

Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière.

L'adsorption physique est généralement facilement réversible [31].

La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique).

• **Adsorption chimique (ou chimisorption) :**

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [32].

On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

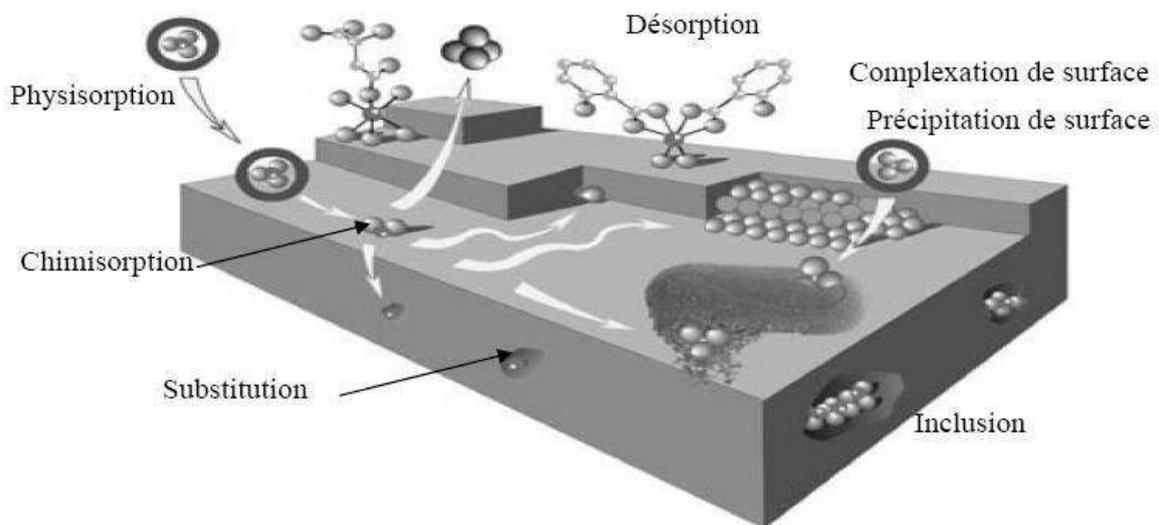


Figure 1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide[33]

1. II.2. Utilisations industrielles de l'adsorption :

Séparations gazeuses :

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

Séparations liquides :

Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures.

Toutes les techniques de mise en contact d'un fluide et d'un solide divisé peuvent être utilisées en adsorption.

1. II.3.Adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physique des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle. En théorie tous les solides sont des adsorbants.

Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [34].

Le tableau résume Les principaux adsorbants industriels, leurs critères de choix et leurs propriétés physiques [35] :

Tableau 6: Principaux adsorbants industriels, leurs critères de choix et leurs propriétés physiques

Principaux adsorbants industriels	Critères de choix d'adsorbants industriels	Propriétés physiques des adsorbants
<ul style="list-style-type: none"> - Argiles et terre décolorantes - Gels de silice - Alumine et bauxite activées - Tamis moléculaires - Charbon actifs - Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os) 	<ul style="list-style-type: none"> - haute capacité d'adsorption - grande efficacité - sélectivité élevée - résistance physique - inertie chimique - aptitude à être régénéré facilement - prix peu élevé. 	<ul style="list-style-type: none"> - porosité interne - fraction de vide externe ϵ correspondant à un garnissage en vrac - masse volumique apparente de la couche en vrac - masse volumique de la particule - masse volumique vraie. - surface spécifique des pores. - rayon moyen des pores. - capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais

1. II.4. Les milieux poreux

Les milieux poreux peuvent se présenter sous forme de matériaux homogènes (granulés, pastilles) ou hétérogène (dépôts e couche fine métallique ou céramique poreuse sur substrat poreux (ou non poreux)).

La connaissance de leur texture poreuse (surface spécifique, forme des pores, dimensions des grains,...) est indispensable non seulement pour l'optimisation des procédés dans lesquels ils entrent en jeu mais également pour l'optimisation et la maîtrise de leur technologie d'élaboration.

La surface d'un solide où a lieu l'adsorption est exclusivement la surface du réseau cristallin. Cependant beaucoup de solides se présentent sous la forme de grains poreux (du fait de la présence d'anfractuosités (fissures, trous,...)).

Il existe donc une surface externe du grain, celle de son enveloppe macroscopique comme si les pores étaient pleins et une surface interne qui est celle des pores. Cette dernière étant pour les solides poreux largement supérieurs à la surface externe.

Les pores sont classés selon leurs tailles en trois catégories (classification de l'IUPAC):

- Les micro pores, de large inférieure à 2nm
- Les méso pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm,
- Les macro pores, de largeur supérieure à 50 nm.

Cette classification montre que la taille d'un pore peut être décrite par sa largeur (pour les pores en forme de fente). Cependant les seuils entre les différentes catégories ne sont pas en réalité si bien définis, car leur détermination dépend notamment de la forme du pore, mais également de la molécule sonde étudiée.

1. II.5. Adsorption dynamique

1. II.5.1 .Montage expérimental de l'adsorption en lit fixe (colonne)

Le transport d'un soluté en milieu poreux résulte du couplage entre l'écoulement du fluide vecteur, les interactions physico-chimiques à l'équilibre et les cinétiques chimique et de transfert de matière. Le tout pour une géométrie du système, une répartition des phases et des conditions initiales et aux limites fixées.

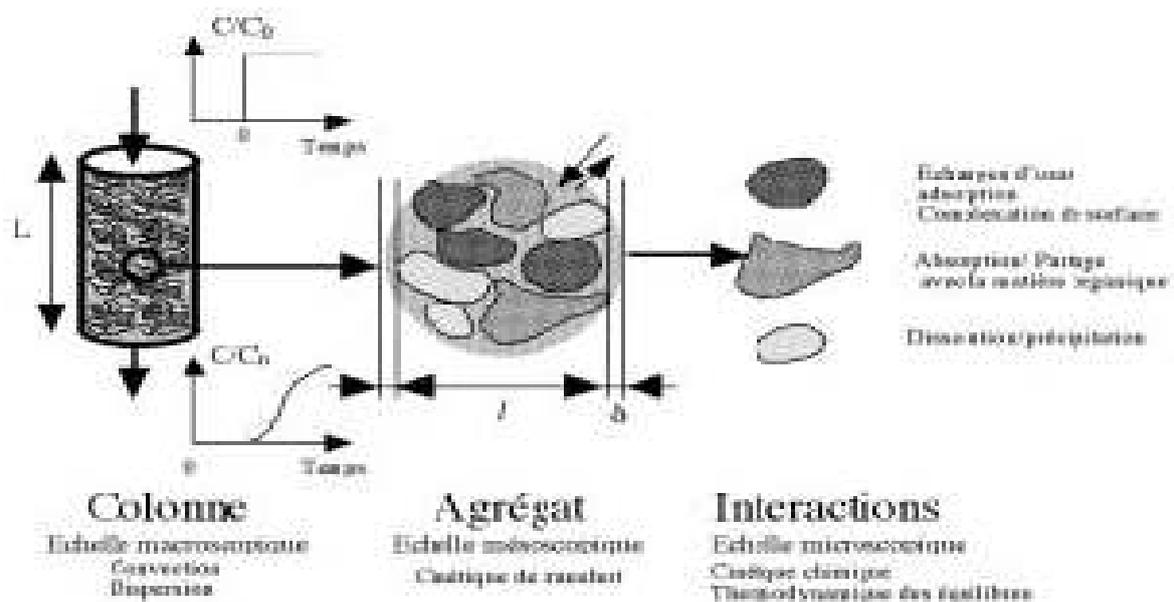


Figure 2 : Schéma du phénomène d'un lit fixe

La démarche suivie pour l'étude du transport en milieu poreux est un aller-retour entre l'expérimentation, principalement en colonne, et la modélisation.

Les expériences en colonne effectuées avec des systèmes bien contrôlés sont un moyen de mesurer des paramètres tandis que celles effectuées avec des systèmes plus complexes permettent de valider les modèles [36].

✓ Définition

Dans l'ensemble, les expériences consistent à alimenter une colonne par une solution de composition connue selon un signal d'injection: impulsion, créneau ou échelon.

Les variations de concentration des espèces en sortie de colonne sont mesurées par détection en ligne (pHmètre, conductimètre, spectrophotomètre UV, fluorimètre, chromatographe en ligne etc.) et/ou par analyse des fractions collectées.

Le nombre, la position et la forme des courbes de percée fournissent des informations sur les interactions à l'équilibre et sur l'existence de limitations cinétiques [37].

En premier lieu, l'écoulement est caractérisé par la mesure de distribution des temps de séjour par des expériences de traçage. Puis les interactions à l'équilibre sont étudiées grâce à des expériences de saturation-régénération avec des systèmes « modèles ».

1. II.5.2 .Courbe de percée

A cause de la grande difficulté rencontrée dans la détermination de la concentration de l'adsorbat dans le lit fixe d'adsorption, on a généralement recours, pour étudier le mécanisme du transfert de matière en lit fixe, à la courbe de percée, lien entre le temps et la concentration de l'adsorbat à la sortie du lit fixe [38].

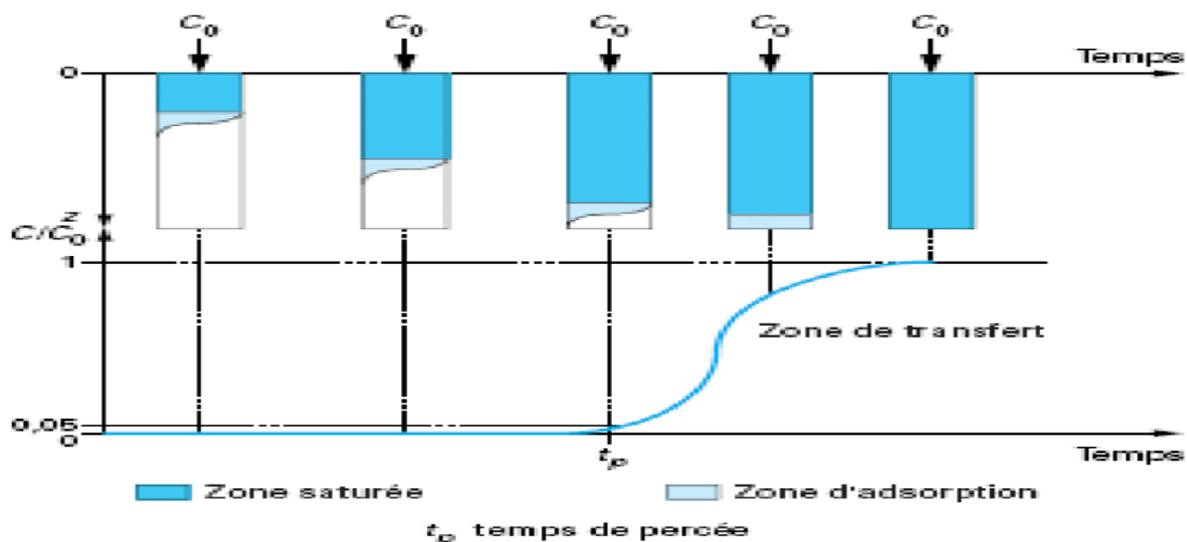


Figure 3 : Courbe de percée et principe de la saturation de lit fixe

Le lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Il va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption.

La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_{sortie} , alimenté en continu par une solution de concentration C_0 .

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes :

- le temps de percée t_b , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé.
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption.

Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente.

Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit.

La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical [39].

1. II.5.3 .Modélisation des courbes de percée

Il existe dans la littérature de nombreux modèles disponibles pour décrire les courbes de percée.

Quatre modèles sont employés pour décrire les courbes de percée ou cinétiques d'adsorption en colonne obtenues en faisant varier les différents paramètres opératoires à savoir: la hauteur de lit, le débit d'alimentation et la concentration initiale de la solution à traiter [40].

✓ **Modèle d'Adams - Bohart**

Adams Bohart a été l'un des premiers à décrire les courbes de percée d'un lit de charbon actif en grains [41].

L'équation suivante donne le temps de percée en fonction de paramètres opératoires de l'adsorbent :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) = \frac{k_A \times N_0 \times Z}{U} - k_A \times C_0 \times t_b \quad \text{Eq (1)}$$

Avec t_b temps de percée (min),

C_0 : concentration initiale (mg. L⁻¹),

U : vitesse dans le réacteur supposé vide (cm.min⁻¹),

N_0 : capacité d'adsorption dynamique (mg. L⁻¹),

Z : hauteur de garnissage (cm),

k_{AB} : Constante d'Adams – Bohart

Cette équation très simple permet de donner quelques règles générales quant à l'influence de paramètres opératoires sur les temps de percée :

- **temps de percée t_p** : est inversement proportionnel à la concentration initiale ;
- **vitesse de passage du fluide**: on utilise la vitesse U_0 dans le réacteur supposé vide, c'est-à-dire le rapport entre le débit volumique F et la surface S de l'adsorbent ($U_0 = F/S$). Plus cette vitesse est faible, meilleure est l'adsorption.

Par contre, pour un débit donné, il est intéressant de travailler avec des vitesses élevées afin de minimiser le diamètre du lit.

- **la hauteur d'adsorbant**: il est bien évident que la hauteur d'adsorbant donne la durée de vie du système.

On travaille très souvent avec des hauteurs de lit comprises entre 2 et 3 m afin d'éviter une trop forte perte de charge et un tassement ou une fluidisation des grains d'adsorbants.

Les paramètres de l'équation, c'est-à-dire la capacité d'adsorption dynamique (N_0) et la hauteur de front ou zone de transfert (Z_0) sont déterminées expérimentalement. Dans le cas d'applications industrielles d'un tel modèle, N_0 est de l'ordre de 90 % de la valeur de la capacité d'adsorption définie en réacteur statique et Z_0 est de quelques centimètres.

✓ **Modèle de Thomas**

Divers modèles mathématiques peuvent être employés pour décrire l'adsorption à travers une colonne à lit fixe. Le modèle le plus cité dans la littérature est celui de Thomas [42].

Il a été utilisé pour l'adsorption des composés organiques, inorganiques et métaux lourds [43].

$$\left[\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \right]$$

En traçant la courbe en fonction du temps (t), nous déduisons les paramètres du modèle de Thomas à savoir les constantes KTH et q0 .[44]

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_T \cdot q_0 \cdot m}{F} - k_{th} \cdot C_0 \cdot t$$

Eq (2)

Avec :

C0 : Concentration initiale du polluant (mg.L⁻¹).

Ct : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne (mg.L⁻¹)

m : Masse du lit (g).

KTh : Constante de Thomas (L .mg⁻¹ .min⁻¹).

q0: Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse (mg.g⁻¹).

F : Débit d'alimentation en solution de la colonne (L.min⁻¹)

t : Temps de percée relative à la concentration Ct en sortie de la colonne (min)

✓ **Modèle de Yoon-Nelson**

Yoon et Nelson ont proposé un autre modèle pour décrire les courbes de percée relatives à l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur une colonne remplie de charbon. Il se présente sous la forme suivante [45]

$$\ln \left(\frac{C}{C_0 - C} \right) = K_Y \cdot t - \tau \cdot K_Y$$

Eq (3)

Le modèle de Yoon-Nelson n'est qu'une forme modifiée de celui de Thomas. Il est appliqué pour déterminer les valeurs du temps (τ) correspondant à l'adsorption de 50% du polluant. Les paramètres de Yoon-Nelson sont donnés par la forme linéaire suivante [46]

$$t = \tau + \frac{1}{K_Y} \text{Ln} \left(\frac{C}{C_0 - C} \right) \quad \text{Eq (4)}$$

Avec :

C₀: Concentration initiale en polluant (mg.L⁻¹).

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne et au temps t (mg.L⁻¹).

K_Y: Constante de Yoon-Nelson (min⁻¹).

τ: Temps correspondant à l'adsorption de 50 % d'adsorbant (min)

✓ Le modèle BDST :

Le modèle BDST peut être utilisé pour analyser les courbes de percée. Le modèle BDST est un modèle simple reliant le temps de percée (t_b) à la hauteur de la colonne (Z) en termes des concentrations opératoires et des paramètres d'adsorption. L'équation peut s'écrire de la manière suivante [47].

$$t = \frac{N_0 \cdot Z}{C_0 \cdot U} - \frac{1}{K_a \cdot C_0} \text{Ln} \left[\left(\frac{C_0}{C} \right) - 1 \right] \quad \text{Eq (5)}$$

Avec :

C : Concentration en polluant en sortie de la colonne (mg.L⁻¹).

N₀: Capacité d'adsorption par unité de volume du lit (mg.L⁻¹).

U : Vitesse linéaire (cm.min⁻¹).

K_a: Constante de vitesse du modèle BDST (L.mg⁻¹.min⁻¹).

t_b: Temps de percée (min).

Z: Hauteur du lit (cm).

C₀: Concentration initiale de l'ion métallique en solution (mg.L⁻¹).

1. II.6.Régénération ou "stripping"

L'adsorption physique est un phénomène réversible et l'opération derégénération est très importante dans l'industrie [47].

- Puisque l'adsorption est exothermique, le stripping est endothermique. Il peut être accompli de l'une des manières suivantes :

- en élevant la température du solide afin que la tension de vapeur du soluté adsorbe devienne supérieure à sa pression partielle dans la phase gazeuse ;
 - en réalisant un vide au-dessus du solide de sorte que la pression totale soit inférieure à la tension de vapeur de l'adsorbat. Il faudra cependant fournir suffisamment de chaleur pour éviter une baisse de température due à l'endothermicité ;
 - en faisant circuler une vapeur inerte à travers l'adsorbant afin de maintenir la pression partielle de l'adsorbat inférieure à la pression d'équilibre de l'adsorbatsur le solide. On peut utiliser à cet effet une vapeur surchauffée dont la condensation partielle fournira les calories nécessaires à condition que les phases liquides présentes soient immiscibles :

 - en traitant le solide avec une autre vapeur qui en s'adsorbant ; préférentiellement déplacé le soluté préalablement adsorbé (c'est le phénomène d'élution)
- Pour une adsorption en phase liquide, existe trois voies de régénération :
- Régénération thermique en lit fixe
 - Régénération biologique en lit fixe
 - Régénération par lavage

1.III. Le gluten

1. III.1.Définition

Le gluten est un complexe protéique viscoélastique que l'on peut obtenir par lixiviation sous un mince filet d'eau, d'un pâton formé de semoule ou de farine de blé et d'eau.

Le gluten est constitué de 75 à 80 % de protéines, 5 à 7 % de lipides, 5 à 10 % d'amidon, de 5 à 8 % d'eau et des matières minérales en proportion plus faibles.

Les protéines du gluten constituent 80 % du total des protéines du grain [48].

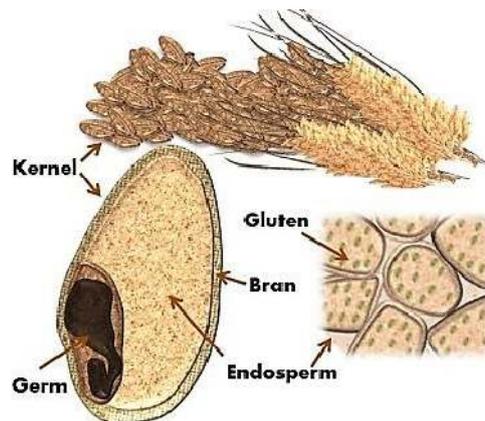


Figure 4 : graine de blé[49]

Les gliadines et les gluténines, qui représentent 70 % des protéines totales du blé. Ce sont les deux principaux groupes de protéines de l'endosperme.

Ils forment ensemble le réseau de gluten dont le comportement affecte considérablement les propriétés rhéologiques des pâtes .

Très extensibles quand elles sont hydratées, les gliadines (qui posséderaient des propriétés plastifiantes) confèrent à la pâte son extensibilité, sa viscosité et sa plasticité.

La ténacité et l'élasticité de la pâte s'expliquent par les propriétés très particulières des gluténines [50].

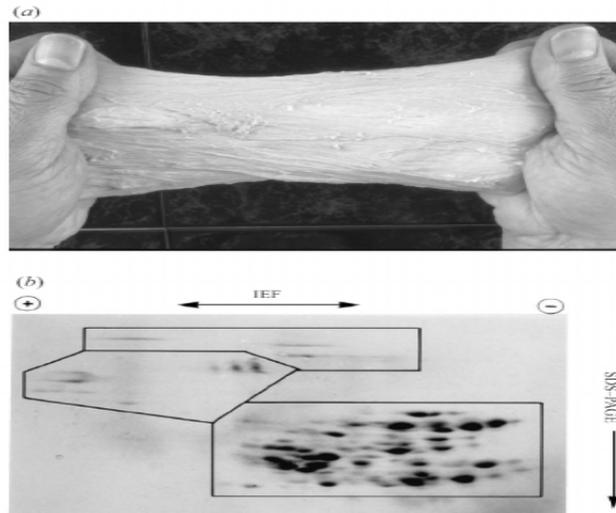


Figure 1. (a) A sheet of gluten stretched to demonstrate its cohesive properties. (b) Two-dimensional analysis (isoelectric focusing followed by SDS-PAGE) of wheat gluten proteins shows multiple components.

Figure 5 : Morceau du gluten tendu

✓ **Les gliadines et Les gluténines**

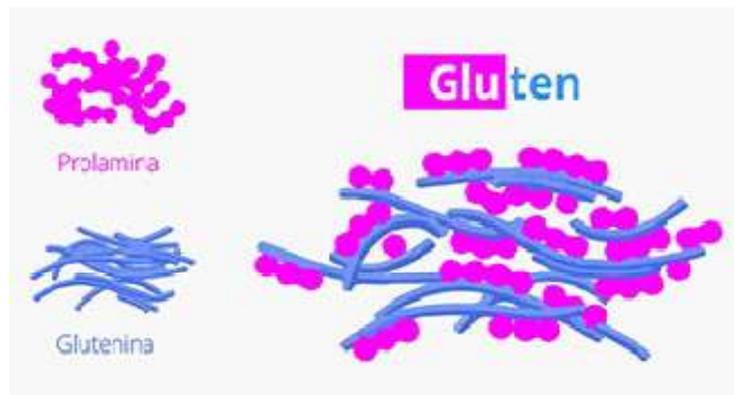


Figure 6 : Composition du gluten

✓ **Les gliadines (prolamines)**

ce sont des protéines monomériques. Elles représentent 40% des protéines de la farine, de poids moléculaires compris entre 25.000 et 70.000Da [51] et sont divisées en deux groupes en fonction de leurs propriétés biologiques, biochimiques, et de leurs origines génétiques ; les gliadines pauvres en soufre (ω -gliadines) et gliadines riches en soufre (α , β et γ -gliadines).

Les gliadines se caractérisent généralement par une très grande richesse en glutamine et en proline et une très faible teneur en acides aminés basiques et qui sont solubles dans une solution d'alcool à 70%

✓ Les gluténines

Elles constituent environ 50% de la farine, ce sont des protéines polymérisées et agrégées résultant de la polymérisation des sous unités gluténiques de haut poids (de plusieurs millions) moléculaire (SG-HPM) et des sous unités gluténiques de faible poids moléculaire (SG-FPM).

Elles sont partiellement solubles dans les acides et les bases diluées, dans des solutions d'urée ou les détergents [50].

Les gluténines présentent un polymorphisme aussi important en raison de leur tendance à s'associer par l'intermédiaire d'interactions hydrophobes, de liaison hydrogènes et de ponts disulfures intermoléculaires

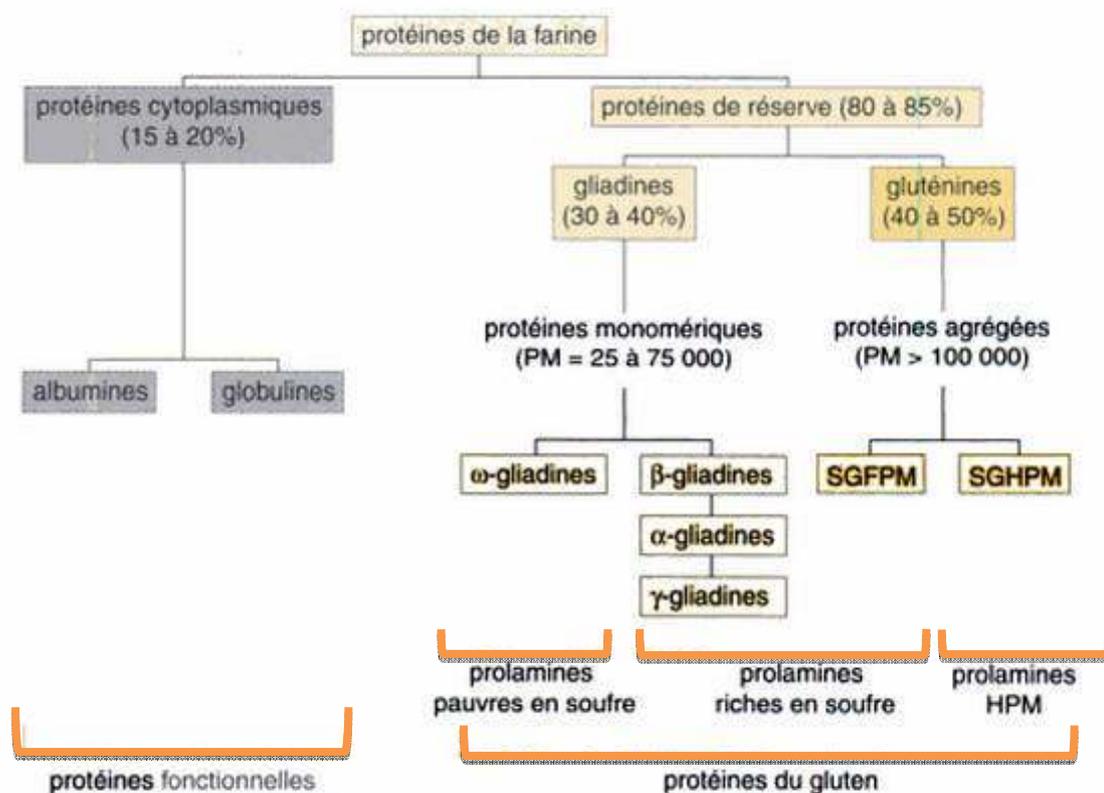


Figure 7 : Composition des protéines de la farine : rapprochement entre les classifications[52].

1. III.2. Sources et propriétés du gluten

La matrice de gluten et ses fonctions résultantes sont essentielles pour déterminer la qualité de la pâte du pain et d'autres produits au four telles que les pâtes, les gâteaux, les pâtisseries et les biscuits.

Le gluten est stable à la chaleur et a la capacité d'agir comme un agent de liaison, d'extension et couramment utilisé comme additif dans les aliments transformés à texture améliorée, saveur et la rétention d'humidité.

Par conséquent, des sources moins évidentes de gluten : viandes transformées, fruits de mer reconstituée et les substituts de viande végétariens et comme agents épaississants, émulsifiants fiers, ou gélifiants dans les bonbons, la crème glacée, le beurre, l'assaisonnement, Les farces, les marinades et les pansements ; et comme charges et revêtements utilisés dans des médicaments ou des confiseries.

En outre, le gluten est de plus séparée de blé (connu sous le nom : gluten de blé vital) ou modifié pour des utilisations spécifiques (connu sous le nom « les protéines de blé isolées) pour améliorer l'intégrité structurelle des produits de boulangerie industrielle et de fortifier les farines de faible teneur en protéines [53].

Les propriétés rhéologiques et fonctionnelles inhabituelles de gluten dépendent du rapport des gluténines de gliadines, et les interactions de ces structures.

Chaque composant a des fonctions cruciales légèrement différentes pour déterminer les propriétés viscoélastiques (le piégeage du dioxyde de carbone libéré lors de levain du pain) et la qualité du produit final.

Par exemple, purifiée gliadines hydraté contribuent davantage à la viscosité et l'extensibilité de la pâte, tandis que les gluténines hydratés sont cohésif et contribuent à la résistance et l'élasticité de la pâte [54].

Beaucoup de travail a mis l'accent sur l'amélioration de la force de la pâte, par exemple, l'augmentation de la sous-unité de haut poids moléculaire des copies du gène pour améliorer l'élasticité gluténines. [55].

Les protéines similaires à la gliadine trouvée dans le blé existent comme sécaline dans le seigle, l'hordéine dans l'orge et avénine dans l'avoine et ils sont collectivement appelés

« gluten ».

Des dérivés de ces céréales telles que le triticale et le malt et d'autres variétés de blé anciennes comme l'épeautre et kamut contiennent également du gluten.

1. IV. Granulation

La granulation est un procédé d'agglomération de particules visant à former des agglomérats dont la taille est plus importante que celle des particules initiales.

Ce procédé trouve diverses applications dans un large domaine d'industries incluant le traitement minéraux, des détergents et des produits pharmaceutiques, agroalimentaires et chimiques. D'une façon générale, la granulation est utilisée afin d'améliorer l'agrégation d'une poudre ou d'un mélange de poudre. Il s'agit donc de concevoir des grains avec des propriétés physicochimiques différentes des produits de départ, à savoir, répartition granulométrique, masse volumique, porosité, solidité, teneur en eau résiduelle[53].

- Les objectifs de la granulation sont divers :
 - La réduction de l'état pulvérulent afin de minimiser les pertes, les pollutions, les risques d'inhalation et d'explosion,
 - L'amélioration des propriétés d'écoulement du solide permettant une meilleure reproductibilité des masses unitaires,
 - La minimisation des phénomènes de ségrégation,
 - Un meilleur contrôle des cinétiques de dissolution,
 - Une meilleure cohésion au cours de la compression,
 - Une possibilité de pelliculage.

- Il existe principalement deux méthodes de granulation:
 - ❖ **La granulation sèche** : il s'agit d'une technique d'accroissement de la taille des poudres par compactage suivi généralement d'un broyage et d'un calibrage pour ajuster la taille des grains produits. L'agglomération est alors le produit d'une action mécanique.

 - ❖ **La granulation humide** : il s'agit d'une technique d'accroissement de la taille des poudres par agitation et collision, associée à la pulvérisation d'un liquide demouillage permettant de créer des liaisons entre les particules par des « ponts liquides », qui, après séchage, donnent naissance à des ponts solides assurant la cohésion.

Granulation

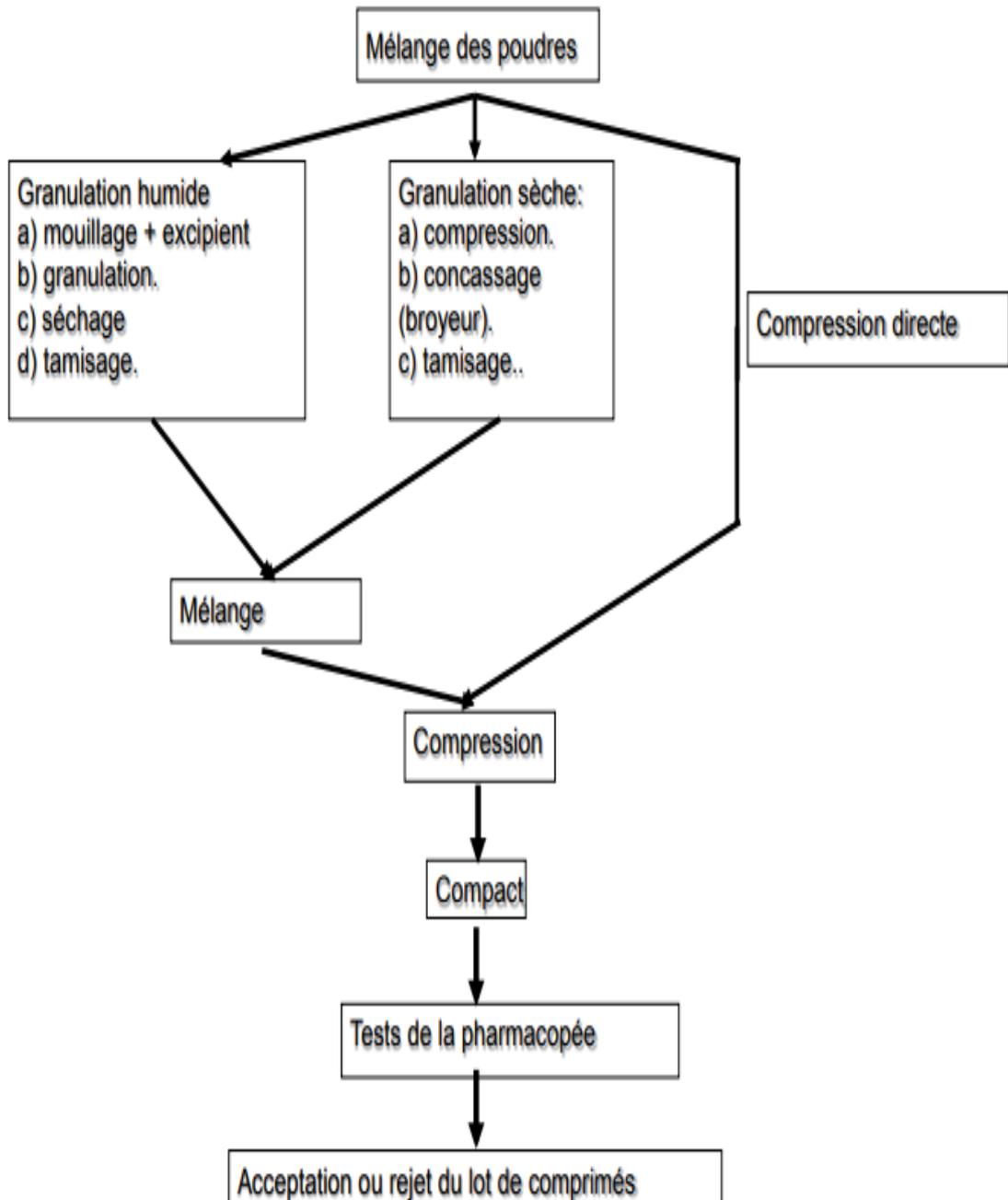


Figure 8: Organigramme montrant la granulation [56]

1. IV.1.Granulation sèche :

La granulation en voie sèche est généralement appliquée aux matériaux sensibles à la chaleur, ou pouvant réagir avec un liquide. Dans ce cas, la granulation est effectuée sans apport de liant sous forme de liquide de mouillage, ou avec l'aide d'un agent liant sec (amidon, gélatines, sucres, dérivés cellulosiques...).

Ce procédé permet donc d'éviter l'étape de séchage. Il est mis en œuvre dans des presses à rouleaux

La poudre ou le mélange de poudres est alimenté via une trémie avec une vis sans fin entre deux rouleaux qui entraînent et compriment la poudre en réduisant le volume disponible et en exerçant une force déterminée sur le matériau.

En général, des plaquettes ou des filières sont obtenues, qui sont ensuite concassées et tamisées.

Dans certains secteurs industriels, cette dernière étape porte aussi le nom de granulation [57].

I.IV.1.1 Techniques utilisées [58] :

- **Le Briquetage ou double compression :**

Cette technique consiste en la réalisation de très gros comprimés épais et durs appelés aussi briquettes. Ces briquettes sont réalisées sur presse alternative (on parle de pré compression).

Le but de la compression est de développer des forces de liaison entre les particules de la poudre à granuler.

Cette pré compression est nécessaire car en général au cours d'une simple compression, il ne se développe pas entre les particules une force d'adhésion suffisante, même si l'on augmente la force de compression de la machine.

On procède ensuite à un broyage de ces briquettes. Lors de ce broyage, les particules obtenues sont de dimension supérieure à celles du produit initial.

Généralement, le broyage s'effectue en même temps que le calibrage à l'aide de différents types de granulateurs. Ces granulateurs seront vus plus en détails dans la partie granulation humide.

Le choix du granulateur se fera en fonction des caractéristiques du produit (collage, bourrage, sensibilité à l'échauffement...). Le granulateur le plus utilisé reste le granulateur oscillant.

- **Lecompectage :**

Le compactage consiste à forcer des poudres entre deux rouleaux cylindriques et parallèles tournant en sens inverse.

Au fur et à mesure que le volume diminue dans la zone de pression maximum, le mélange de poudre prend la forme d'un solide compact ou d'une feuille.

Le processus de compactage est commandé par des facteurs tels que la surface, le diamètre et la vitesse périphériques des rouleaux, la force de pression, la conception du système d'alimentation et les caractéristiques propres du mélange à compacter.

Ce procédé de densification peut être divisé en deux étapes:

Alimentation de la poudre dans la zone de glissement :

Les poudres se déplacent alors à une vitesse inférieure à la vitesse périphérique des cylindres

Compactage dans la zone de prise : Jusqu'à une zone de pression maximum située dans l'alignement des axes du rouleau. La vitesse de la poudre à compacter est ici égale à la vitesse périphérique des rouleaux.

La force de compactage est généralement assurée par un vérin hydraulique, qui vient plaquer le rouleau flottant contre le rouleau fixe de l'équipement [59].

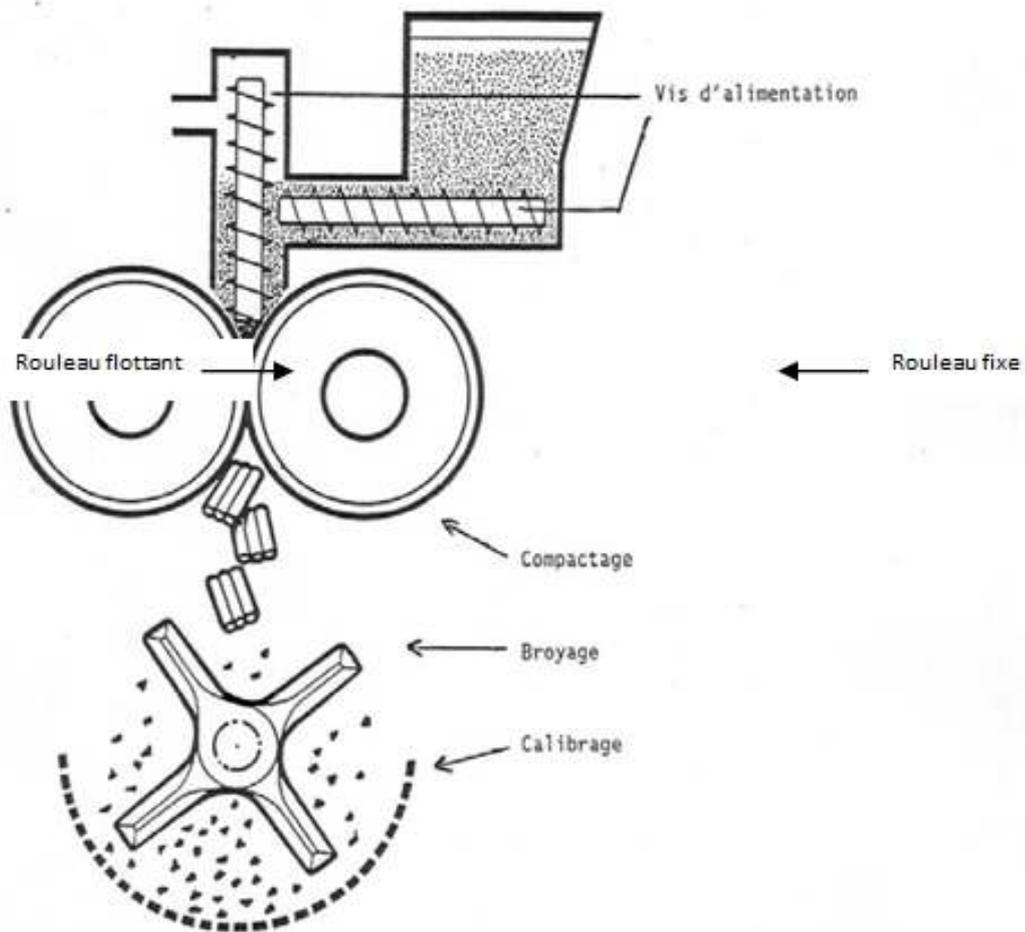


Figure 9 : Schéma explicatif de la granulation sèche

1. IV.2. Avantages et inconvénients de la granulation par voie sèche :

❖ Avantages

La granulation par voie sèche est une méthode de travail séduisante à plus d'un titre: C'est une opération rapide: un lot de mélange peut être rendu prêt à comprimer en quelques heures.

- Elle ne nécessite qu'une main d'œuvre limitée du fait du peu de manipulations nécessaires ;
- La perte en produit est réduite car les différentes étapes sont peu nombreuses ;
- Elle est peu coûteuse en énergie car elle ne comporte pas de phase de séchage ;
- Elle permet de travailler en continu avec des rendements supérieurs à la granulation humide ;
- Elle est la méthode incontournable en cas de produits sensibles à l'eau et/ou thermolabiles ;

❖ Inconvénients :

Ce procédé présente cependant quelques inconvénients:

- Le compactage peut entraîner des irrégularités de forme ;
- Lors de ce procédé, on génère beaucoup de poussières, ce qui accroît le risque de contamination croisée ;
- Il ne permet pas une très bonne répartition d'un principe faiblement dosé ;
- La cohésion des grains est inférieure à celle d'un granulé fabriqué par granulation humide ;
- Le taux d'humidité peu élevé des grains peut entraîner des problèmes en compression: Clivage, décalottage des comprimés dus à des charges d'électricité statique trop importantes, etc.... ;
- Il n'est applicable qu'aux produits pulvérulents ayant une bonne aptitude à la compaction, ce qui limite notablement son utilisation ;

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

Dans ce présent chapitre nous allons décrire les volets suivants :

- ✓ Le mode de préparation des grains adsorbants, la caractérisation de ces nouveaux grains ;
- ✓ L'application de ces grains en adsorption dynamique sur une colonne fixe remplie de grains. Cette application est réalisée sur le Cadmium comme polluant, dû à sa forte présence dans les rejets industriels notamment les rejets des usines de textiles.

2 .I. Préparation des grains

Etape 1 : Purification de la bentonite brute pour la préparation du Mt-Na

Cette étape consiste à préparer la montmorillonite homioionique sodique notée Mt-Na à partir de la purification de la bentonite brute de Maghnia.

Le protocole de préparation est donné dans la partie Annexe



Figure 10 : Photo montrant le support Mt-Na résultante du traitement de la bentonite brut

Etape 2 : Préparation de l'argile pontée au fer

Le procédé de préparation de la solution pontante est le suivant :

La solution pontante notée (PCBF) fournissant les polycations de type FexOH_y (notée aussi Fe) est synthétisée par un procédé de dosage d'une solution de Nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0.43M par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0.75M avec un débit de 1.5mL/min selon les conditions suivantes :

- Le rapport molaire entre NaOH et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est de 2,

- L'homogénéisation de cette solution s'effectue sous une agitation violente,
- Le temps de vieillissement de cette solution est de 10 jours.

Les conditions de pontages utilisées sont les suivantes :

- Les suspensions montmorillonitiques de type Mt-Na préparées avant pontage sont de concentration 0.5%.
- Le rapport $R = \text{PCBF}/\text{Mt-Na} = 2 \text{ mmoles/g}$.
- L'opération consiste à disperser une quantité de Mt-Na dans de l'eau distillée pour avoir une suspension de 0,5%. Cette dernière est titrée sous agitation violente par un volume calculé de PCBF âgée de 10 jours en respectant le rapport R.
- Le dosage a été assuré à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit 2,4 mL/min.
- La concentration de Fe dans la solution finale est de 0,2M.
- La solution ainsi obtenue subira une décantation, une filtration, un lavage répété à l'eau distillée et encore un séchage dans une étuve à 40°C pendant 72h.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la préparation de la Mt-Fe-CTA en utilisant le bromure de cétyletriméthyl ammonium (CTAB) de formule chimique $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-N}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{Br}^-$ et de masse molaire $M = 363.9 \text{ g/mole}$.

La solution de CTAB est préparée en dissolvant 2g de CTAB solide dans 1 l d'eau distillée. Le pontage s'effectue dans les conditions suivantes :

- $R = \text{MtFe}/\text{CTA} = 5 \text{ mmoles/g}$
- Suspension de Mt-Fe de 0.5 % ; titrée par une solution de CTAB à un débit de 10.5 mL/min.

A la fin du titrage la suspension est agitée pendant 3h; puis filtrée enfin des lavages successifs à l'eau distillée sont effectués pour éliminer l'excès du tensioactif.



Figure 11: photo montrant la poudre Mt-Fe

Etape 3 : Préparation du gluten

L'extraction du gluten à partir de la farine a été fait par plusieurs lavage avec une solution de NaCl de 20g/L jusqu'à l'obtention d'une pâte consistante et l'eau coulante sort transparente.

Cette pate résultante est séchée à une température ambiante (25 °C) puis broyée en utilisé un mortier de laboratoire.

Etape 4 : préparation des grains adsorbants

Après plusieurs essais de rapport adéquat entre la Mt-Fe-CTA et le gluten, nous avons optimisé le rapport 6/4 et donc on a mélangé 60% de la Mt-Fe-CTA avec 40% du gluten en poudre.

Ce mélange a été humidifié avec de l'eau distillée puis compressé entre deux roues qui marche en sens inverse.

Les grains résultants ont des tailles différentes, puis à la fin sont séchés à 40 °C pendant 3heures.

2 .II. Caractérisation des grains préparés :

L'identification des propriétés texturales et structurales des grains adsorbants contribue à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'étude de processus d'adsorption.

Il existe plusieurs méthodes et techniques d'analyse qui permettent la caractérisation des grains préparés.

✓ Tous ces analyse ont été effectué dans le centre de recherche scientifique et technique en analyses physico chimiques du Bousmail

2. II.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Redspectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

1. II.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus).

Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques 1mm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide.

Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X et de l'analyse élémentaire locale.

2. II.3. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (Diffractogrammes). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non.

Le rayonnement pénètre le cristal

il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions.

Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

2. II.4. Fluorescence des rayons X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon.

Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. XRF est capable de détecter des éléments dans des concentrations de Be-U allant de ppm (parties par million) à 100 %.

Comme on se sert de rayons X pour exciter l'échantillon, il est possible d'analyser des profondeurs d'une taille atteignant $10\mu\text{m}$. Grâce à l'utilisation d'une norme de référence appropriée, l'analyse XRF peut quantifier avec exactitude la composition élémentaire d'échantillons à la fois solides et liquide.

Sous l'effet des rayons X, les atomes de l'échantillon à analyser passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment.

Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres.

C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon.

L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

Conditions d'analyse :

- Type d'échantillon : Oxyde/poudre.
- Marge d'analyse : B-U
- Diamètre : 10 mm
- Temps de mesure : Normal.
- forme : pastille de 1g

2. III. Application à l'adsorption dynamique:

Le principe de fonctionnement consiste à faire passer par ascension via une pompe péristaltique une solution de polluant de cadmium dans une colonne remplie des grains et de suivre l'évolution de la concentration de soluté à la sortie de la colonne d'adsorption en fonction du temps.

Les variations de la hauteur du lit adsorbant et de la vitesse ou du débit du liquide ont été étudiées afin de déterminer l'influence de ces paramètres. Après l'optimisation des conditions opératoires par les travaux précédents, les conditions optimales fixées pour cette présente étude sont les suivantes:
 $\text{pH} = 7$, $T^\circ = 25^\circ\text{C}$,

A la sortie de chaque colonne, on effectue des prélèvements en fonction du temps pour déterminer la concentration finale. Les expériences sont arrêtées quand les concentrations des échantillons à la sortie deviennent égales à la concentration initiale à l'entrée (saturation du lit).

2. III.1. Adsorption sur colonne fixe

Le dimensionnement des unités d'adsorption sur colonne est basé sur des considérations, hydrodynamiques et physico chimiques, débit du fluide, temps de séjour, concentration, affinité de l'adsorbant, granulométrie ...etc.

Pour décrire l'adsorption du soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit d'adsorbant, on utilise des relations de transfert entre les phases mobile (liquide) et solide (fixe). Pour cela, le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu, en fonction du temps et de l'espace.

2. III.2. Préparation des solutions de polluant :

La solution mère de cadmium est préparée à raison de 1g/L de cadmium par dissolution de 2,071 g de chlorure de cadmium CdCl_2 à 99% de pureté dans un litre d'eau distillée.

Cette solution a été soumise à plusieurs dilutions successives soit pour établir la courbe d'étalonnage soit pour la préparation des solutions synthétiques de cadmium utilisées dans le cadre des essais.

L'eau distillée que nous avons utilisée dans tous nos essais (préparation des réactifs, solutions synthétiques de cadmium) est caractérisée par un pH de 7.

- nous avons préparé, par dilution successive, des solutions de concentrations déterminées (50, 20 mg/L)
- L'ajustement du pH est fait à l'aide d'une solution de NaOH à 0,1N
- Le cadmium est dosé par spectrométrie d'absorption atomique à la longueur d'onde appropriée de 240 nm

III-3/ Processus d'Adsorption

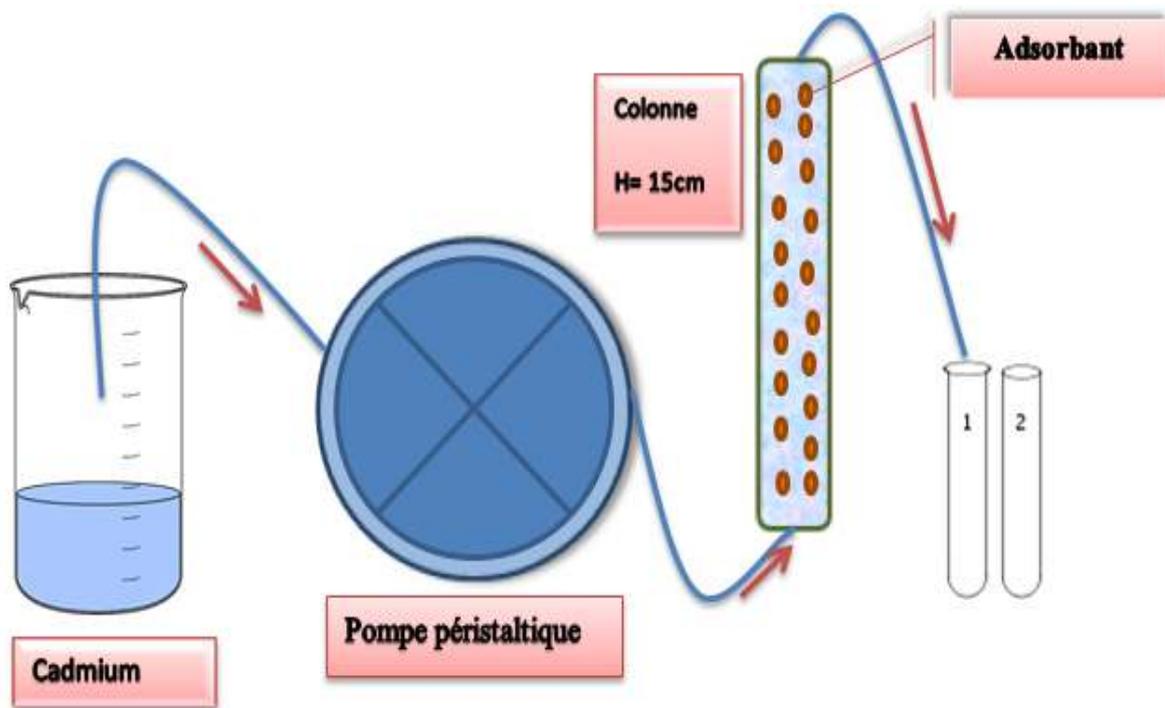


Figure 12: Suivi de l'adsorption du cadmium sur colonne fixe

La colonne utilisée pour cette présente étude est présentée dans la figure ci-dessous. Elle a une hauteur de 15 cm, et un diamètre interne de 1 cm.



Figure 13: Photo montrant la colonne utilisé

Durant le processus d'adsorption, ce n'est toute la colonne qui participe au phénomène de transfert, mais seulement une partie du lit dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 95% de l'échange du soluté entre les deux phases mobile et fixe.

La concentration finale du cadmium à la sortie de la colonne a été déterminé par spectrophotométrie adsorption atomique à la longueur d'onde $\lambda = 240 \text{ nm}$, les courbes de percée ont été tracée on calcule le rapport (Concentration finale /Concentration initiale) en fonction du Temps.

Chapitre 3: Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présenterons la caractérisation de nouveaux grains adsorbants à base de gluten, par les analyses physico-chimiques réalisés : DRX, Fluorescence X, Infra-rouge FTIR et le MEB.

Ainsi que les résultats de l'adsorption du cadmium sur une colonne fixe remplie de ces nouveaux grains préparés.

3. I. Caractérisation des grains adsorbants

3. I.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Nous avons effectué cette analyse pour déterminer la structure de la phase contenue dans la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données et pour détecter de la présence d'impuretés.

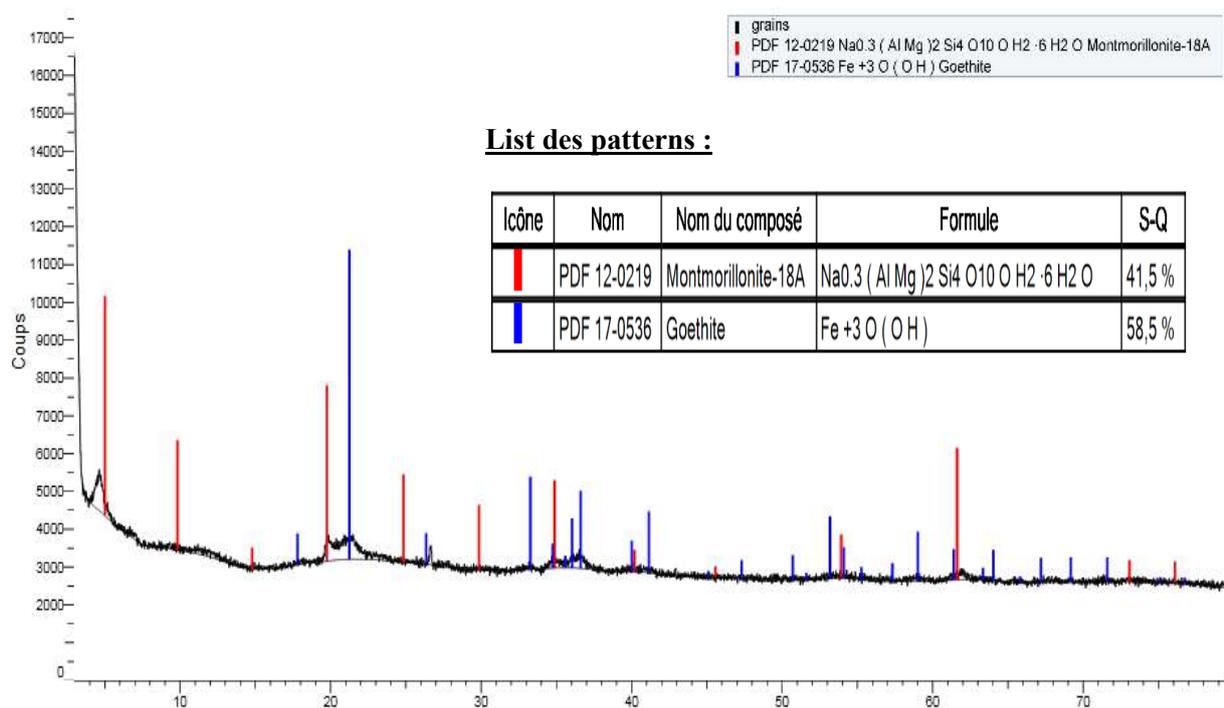


Figure 14: Diffractogramme de l'adsorbant étudié

L'examen de ces Diffractogrammes montre l'intensification de certaines raies, caractéristiques de la montmorillonite, à $2\theta = 32^\circ$, et la présence des interactions entre le gluten et l'argile pontée au fer par la raie située à $2\theta = 50^\circ$.

Ces interactions de types hydrogènes, électrostatiques et/ou intermoléculaires favorisent la création de nombreux points de contact et ponts entre les chaînes silicatées avec celles du liant utilisés.

3. I.2. Spectrométrie de fluorescence X

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X a pour objectif de déterminer la composition et les concentrations des éléments présents dans notre absorbant.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme des pourcentages massiques dans le tableau 7 suivant :

Tableau 7 : Composition chimique des grains préparés en pourcentage massique spectrométrie de fluorescence X

Echantillon : Graine		Date d'analyse : 24.04.2019
Type d'Echantillon : Oxyde/Poudre		
No.	Elément	Résultats (% massique)
1	C	30.2331
2	N	5.6851
3	O	40.0491
4	Na	6.9487
5	Mg	0.5158
6	Al	2.4168
7	Si	5.3378
8	P	0.028
9	S	0.164
10	Cl	2.1606
11	K	0.1367
12	Ca	0.0785
13	Ti	0.0147
14	Mn	0.0134
15	Fe	5.9422
16	Co	0.0075
17	Zn	0.0047
18	Br	0.2338
19	Er	0.0294

3. I.3. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un instrument particulièrement important qui permet d'obtenir des images à information topographiques. Elle fournit en particulier des informations sur la taille des grains de nouvelle phase au premier stade de leur formation

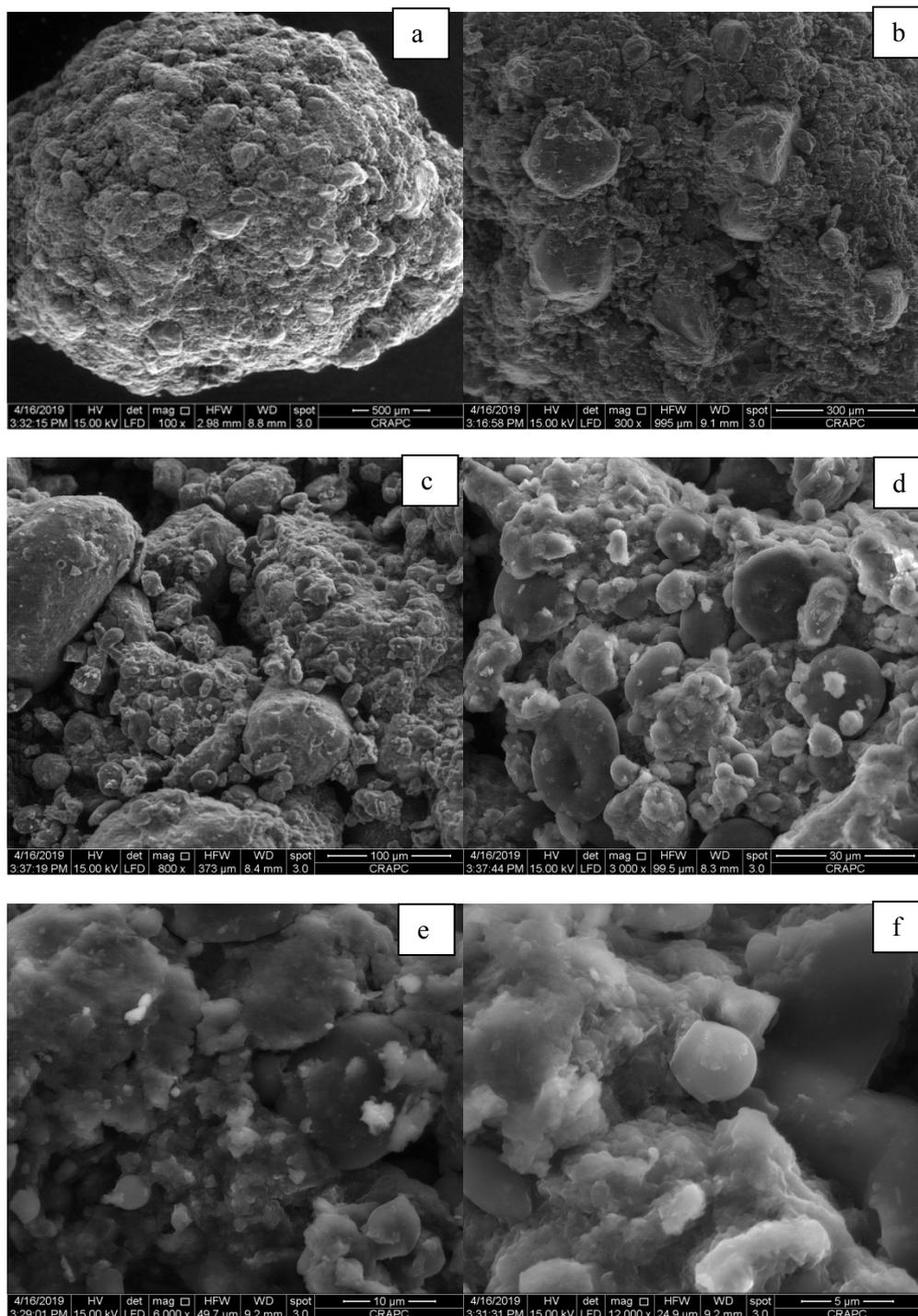


Figure 15: Images de microscopie électronique à balayage des grains synthésés à différents grossissements : a (X100). -b(X300). - c(X800). -d(X3000). - e(X 6000). - f(X12000).

L'examen des micrographies de la surface des grains préparés (Figure 15) fait apparaître les phénomènes suivants :

- Structure poreuse plus ou moins hétérogène.
- Morphologie régulière.
- Bonne granulation de la matrice COIM-Fe avec le gluten.
- Tailles et géométries différentes des pores.

3. I.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF

L'infrarouge permet de connaître les groupes fonctionnels présents dans les molécules

Les spectres IRTF des gains préparés sont présentés dans la Figure 16 :

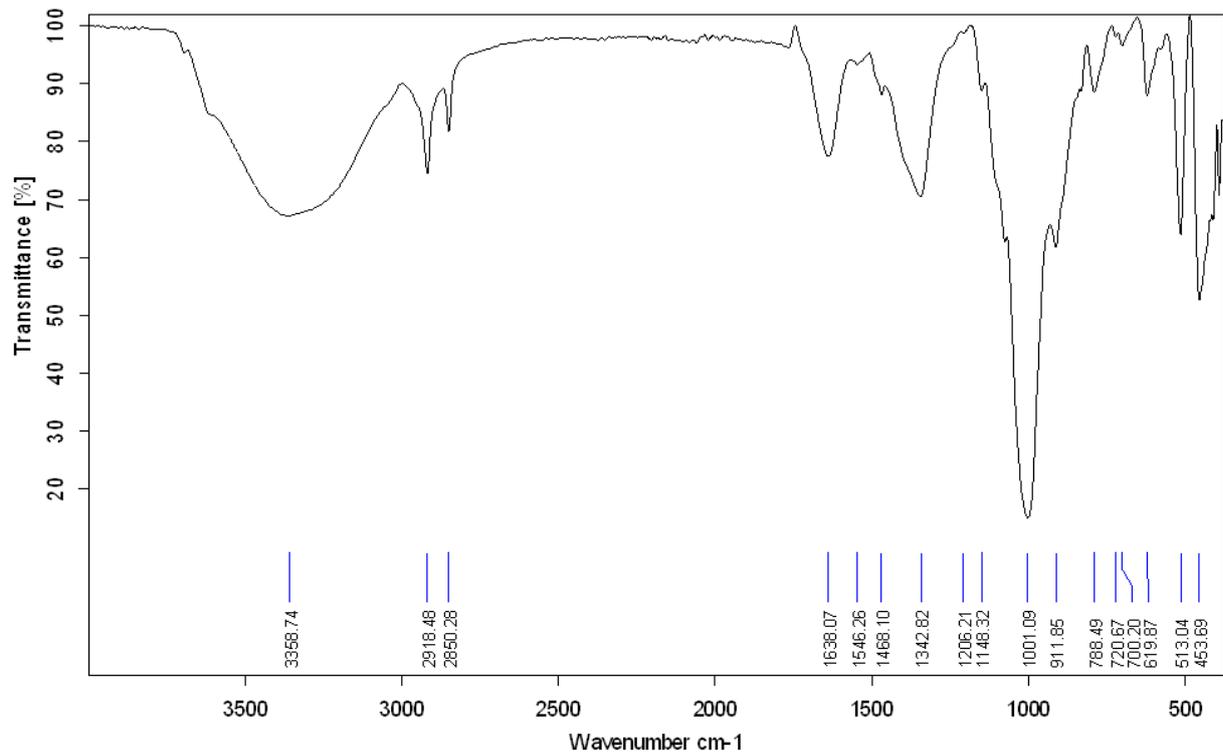


Figure 16: Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier de l'adsorbant utilisé

- Ce spectre révèle les informations suivantes:

- Les bandes d'absorption situées entre 3000 - 3800 cm^{-1} , avec des épaulements situés à 3500 et 3625 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée ;
- Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande située à 3410 cm^{-1} ;
- La bande centrée vers 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O absorbées entre les feuillets dont l'intensité s'atténue fortement pour les argiles pontées mixtes ;
- La bande située entre 850-1280 cm^{-1} et centrée vers 1049 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O ;
- Les vibrations des liaisons Mg-O et Mg-OH qui sont confondues avec celles de SiO sont situées respectivement entre 530 et 560 cm^{-1} ;
- La co-adsorption des molécules du CTAB est mise en évidence grâce à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. En effet, les vibrations de valence attribuées aux liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{-N}$ apparaissent respectivement vers 2850 et 2924 cm^{-1} ;
- Les bandes situées entre à 1480 cm^{-1} (entre 1300-1500 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations de déformations des groupes CH_3

3. II. Application à l'adsorption dynamique

Les tests d'adsorption dynamique ont été effectués dans des colonnes en verre borosilicate avec un diamètre interne et une longueur respectivement de 1 cm de 15 cm.

Cette colonne est remplie avec des grains de granulométries comprises entre 800 et 1200 μm . Pour une distribution uniforme du liquide et afin d'éviter une éventuelle flottation des particules de l'adsorbant, le lit d'adsorbant est limité par deux petits tamis.

Les essais d'adsorption dynamique ont réalisés selon les conditions opératoires suivantes:

*Concentrations initiales $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ et 20 mg L^{-1}

* Hauteur du lit $h=15 \text{ cm}$,

* Débit volumétrique $Q = 2 \text{ mL.min}^{-1}$.

L'alimentation du lit fixe est assurée par une pompe

Toutes les expériences ont été menées à $\text{pH} = 7$ et à température ambiante ($\sim 22^\circ \text{C}$). Les courbes de percée obtenues (Figure 17) à différents paramètres opératoires sont exprimées par l'évolution de C/C_0 en fonction du temps.

L'analyse des équations des modèles utilisés a été effectuée par la méthode dite "régression non linéaire" en utilisant le logiciel (Origin Pro8).

Les courbes de percée obtenues à différentes concentrations initiales (20 et 50 mg L^{-1}) avec un débit de 2 mL min^{-1} et une hauteur de lit $H = 15 \text{ cm}$ ont révélées qu'une augmentation de la concentration d'entrée semble avoir un effet significatif sur la réduction des courbes de percée en raison de la saturation rapide de l'adsorbant.

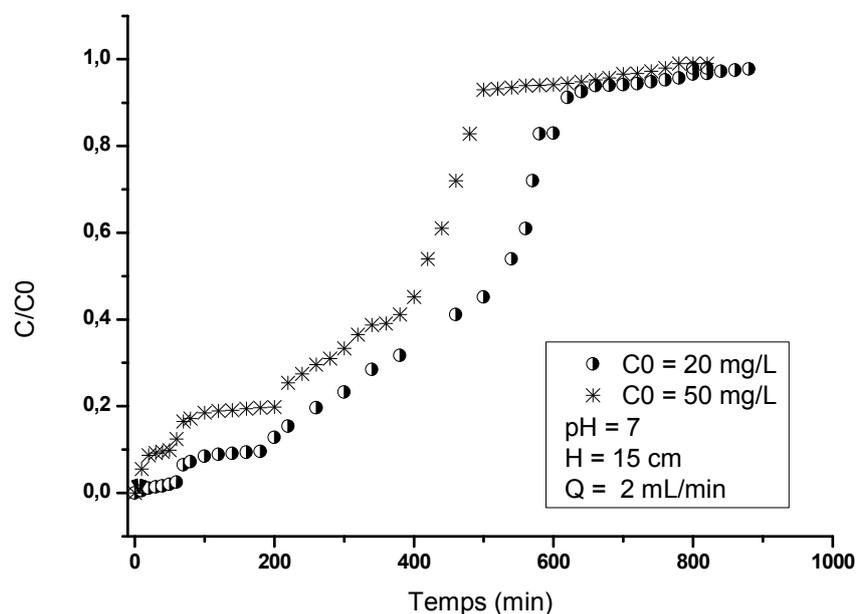


Figure 17: Courbes de percée d'adsorption du Cadmium sur grains Mt-Fe-CTA.

2. II.1/ Modélisation

• Modèle de Thomas

Le Tableau 8 rassemble les constantes du modèle de Thomas déterminés par régression non linéaire des résultats expérimentaux.

Les valeurs des coefficients de corrélation variaient de $0,95$ à $0,99$ indiquant, par là, un bon accord entre les données expérimentales et celles de la colonne générée à l'aide du modèle de Thomas.

Ce constat est bien confirmé comme le montrent clairement la figure 18. à travers la bonne concordance entre les points expérimentaux et la simulation prédite par le modèle de Thomas.

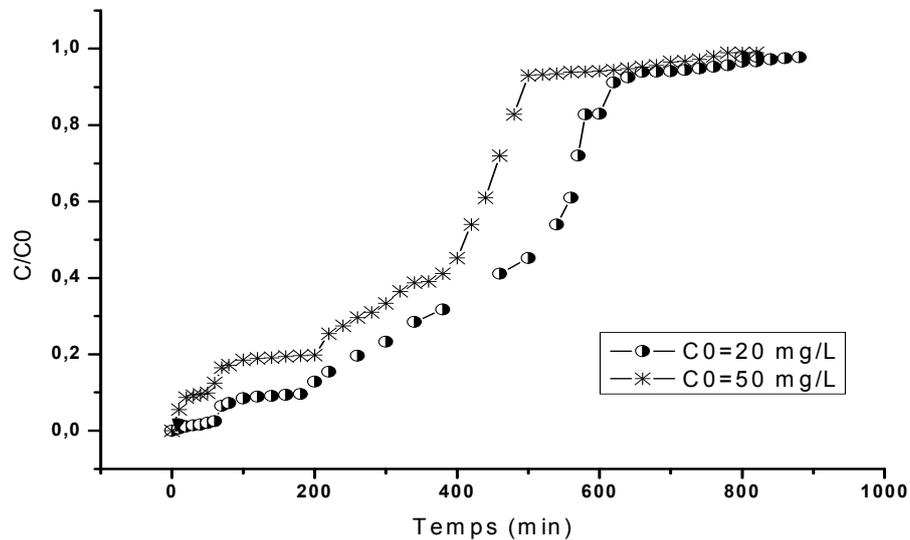


Figure 18: Modélisation des courbes de percée d'adsorption du cadmium sur les grains Mt-Fe-CTA

L'application de ce modèle aux résultats expérimentaux permet d'accéder à la constante de Thomas K_{Th} et à la capacité d'adsorption maximale (q_0). Les résultats obtenus (Tableau 8) montrent que ce modèle ajuste de façon acceptable la totalité des résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation, jugés très satisfaisants, ($R^2 = 0,98$).

Tableau 8: Paramètres du modèle étudié relatifs à l'adsorption du Cd sur les grains

C (mg.L ⁻¹)	Q (mL. min ⁻¹)	H (cm)	Modèle de Thomas		
			q ₀	K _{TH}	R ²
20	2	15	0,128	0,0105	0,98
50	2	15	0,190	0,0057	0,98

Des augmentations de la concentration initiale du polluant conduit à une augmentation de la valeur de Q_0 et une diminution de la valeur de K_{Th} .

CONCLUSION

Cette étude est inscrite dans le cadre global de la recherche dans le domaine de traitement des effluents industriels.

En particulier l'utilisation du procédé d'adsorption pour l'élimination de Cadmium sur de nouveaux adsorbants sous forme granulé, appliqué en mode dynamique sur une colonne fixe.

L'ensemble des expériences menées en mode dynamique nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le temps de saturation de la colonne est inversement proportionnel à la concentration initiale du soluté.
- Les modèles utilisés, vu leur accord avec les résultats obtenus, peuvent servir lors du design en adsorption dynamique.

Nos résultats ont permis d'affirmer que le nouveau matériau à base de gluten à éliminer le cadmium de plus de 60% en mode continu.

Comme perspective à ce travail, les travaux de recherche se poursuivre dans le but d'améliorer les caractéristiques de l'adsorbant étudié d'une part et de trouver d'autre part de nouveaux matériaux adsorbants moins couteux sous forme granulé.

ANNEXES

1. Préparation des grains

Étape du Purification de la bentonite brute pour la préparation du Mt-Na

La bentonite brute utilisée, est extraite du gisement de Roussel de Maghnia. Dans le but d'éliminer les impuretés (Quartz, Calcite), de la bentonite brute, et de la rendre homoionique par le Na nous avons procédé à une purification qui est réalisée selon la procédure suivante :

- 1- Disperser une masse de 500g de bentonite brute dans 5L d'eau distillée, laisser agiter pendant 8h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.
- 2- Après une décantation prolongée de 8h ; l'eau surnageante est évacuée et remplacée par une solution de chlorure de sodium (1N), l'opération est répétée 5 fois, sous agitation de 4h cela pour rendre la bentonite homoionique sodique qu'on symbolise par Mont-Na ; cette étape est suivie par un lavage successif avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de chlorure dans la suspension, chaque lavage s'effectue après une agitation de 4h et une décantation de 24h.
- 3- Après les opérations de lavage, la suspension montmorillonitique obtenue est mise dans des éprouvettes de 2L laissée décanter pendant 8h. Les prélèvements de la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$, ont été fait à une profondeur de 10cm de la surface libre, jusqu'à l'épuisement de toute la quantité de la montmorillonite ; chaque prélèvement est destiné à une centrifugation avec une centrifugeuse type «MWL T62 » pour ne récupérer que la fraction montmorillonitique.
- 4- Une étape de dialyse est effectuée pour éliminer les sels résiduels, la montmorillonite centrifugée est mise dans des sacs perméables immergés dans des béciers remplis avec de l'eau distillée, l'eau d'immersion est changée chaque 24h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.
- 5- La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément dans une étuve à 40°C pendant 3 jours. [60]

2. Caractéristiques Techniques de l'Équipement utilisé :

✓ Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (ALPHA) FTIR



- Gamme spectrale: $375 - 7500 \text{ cm}^{-1}$
- Résolution spectrale : meilleure que 2 cm^{-1}
- Précision en nombre d'ondes : 0.01 cm^{-1}
- Interféromètre: RockSolid, alignement permanent, haute stabilité
- Optique : Miroirs Revêtement Or
- Détecteur: DTGS à haute sensibilité
- Modes de mesure disponibles: Transmission, ATR, Réflexion
- Gamme de température : $18 - 35^\circ \text{ C}$
- Liaison informatique: Internet
- Système d'exploitation : Windows XP
- Puissance électrique: 100 - 240 VAC, 50 - 60 Hz, 20 W

✓ **La diffraction des rayons X (DRX)**



- Le détecteur SSD160 TM est un détecteur Silicium à pistes (RTMS) à grande vitesse d'acquisition et à haute résolution
- Configuration du goniomètre : θ/θ
- Diamètre du cercle de mesure : variation continue avec 3 positions prédéfinies (500, 560, 600 mm)
- Taille maximale de l'échantillon : diamètre de 50 mm, épaisseur de 30 mm
- Plateforme échantillon x,y,z motorisée et pilotable par logiciel d'une caméra fixée sur un second bras arrière permettant de sélectionner les points d'analyse.
- Visée double laser avec vidéo pour repérage de la zone de mesure et alignement de l'échantillon dans le plan de diffraction, la visualisation de la zone de mesure se fait sur l'écran du PC de commande de D8.

✓ La spectrométrie d'absorption atomique :



Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Avantages de l'absorption atomique :

Ils découlent du fait que l'on s'adresse, à des atomes à l'état fondamental. Dans l'émission, la sensibilité dépend du rapport entre le nombre N des atomes excités et celui N_0 beaucoup plus grand, des atomes à l'état fondamental. Dans l'absorption, ce sont les atomes à l'état énergétique le plus peuplé qui interviennent. Il n'y a donc plus de limitation par les potentiels d'excitation ou d'ionisation. Il suffit seulement que la dissociation en atomes soit suffisante. Ceci a pour résultat l'application de la méthode par absorption atomique, à un bien plus grand nombre d'éléments. Pratiquement, tous les métaux sont dosables et même certains métalloïdes; seuls sont exclus les atomes dont les raies de résonance se trouvent dans le très lointain ultraviolet ($\lambda < 180 \text{ nm}$) où les difficultés d'appareillage sont grandes: c'est le cas notamment de l'oxygène, de l'azote, du carbone et des halogènes.

Les domaines d'application courants sont: l'analyse des eaux, des aliments, des médicaments, des huiles et essences, des minerais, sols et engrais, des produits métallurgiques, des ciments, des verres, des milieux végétaux et biologiques, etc.

1. Processus d'Adsorption

Ce travail consiste à remplir une colonne avec une masse de 6,21g de grains préparé à travers lequel on laisse passer noter solution de cadmium en un écoulement ascendant via une pompe péristaltique avec un débit volumique de 2 mL/s, une concentration du cadmium de 50, 20 mg/L et un pH fixé à 7.

La concentration de la solution polluante est mesurée à la sortie de la colonne par absorption atomique, comme le montre la figure ci-dessous.

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon.

Elle fait partie des méthodes classiques d'analyse en chimie analytique. Basée sur des méthodes optiques, elle conduit aussi bien à des résultats qualitatifs qu'à des données quantitatives.



Figure 18 : mesure de la concentration finale des échantillons

Les courbes d'étalonnages :

✓ **La courbe d'étalonnage de 50mg/L**

Tableau 9 : de la courbe d'étalonnage ou concentration de cadmium

Concentration	Absorbent
0,000 mg/L	-0,0001
10,000 mg/L	0,0073
20,000 mg/L	0,0162
30,000 mg/L	0,0240
40,000 mg/L	0,0322
50,000 mg/L	0,0405

Parameters:

Curve Fit = New Rational , Characteristic Concentration = 5.914 mg/L , $r = 1.000$

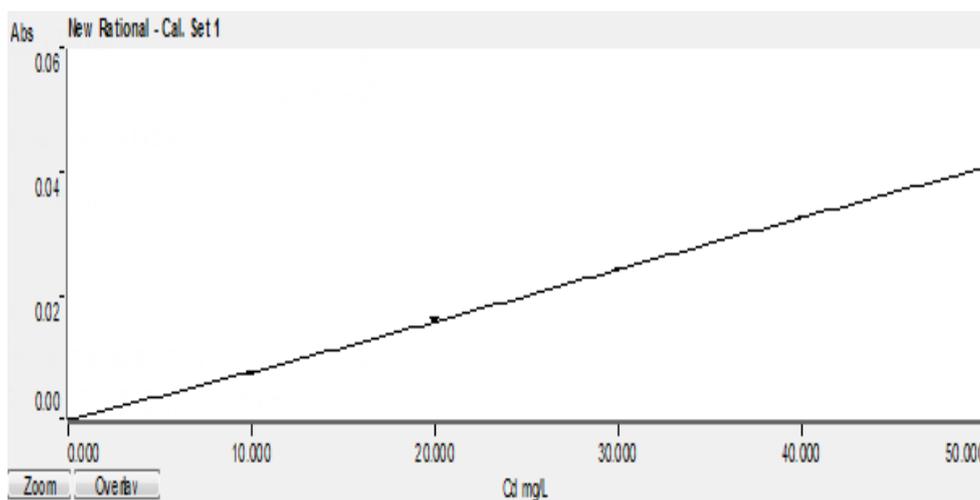


Figure 19 : courbe d'étalonnage de cadmium

Tableau 11 : les donner de la courbe de percée de la concentration 20mg/L

temps (min)	C mg/L	C/C0
0	0	0
10	0,10000	0,00500
20	0,22000	0,01100
30	0,28000	0,01400
40	0,32000	0,01600
50	0,40000	0,02000
60	0,50000	0,02500
70	1,30000	0,06500
80	1,44000	0,07200
100	1,70000	0,08500
120	1,78000	0,08900
140	1,82000	0,09100
160	1,88000	0,09400
180	1,92000	0,09600
200	2,56000	0,12800
220	3,08000	0,15400
260	3,92000	0,19600
300	4,66000	0,23300
340	5,70000	0,28500
380	6,34000	0,31700
460	8,22000	0,41100
500	9,04000	0,45200
540	10,80000	0,54000
560	12,20000	0,61000
570	14,40000	0,72000
580	16,56000	0,82800
600	16,60000	0,83000
620	18,24000	0,91200
640	18,50000	0,92500
660	18,78000	0,93900
680	18,80000	0,94000
700	18,82260	0,94113
720	18,87720	0,94386
740	18,96620	0,94831
760	19,05020	0,95251
780	19,13500	0,95675
800	19,32180	0,96609
820	19,35000	0,96750
840	19,44900	0,97245
860	19,50000	0,97500
880	19,56000	0,97800
800	19,60000	0,98000
820	19,60000	0,98000

Tableau 12 : les donner de la courbe de percée de la concentration 50mg/L

temps (min)	C mg/L	C/C0
0	0	0
10	2,7500	0,0550
20	4,3500	0,0870
30	4,6000	0,0920
40	4,7500	0,0950
50	4,9500	0,0990
60	6,2500	0,1250
70	8,2500	0,1650
80	8,6000	0,1720
100	9,2500	0,1850
120	9,4500	0,1890
140	9,5500	0,1910
160	9,7000	0,1940
180	9,8000	0,1960
200	9,9000	0,1980
220	12,7000	0,2540
240	13,7000	0,2740
260	14,8000	0,2960
280	15,5000	0,3100
300	16,6500	0,3330
320	18,2500	0,3650
340	19,3500	0,3870
360	19,5500	0,3910
380	20,5500	0,4110
400	22,6000	0,4520
420	27,0000	0,5400
440	30,5000	0,6100
460	36,0000	0,7200
480	41,4000	0,8280
500	46,5000	0,9300
520	46,6000	0,9320
540	46,7500	0,9350
560	46,9500	0,9390
580	47,0000	0,9400
600	47,0565	0,9411
620	47,1930	0,9439
640	47,4155	0,9483
660	47,6255	0,9525
680	47,8375	0,9568
700	48,3045	0,9661
720	48,3750	0,9675
740	48,6225	0,9725
760	49,0000	0,9800
780	49,5000	0,9900
800	49,5000	0,9900
820	49,5000	0,9900

Références

1. Speciation Du Cadmium, Du Plomb Et Du Zinc Dans Les Poussieres
D'émissions Atmosphériques D'origine Siderurgique Approche De L'impact
Toxicologique Des Poussières. These De Docteur De L'université Paul Cézanne
Faculté Des Sciences Et Techniques Aix-Marseille, Magali Sammut, 2007, France
2007
2. Lead And Cadmium Content Of Dust, Soil, And Plants. New Zetland Journal Of
Science. Vol 23, P2830, Fergusson J. E. Heavy Metals Pollution By Traffic In
Choustchurch, New Zealand 1980.
3. Trace Eléments In Terrestrial Environments. Biochemistry, Bioavailability And
Risks Of Metals. Adriano, D.C, Springer-Verlag, New Yourk 2001
4. Trace Eléments In Soils And Plants, Third Edition Crc Press, Boca Raton, Kabata-
Pendias. A Et Pendias. H .2001 . USA.
5. Chemical fact Sheets, WHO. Guidelines for drinking-water quality, third edition –
2004.
6. Trace Eléments In Soils And Plants, Third Edition Crc, Press, Boca Raton, Kabata-
Pendias. A Et Pendias. H .2001 . USA.
7. Fonds Géochimique Naturel : État Des Connaissances A L'échelle Nationale.
Brgm/Rp-50518-Fr, 93 P. Darmendrail, D. ; Baize, D. ; Barbier, J. ; Freyssinet, P. ;
Mouvet, C. ; Salpéteur, I. ; Wavrer, P. 2000
8. Bourgois J. Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de
l'ingénieur, G 20070-9. 2000.

9. Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtishombrophic peats. The science of the total environment, vol.203,2,p. 115-127, Mckenzie, A B 1997.
10. . Les substances dangereuses prioritaires de ladirective cadre sur l'eau – Fiches de données technicoéconomiques. Rapport final, INERISDRC-MECO-2004-59520.
Brignon, J.M. ; Malherbe, L. ; Soleille, S.
11. Fertilizer Impacts On Cadmium Availability In Agricultural Soils And Crops, Human And Ecological Risk Assessment: An International Journal.AgricultureGrant C.A. Et Sheppard S.C., 2008. Et Agri-Food Canada, Brandon Research Centre 14: 210-228Kabata-Pendias, 2011. Trace Éléments In Soils And Plants, Third Edition CrcPress,Boca Raton, Usa.
12. Etude Expérimentale De L'élimination Des Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-produits De Céréales .Université De Mentouri Constantine. P. 37-38, Arris Sihem. 2008 Thèse Du Doctorat
13. Mémoire Teneurs En Métaux (Pb-Cd-Zn) Des Cultures Maraichères Dans La Région De Bensekrane Wilaya De Tlemcen
14. Etude De La Sorption Du Plomb (Pb) Par La Résine LewatitTp 214. Ghezri, Fatima 2014
15. Cadmium Et L'environnement :Article Rédigée Par A.Martin-Garine Et O .Simon 18/10/2004
16. Gestion Et Traitement De La Pollution Au Niveaude La Zone Industrielle Hassi Messaoud ;Thèse De doctorat par Benhaddya Mohammed Lamin ,2014

17. Mécanismes De Rétention Des Métaux Lourds En Phase Solide : Cas De La Stabilisation Des Sols Contaminés Et Des Déchets Industriels Thomas Deschamps, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière, Tikou Belem E Mamert Mbonimpa Volume 7 Numéro 2 | Septembre 2006
18. Niveaux De Contamination Par Les Eléments Traces Métalliques (Cd, Pb, Cu Et Zn) De L'eau De Production Et Des Sédiments Des Champs Pétroliers Du Complexe G.E.A – Hassi Messaoud . Mémoire De Magister par Kechebar Mohamed Mehdi
19. Cadmium Et Ses Dérivés. Ineris, Données Technico-Economiques Sur Les Substances Chimiques En France, 25p. Brignon, J. M., & Malherbe, L. (2005).
20. Distribution And Cycling Of Cadmium In The Environment .Bewers Jm., Barry Pj, Macgregor Dj. 1987.Et Cadmium In The Aquatic Environment, Jo. Nriagu Et Jb Sprague (Éd.), John Wiley And Sons, Toronto (Ont.), P L-18
21. Rappot Santé De L'environnement Et Du Milieu De Travail : Le Cadmium.. [Http://Www.Hc-Sc.Gc.Ca/Ewh-Semt/Pubs/Water-Eau/Cadmiutn!Index-Fra.Php](http://Www.Hc-Sc.Gc.Ca/Ewh-Semt/Pubs/Water-Eau/Cadmiutn!Index-Fra.Php). 1986 Santé Canada.
22. Cadmium in : Handbook Of Toxicology Of Metals, 3ème Édition. Elsevier Publishers, Amsterdam, Chapitre 23, P 445-480.Nordberg Gf, Nogawa, K, Nordberg M, Friberg Lt. 2007.
23. Biotransformation And Toxicokinetics: Intestinal Absorption Of Cadmium Is Associated With Divalent Metal Transpotier 1 In Rats . Toxicological Sciences 68, P 288-294 Park Jd, CherringtonNj Et Klaassen Cd. 2002.
24. Pesticide, Metal, And Other Chemical Residues In Adult Diet Total Samp Les (Xiv). (October 1977 - September 1978). J. Assac. Off. Anal. Chem. 67, P 176 Podrebarac Ds. 1984.

25. Cadmium And Health :A Toxicological And Epidemiological Apprai Sal. Vol.L .
Boca Raton, Fl: Crc Press Friberg L, Blinder Cg, Kjells T EtNordberg Gf. 1985.
26. Cadmium In Foods And The Diet. *Experientia*, 40, P 152
Ghezri ,SherlockJc. 1984. Etude De La Sorption Du Plomb (Ii) Par La Résine
LewatitTp 214. 2014
27. Les Effets Des Métaux Lourds Sur L'Environnement Et La Santé, Rapport N°261
Sénat, G. Miquel, 2000-2001
28. Etude De L'élimination Du Chrome Et Du Bleu De Méthylène En Milieux Aqueux
Par Adsorption Sur La Pyrophyllite Traitée Et Non Traitée. Thèse De Doctorat par
Talidi. Université Mohammed V – Agdal, Rabat – Maroc, (2006).
29. Etude De La Carbonisation Et L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Etmous,
Thèse De Doctorat par E. F. Iba.Ez, , Université De Granada, (2002).
30. Evaluation De La Toxicité De Deux Métaux Lourds (Cadmium Et Zinc) Sur Le
Métabolisme Energétique(Respiratoire Et Photosynthétique)D'une Plante Aquatique «
EloдеяCanadensis» These De Doctorat par Mellezouainia Sabrina
31. Chimie Des Milieux Aquatiques (3ème Ed.)567. L. Sigg, P. Behra, W. Stumm,
Dunod. France, (2000)
32. Quantitative Speciation Of Heavy Metals In Soils And Sediments By Synchrotron X-
Ray Techniques. In Applications Of Synchrotron Radiation In Lowtemperature
Geochemistry And Environmental Science. Reviews In Mineralogy And
Geochemistry, Mineralogical Society Of America, 49, 341-428. A. Manceau, M. A.
Marcus, N. Tamura, (2002)
33. Synthèse, Caractérisation Et Application De Matériaux Catalytiques 31. Thèse De
Doctorat par Toufik Chouchane ,UniversiteBadji Mokhtar –Annaba (Année 2009).

34. Etude Expérimentale De L'élimination Des Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-produits De Céréales .Université De Mentouri Constantine. P. 37-38, Arris Sihem. 2008
35. A – N°27 Volume-B Pp. 79-83, Juin. (2008),
36. Étude Et Gestion Des Sols, Volume 8 Pages 211 A 221, 3/ 2001 -
37. Chemical Engineering Science, Vol. 28, Pp. 227-239. Pm Rta. 1973,
38. Procédé Ad-Ox D'élimination De Polluants Organiques Non Biodégradables (Par Adsorption Puis Oxydation Catalytique). These Doctorat par C.M. Creangă, L'institutNational Polytechnique De Toulouse, (2007).
39. Adsorption En Traitement De L'air. Techniques De L'ingénieur, Traité Environnement, G1 770-7 Pierre Le Cloirec. (2000).
40. Adsorption Dynamique En Phase Liquide Sur Charbonactif : Comparaison Et Simplification De Différents Modèles, Revue Des Sciences Del'eau, 6(1), 63-80. M. Sahel, O. Ferrando-Dusart, 1993.
41. Etude Cinétique Et Thermodynamique De L'adsorption Des Métaux Lourds Par L'utilisation Des Adsorbants Naturels, Thèse Doctorat par A. Hamouche, Université De Boumerdes, 2012
42. Deviation From The Classical Colloid Filtration Theory In The Presence Of Repulsive DlvO Interactions, Langmuir, 10818 – 10828N. Tufenkji, M. Elimelech 20 (2004),
43. Removal Of Toxic Metal Cr(VI) From Aqueous Solutions Using Sawdust As Adsorbent: Equilibrium, Kinetics And Regeneration Studies, Chem. Eng. J., 150, 352-365 S. Gupta, B.V. Babu, 2009
44. Adsorption And Desorption Characteristics Of Mercury (Iii) Ions Using Aminated Chitosan Bread, Water Res., C. Jeon, K.H. Park, 39 (2005) 3938-3944
45. Le Traitement Des Eaux, 2eme Edition, Revue Et Améliorée. R. Dejardins, Ecole Polytechnique De Montréal, 1997.

46. Adsorption Industrielle Et Echange D'ions .Resp. M.Chabani

Appréciation De La Qualité Technologique Des Farines Commerciales Par Des Tests Indirects. Mémoire De Master par Boukarboua Amira - Boulkroun Meriem Bouchra 2016.

47. Contribution A L'étude De L'interaction Génotype X Milieu, Pour La Qualité Technologiques Chez Le Blé Dur En Algérie These De Doctorat par Mme Ait-Slimane-Ait-Kaki Sabrina 2008

48. Pates Sans Gluten Pour Malades Coeliaques Algeriens : Comportement Rheologique Et Aptitudes Culinaire De Pates Liquide : Type Crepe Mémoire De Magister par Bouziane Keltoum 2014

49. Pain Sans Gluten Pour Les Maladies Cœliaques .Memoir De Magister par Nesrine Ghrairia 2011

50. Influence De La Temperature De Sechage Et De La Supplémentation Proteique Sur La Qualite Des Pates Alimentaires These De Doctorat par Ounane Ghania 2007

51. Un Guide De Mise A La Terre Gluten: Comment Les Génotypes Modernes Et De L'impact De Traitement De La Sensibilité Du Blé. Kucek Lk, Veenstra Ld, Amnuaycheewa P Et Al.

52. Composition Chimique De Protéines De Gluten. Wieser H.

53. Article 24:115 - 19. Nourriture Microbiol. 2007;

54. Génétique Des Protéines De Stockage De Blé Et Les Effets De Allélique Variation De La Qualité De Panification, 38:141 – 53 .Payne Pi. Annu. Rev. Plant Physiol. 1987;

55. Articles L 122. 4

56. La Granulation. Dr Tahmer Sharkawi Maître De Conférences Département Pharmacie Galénique Et Biomatériaux Université De Montpellier (2017)
57. Mise En Forme Des Poudres Par Compression : Influence Du Procédé Et De La Formulation Pour La Maitrise Des Propriétés D'usage These De Doctorat par Amal Tita-Goldstein 2013
58. La Granulation Humide Dans L'industrie Pharmaceutique: Revue Bibliographique Sur Les Matériels, Les Méthodes Et Les Paramètres De Mise Au Point Du Procédé De Granulation Humide .Diplôme D'état De Docteur En Pharmacie Par David Guerin Présentée Et Soutenue Publiquement Le 27 Juin 2006
59. «Propriétés Absorbantes D'argile Pontées Organophiles : Synthèse Et Caractérisation » Thèse De Doctorat par Bouras.O, Université De Limoges (2003).