



HAL
open science

Etude des caractéristiques physico-chimiques des gels de polyacrylamides

Jawad Aoun, Dunia Bouaoun

► **To cite this version:**

Jawad Aoun, Dunia Bouaoun. Etude des caractéristiques physico-chimiques des gels de polyacrylamides. Environnement, Ingénierie & Développement, 2003, N°32 - 4ème Trimestre 2003, pp.37-43. 10.4267/dechets-sciences-techniques.2505 . hal-03177925

HAL Id: hal-03177925

<https://hal.science/hal-03177925v1>

Submitted on 23 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

ETUDE DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES GELS DE POLYACRYLAMIDES

Aoun Jawad, Bouaoun Dunia

Université libanaise, Faculté des sciences, Département de chimie, Fanar, Liban

Les gels de polyacrylamides (PAA) constituent un moyen moderne et original pour réduire la consommation d'eau et améliorer les procédés de dépollution.

Cet article examine les propriétés physico-chimiques et les performances des PAA telles que : l'hydrophilie, la rétention des solutés, les échanges ioniques avec le milieu environnant et la stabilité mécanique des gels.

Le comportement physico-chimique des hydro-rétenteurs est largement affecté par les conditions imposées (température, pH, force ionique) par le milieu extérieur.

Les hydro-rétenteurs ont montré leur efficacité pour concentrer les sels dissous et stabiliser les effets osmotiques du milieu. Les fluctuations du milieu sont régulées par un mécanisme réversible et rapide de rétention et de relargage des espèces chargées entre le gel et le milieu environnant. Ainsi, les PAA se comportent comme une pseudo-membrane dialysante. Les phénomènes d'échange et d'équilibre engendrés par les modifications du milieu extérieur doivent pouvoir s'appliquer en accord avec la loi d'équilibre de Donnan.

Polyacrylamide gels (PAA) forms a new and original way for water consumption as well as improvement their depollution processes. In order to an evaluation of their performances, the physico-chemical properties were examined in this study.

This article studies carefully the evaluation of the hydrophilic, the solute uptake and the ionic exchange properties of the PAA.

The physico-chemical behaviour of water-storing PAA is largely affected by external conditions (pH, temperature, ionic strength).

PAA has showed their efficiency to concentrate dissolved salts and to stabilize osmotic effects between gel and solution. Fluctuations of the surrounding are adjusted by a quick reversible mechanism of uptaking and releasing of charged species between the gel and the surroundings. The exchange and the equilibrium phenomena must be available and occurs for PAA gels the dialysis pseudo-membrane behaviour, in agreement with Donnan equilibrium effect.

INTRODUCTION

Le développement de nouveaux produits est devenu une nécessité afin d'apporter les moyens adéquats d'une part, pour la mise en œuvre et l'optimisation des nouveaux procédés de dépollution biologique et physico-chimique, et d'autre part, pour réduire la consommation et l'amélioration des moyens d'utilisation de l'eau.

Les polymères synthétiques, en particulier les polyacrylamides réticulés insolubles^[1,9], ont permis d'atteindre des performances remarquables généralement très supérieures à celles des polymères naturels.

Ainsi, les hydro-rétenteurs polyacrylamides présentent une propriété d'expansion particulière qui au contact d'un solvant change de dimensions. Cette propriété d'élasticité apparaît comme une caractéristique d'un gonflement limité des colloïdes à structure tridimensionnelle. Plusieurs types d'hydro-rétenteurs minéraux ont été étudiés tels que les zéolithes^[10], les vermiculites^[3], les bentonites^[4], et la laine de verre^[8]. D'autres support organiques comme les alginates, les polyamides acryliques et les carboxyméthylcellulose^[6] ont fait l'objet d'applications dans de nombreux domaines techniques et industriels.

CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES GELS DE POLYACRYLAMIDES ÉTUDIÉS

Les hydrorétenteurs étudiés sont insolubles. Ils sont obtenus à partir d'un monomère de base : l'acrylamide. La polymérisation est effectuée avec un agent de réticulation, le N, N' méthylène bis-acrylamide et suivant un rapport bien déterminé entre l'acrylamide et l'agent de réticulation. La classification des hydrorétenteurs^[1,9] est établie suivant l'ionocité du copolymère :

- Pour le PAA anionique, l'acrylamide est copolymérisé avec l'acrylate de sodium. Ce sont des produits porteurs des groupements ionisables.
- Pour le PAA cationique, l'acrylamide est copolymérisé avec le méthacrylate diméthylamino-étyle (MADAM), ou avec l'acrylate de diméthylamino - étyle (ADAM).

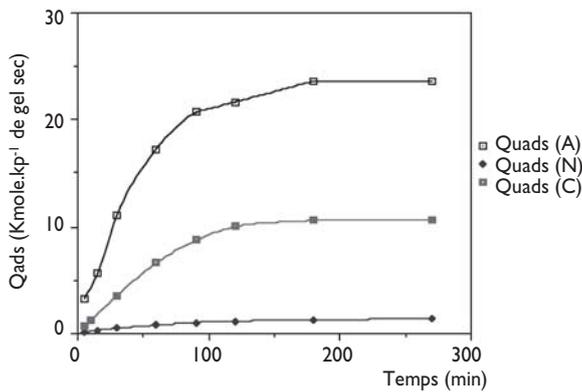


Figure 2 : Isothermes d'adsorption de l'eau pure des différents gels. A (PAA anionique), C (PAA cationique) et N (PAA neutre)

Ainsi, à l'équilibre la vitesse globale d'échange est nulle ce qui correspond à un équilibre dynamique stable. Nous pouvons exprimer l'équation des courbes sous forme logarithmique (fig. 3) permettant ainsi la détermination des constantes de vitesse de réactions d'adsorption pour les différents gels :

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_{ads}t \quad (3)$$

Les courbes obtenues permettent de caractériser le comportement différent des gels étudiés, d'établir une approche cinétique de l'adsorption de l'eau et d'évaluer le caractère hydrophile des PAA :

- Le gel (A) anionique est faiblement ionique, conséquence de la présence des groupements carboxylates partiellement dissociés ; ceci entraîne un taux d'adsorption élevé et une faible vitesse d'expansion, mais plus rapide que les autres gels utilisés. La constante de vitesse k est égale à $15 \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$.

- Le gel (C) cationique présente une cinétique d'adsorption plus faible par rapport à celle du gel anionique. La constante de vitesse k est égale à $4 \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$.

- Le gel (N) neutre est caractérisé par une cinétique d'adsorption sensiblement plus faible que les autres gels. Cette propriété est attribuée à la densité du réseau et par conséquent une vitesse d'adsorption lente par rapport à ce que nous avons trouvé précédemment. La constante de vitesse est égale à $0,46 \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$.

Il est à noter que pour l'ensemble des résultats obtenus, l'évolution de la rétention d'eau est variable pour chacun des gels utilisés. Nous constatons après 120 minutes de mise en rétention que le taux d'adsorption est de 92 %, 87 % et 66 % respectivement pour le gel anionique, cationique et neutre. Pour ce dernier l'expansion est remarquablement affectée par la densité du réseau et l'absence de groupements ionisables.

En effet, le système gel - eau formé est caractérisé par des associations de liaisons d'hydrogène qui contribuent à la fixation des molécules du liquide par le gel. Il s'agit d'un phénomène d'adsorption physique^[7], le gel étant l'adsorbant. Ainsi l'hydratation s'étend à la totalité de la

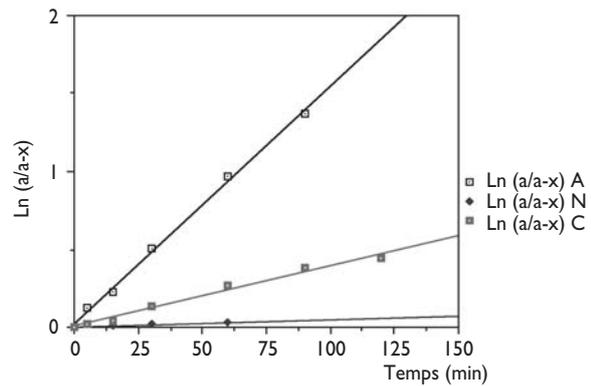


Figure 3 : Détermination des constantes de vitesse d'adsorption pour les gels. A (PAA anionique), C (PAA cationique), N (PAA neutre)

surface externe et interne du support, engendrée par des cavités qui confèrent au gel une surface importante d'échange et de fixation.

Cette différence du comportement des gels peut s'expliquer par la nature et la concentration de la matière constituante du réseau macromoléculaire. Ceci est en accord avec l'hypothèse sur la densité de la matière active constituante du gel qui entraîne une forte réticulation du matériau.

Étude de la variation de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre physico-chimique présentant une grande importance notamment dans les domaines de séparation de phases et d'adsorption^[7]. Elle est donnée par la relation suivante :

$$S = m \cdot (N / M) \Omega \quad (4)$$

avec :

m = augmentation de la masse à l'instant t

N = nombre d'Avogadro, égal à $6,02 \cdot 10^{23}$

M = masse moléculaire

Ω = encombrement moléculaire superficielle ($\Omega_{eau} = 10,6 \text{ \AA}^2$)

Ainsi, la surface spécifique peut être exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot 10^6$ de produit sec.

Rappelons que cette équation permet de suivre à tout moment l'évolution de l'infiltration des molécules du solvant dans le support. Nous avons choisi ce paramètre pour évaluer la surface spécifique accessible de l'adsorbant (gel). La détermination de la surface spécifique, nous a permis de tracer les variations de la surface disponible en fonction du taux d'adsorption (fig 4) de chacun des trois gels examinés.

Les courbes illustrent l'évolution de la surface spécifique qui est variable au cours du temps et dépend largement de la quantité d'eau adsorbée par le gel. Ceci explique les variations observées de la surface spécifique des gels anionique et cationique. Celles du gel neutre sont faibles.

En effet, la surface spécifique globale calculée après 120 minutes de mise en rétention, les valeurs obtenues

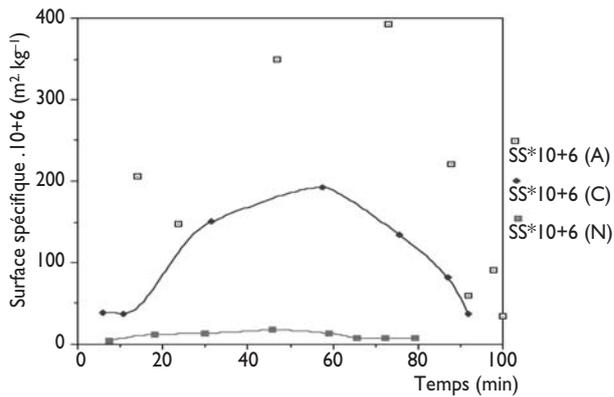


Figure 4 : Relation entre la surface spécifique et le taux d'adsorption. A (PAA anionique), C (PAA cationique) et N (PAA neutre)

sont particulièrement élevées, de l'ordre de $3746.10^6 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ pour le gel anionique. Elles sont plus faibles pour le gel cationique, de l'ordre de $638.10^6 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$, et de $70.10^6 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ pour le gel neutre. Ces valeurs confèrent aux gels de PAA une grande surface de contact avec le milieu extérieur.

Cependant, l'irrégularité de la surface dotée par des cavités de dimensions variables explique que le caractère hydrophile des hydro-rétenteurs se manifeste comme un phénomène d'adsorption physique proprement dit. Ainsi les molécules d'eau s'infiltrèrent progressivement dans l'ensemble des cavités et se superposent en « îlot » par des liaisons hydrogène jusqu'à l'état d'équilibre. A ce phénomène d'adsorption vient s'ajouter le phénomène d'osmose qui est responsable de l'expansion et de l'équilibre entre le gel et le milieu extérieur du gel. L'hydratation s'accompagne d'un réarrangement structural afin de faciliter la disposition des molécules d'eau.

Domaine d'influence du pH du milieu

Le gel proposé est anionique, et se présente comme une matière gélatineuse et élastique. Il peut manifester une instabilité chimique et physique. Cette instabilité est caractérisée par une modification de son état d'hydratation, de son volume et de sa capacité de rétention. Les PAA cationique et neutre ont manifesté des phénomènes de solubilisation en milieu acide ; seul le gel anionique est resté physiquement stable.

La variation du volume relatif du gel en fonction du pH, est une propriété commune à tous les gels hydrophiles solubles et insolubles^[8]. Ainsi, la présence des ions dans le milieu se manifeste de deux façons : sur l'état d'équilibre du volume du gel et sur sa capacité de rétention. La figure 5 présente l'évolution du volume relatif du gel en fonction du pH.

Formulation théorique de l'influence du pH

Le PAA anionique est un gel ionique présentant des ions mobiles diffusant dans le milieu. Une ionisation partielle

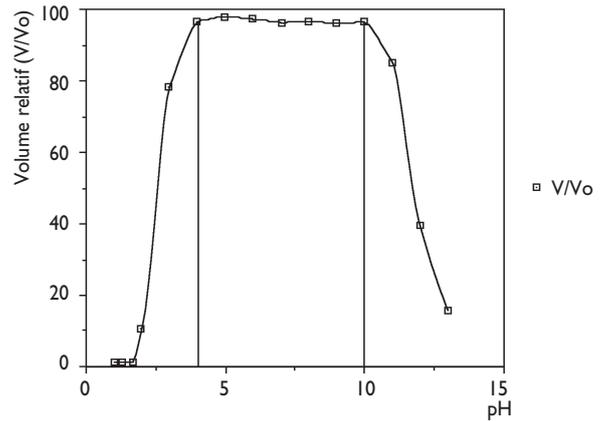
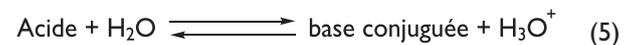


Figure 5 : Variation du volume relatif en fonction du pH (cas du PAA anionique).

est inéluctable, elle est liée à l'existence des groupes fixes partiellement ionisables.

Nous considérons pour tout gel ionique, faiblement ionisable, la relation suivante :



La constante d'acidité est donnée par la relation :

$$k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}][\text{base}]}{[\text{Acide}]} \quad (6)$$

La relation (6) devient :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{Acide}]} \quad (7)$$

Dans le cas d'un gel ionique, la relation (7) s'écrit :

$$\text{pH}_g = \text{p}K'_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{Acide}]} \quad (8)$$

avec

$\text{pH}_g = \text{pH}$ du gel anionique ou cationique

$\text{p}K'_a =$ constante apparente des groupements fixes ionisables

En considérant que le degré de dissociation ou d'ionisation est $(1-\beta)$ sous la forme basique et (β) est sous la forme acide. Dans ces conditions l'expression (7) devient :

$$\text{pH}_g = \text{p}K'_a + \log \frac{[1-\beta]}{[\beta]} \quad (9)$$

Les résultats obtenus montrent l'existence de trois zones distinctes selon l'intervalle du pH du milieu.

• $4 < \text{pH} < 10$

Dans ce domaine le volume du gel reste stable et en équilibre avec le milieu.

Nous obtenons : $\beta = 1-\beta$ et $\text{pH}_g = \text{p}K'_a$.

Cette zone correspond au plateau où le volume du gel n'est pas affecté par la variation du pH. Cet état est neutre dans le sens où il existe un équilibre d'échange entre les milieux. Cette caractéristique permet l'utilisation du gel dans ce domaine du pH et seule la

composition saline du milieu pourra modifier la capacité de rétention du gel.

- $1 < \text{pH} < 4$

Dans ce milieu acide, nous observons une concentration élevée en H^+ dans le gel. Ainsi la dissociation des groupements chargés est importante et liée au volume du gel obtenu à chaque valeur de pH du milieu.

Nous aurons l'inégalité suivante :

Forme acide > Forme basique

Il s'agit de la zone acide, les interactions acide-gel sont importantes ce qui entraîne un déplacement de l'équilibre vers une hydrolyse préférentielle des groupements carboxyliques salifiés. Cette hydrolyse provoque une accentuation des interactions à l'intérieur du gel et formation des liaisons hydrogène fortes. Cet état provoque une diminution du volume, suivie d'une rétention des ions H^+ .

- $10 < \text{pH} < 13$

Le pH est basique, ce qui correspond à une faible dissociation des groupements fixes et nous aurons la relation suivante :

$$\text{pH}_g = \text{pK}_a - \log(1-\beta)$$

Dans ce domaine de pH basique, contrairement à la première zone, le groupement amide très polaire est mis en jeu et détermine le comportement du gel. Dans ce cas, le gel peut compenser les fluctuations brutales du pH, en adsorbant les ions OH^- présents dans le milieu. Ce phénomène explique la diminution du volume du gel observée dans ce domaine.

Cependant, nous avons constaté qu'un long séjour supérieur à 24 heures et dans un milieu basique à $\text{pH} \approx 12$ entraîne une solubilisation partielle du gel. Ceci est accompagné d'un dégagement d'ammoniac lié particulièrement à l'hydrolyse des liaisons amidiques.

Dans ces conditions, le gel s'est comporté favorablement aux variations du pH. Sa stabilité dimensionnelle s'est maintenue dans une large zone de pH de 4 à 10 unités. Cette stabilité est liée au caractère hydrophile et à la nature du polymère formant le gel.

Cette propriété est mécaniquement très importante car elle permet l'utilisation du gel dans les procédés de dépollution en phase liquide. Elle montre l'efficacité du gel à pallier les modifications brutales et accidentelles de l'acidité du milieu.

L'effet d'hystérésis et pouvoir stabilisateur des effets osmotiques

L'effet d'hystérésis est attribué au rôle que peut jouer le gel hydraté dans la rétention des ions afin de pallier aux modifications accidentelles de la composition d'un milieu donné. Dans ces conditions, un état d'équilibre dynamiquement stable dépend de la variation de la salinité du milieu.

Rappelons que le gel est fortement hydrophile, il constitue une importante réserve d'eau qui dépasse 99 % de

son volume à l'équilibre. En effet, nous savons que le gel « actif » échange avec une solution d'eau pure les ions initialement piégés.

Les résultats expriment l'influence de la variation de la pression osmotique sur l'hydratation du gel. Ceci permet de mettre en évidence le comportement membranaire des polyacrylamides. En effet, les mesures de la conductivité électrique montrent bien que les échanges ont lieu et s'effectuent rapidement dans un intervalle de temps relativement court.

La figure 6 ci-dessous présente l'évolution de la vitesse de rétention des ions K^+ et Cl^- par le gel caractérisée par la diminution de la conductivité du milieu qui montre le passage des ions dans le gel. Près de 90 % des ions sont échangés au bout de 10 minutes.

Le comportement du gel est différent, en présence de NaCl (fig. 7, ci-dessous) il présente une cinétique de rétention des ions Na^+ et Cl^- plus lente. Une diminution de 87 % de la quantité des ions retenue est observée et ceci au bout de 10 minutes.

Dans ce cas, la cinétique de rétention des ions est lente, c'est une conséquence directe de la présence d'une quantité d'ions Na^+ non négligeable qui limite l'évolution de la vitesse de la réaction d'échange. Cette observation

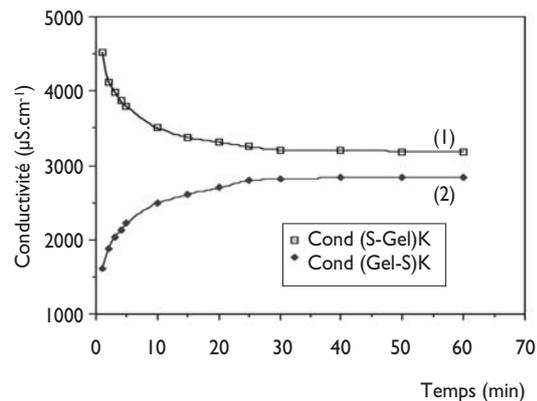


Figure 6 : Cinétique de rétention (1) Gel - Solution (KCl à 0,05M) Cinétique de relargage (2) Gel - Eau

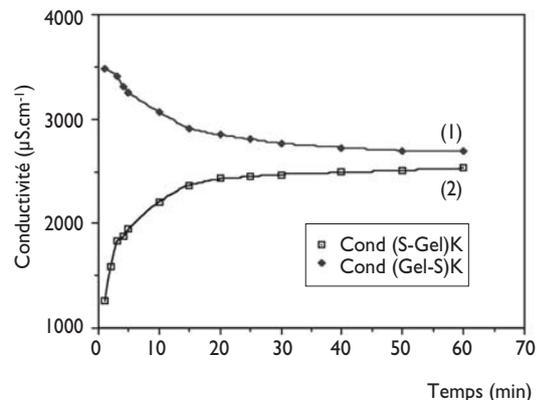


Figure 7 : Cinétique de rétention (1) Gel - Solution (NaCl à 0,05M) Cinétique de relargage (2) Gel - Eau

est à rapprocher des propriétés d'équilibre et de diffusion qui pourraient interférer avec la vitesse d'échange entre le gel et la solution environnante.

D'autres manipulations ont été effectuées en présence de Mg^{2+} et de Ca^{2+} (fig. 8 et 9).

Les courbes obtenues présentent une vitesse pratiquement identique puisque l'équilibre est observé au bout de 10 minutes : c'est la valeur qui correspond à un avancement de 91 % des ions échangés respectivement pour Ca^{2+} et Mg^{2+} . Nous constatons que la vitesse de migration des ions est semblable à celle du Ca^{2+} et près de

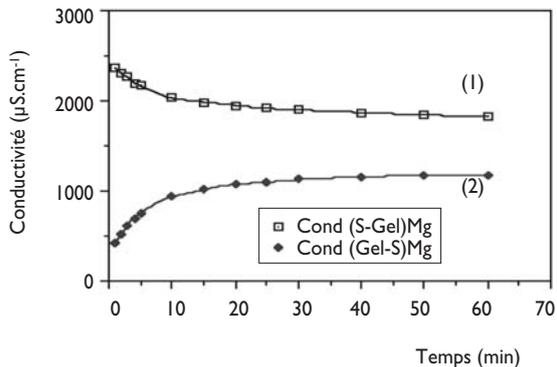


Figure 8 : Cinétique de rétention (1) Solution-Gel ($MgSO_4$ à 0,05M) Cinétique de relargage (2) Gel - Solution

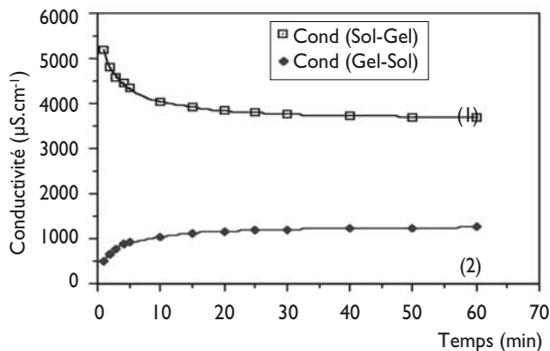


Figure 9 : Cinétique de rétention (1) Solution- Gel ($CaSO_4$ à 0,05M) Cinétique de relargage (2) Gel - Solution

Tableau I : Evaluation de l'effet hystérésis et de désorption de l'eau (la concentration initiale de chacune des solutions est égale à 0,05 M)

Elément	C_{diff} (mole.l ⁻¹)	C_s (mole.l ⁻¹)	C_{less} (mole.l ⁻¹)	ΔV_g cm ³	% Désorption
Na ⁺	0,0215	0,0508	0,0250	285	59
K ⁺	0,0230	0,0434	0,0230	395	79
Mg ⁺⁺	0,0194	0,0270	0,0047	308	67
Ca ⁺⁺	0,0204	0,0148	0,0057	407	89

C_{diff} Concentration diffusée dans le gel
 C_s Concentration dans la solution d'équilibre.
 C_{less} Concentration des ions après élution (Lessivage).
 ΔV_g Variation du volume du gel

90 % des ions sont échangés au bout de 10 minutes.

Ceci montre que la vitesse globale d'établissement de l'équilibre des échanges dans le milieu est pratiquement inchangée et que le gel à l'état hydraté a contribué à une stabilisation du milieu par un mécanisme réversible de rétention. Ce comportement met en évidence l'effet hystérésis des polyacrylamides.

Bilan quantitatif des phénomènes d'échanges

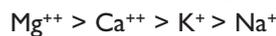
Nous avons complété l'étude de l'évolution de la vitesse de rétention et de libération des ions en établissant un bilan des concentrations. Ce bilan analytique nous permet, d'une part de quantifier chacun des phénomènes étudiés, et d'autre part, de mettre en évidence le comportement physico-chimique du gel et d'en discuter les résultats.

L'ensemble de nos résultats sont représentés dans le tableau I. Les valeurs obtenues mettent en évidence trois comportements différents du gel :

1° - À l'état sec, le gel, en s'hydratant retient une quantité importante des ions. La rétention des cations et des anions est simultanée. Cette rétention est fonction de la nature et de la charge de l'ion. Nous remarquons que plus la charge est élevée plus la rétention est importante et plus le volume du gel se réduit.

2° - L'élution modifie les caractéristiques du gel en libérant les ions retenus afin de permettre un équilibre du système. L'effet de relargage traduit l'influence de la pression osmotique sur la vitesse des échanges ioniques. Ce phénomène de relargage peut être limité par l'affinité du gel aux certains ions.

3° - La désorption de l'eau sous l'effet osmotique donne lieu à un équilibre relativement rapide accompagné d'une rétention d'une certaine quantité d'ions de la solution. Ces échanges influent tout particulièrement sur la vitesse d'équilibre. Nous constatons que la rétention s'effectue dans l'ordre suivant :



Les ions polyvalents tels que les Mg^{++} et Ca^{++} réduisent considérablement le volume du gel et par conséquent ils sont mieux retenus. Par contre les ions Na^+ et K^+ modifient beaucoup moins l'état d'hydratation du gel et sont facilement éliminables.

La diminution du volume du gel observé est le résultat de l'influence de l'effet osmotique, avec passage de l'eau du gel vers le milieu externe et la diffusion dans le sens inverse du soluté dans le gel. Nous estimons que cette rétention des ions est liée en majorité à l'affinité du gel pour un ion donné et aux gradients de concentrations entre les deux milieux. Ceci entraîne un renforcement des interactions entre le soluté et les groupements fonctionnels du gel.

Ainsi, la réversibilité du comportement d'adsorption et de désorption de l'eau des PAA, dépend de la composition du milieu. La modification de l'état du gel, en particulier son volume, serait due essentiellement à la

nature de la substance formant le gel qui assure l'élasticité du réseau.

Nous considérons que l'effet d'hystérésis est lié à l'eau de constitution qui est faiblement liée par une adsorption physique aux groupements fonctionnels formant le polymère. Ainsi, les effets osmotiques caractérisés par le transport de l'eau orientent le passage d'une partie de cette eau dans le milieu jusqu'à l'équilibre. Cela signifie que les liaisons de l'eau mettant en jeu l'hydratation du matériau sont fragiles et facilement éliminables.

Nos résultats permettent d'affirmer que les PAA se comportent comme un milieu stabilisateur des effets osmotiques. Cela signifie que le gel, en tant qu'une substance chimiquement active, contribue à compenser les fluctuations du milieu par un mécanisme réversible de rétention et de relargage. Ce mécanisme permet le maintien d'un état d'équilibre permanent entre le gel et le milieu environnant.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats illustre les performances et les qualités des gels polyacrylamides d'élimination des sels dissous. Cependant, la méthodologie suivie nous a permis de mettre en évidence la sensibilité du gel aux variations du milieu extérieur.

L'étude des propriétés hydrophiles des PAA par une approche cinétique de la rétention d'eau et de la variation de la surface spécifique pour les différents gels permet de confirmer les points suivants :

- La quantité d'eau retenue confère aux PAA une surface de contact importante en phase liquide.
- Le caractère hydrophile et la nature du polymère du gel ont compensé les modifications physiques issues des variations du pH ; les PAA peuvent être utilisés dans un large domaine de pH.
- L'examen des propriétés de partage et de séparation des sels dissous a montré la sensibilité des gels aux variations de la concentration du milieu extérieur qui est préjudiciable à la capacité de rétention des PAA. Cette dernière dépend de la force ionique du milieu et par suite de la fluctuation du volume du gel. Les PAA ont manifesté une stabilité dimensionnelle dans une large plage de pH comprise entre 4 et 10 et seules les variations des concentrations du milieu peuvent modifier l'état d'équilibre des gels et par suite la capacité de séparation des éléments salins.
- L'étude des phénomènes d'échanges entre le gel et le milieu environnant a permis de mettre en évidence, en premier lieu le comportement membranaire et ensuite l'effet d'hystérésis des PAA qui contribue malgré les modifications de la composition du milieu, à une stabilisation des fluctuations brusques du milieu liquide. L'effet d'hystérésis des PAA est caractérisé par un mécanisme d'échange ionique réversible entre le gel et le milieu

environnant. Ce mécanisme est conforme à l'équilibre d'électroneutralité de Donnan.

L'intérêt essentiel qui ressort de cette étude est l'évaluation des propriétés de partage et de rétention des PAA afin de les appliquer dans divers traitements des eaux résiduaires urbaines ou industrielles.

Jawad Aoun, Dunia Bouaoun

Université libanaise, Faculté des Sciences, Département de chimie - B.P. 90656 - Fanar Liban

Liste bibliographique

- [1] Calvet E., *Microcalorimétrie* - Technique de l'ingénieur, P- 850, 1990
- [2] Degremont, *Mémento technique de l'eau* - Technique et documentation, Paris, 1978
- [3] Grace W.R., *Vermiculite – Zonolite*, Fiche technique de fabrication, 2 pages, 1991
- [4] Grace W.R., *Les bentonites* - Document technique, 4 pages, 1984
- [5] Grace W.R., *Les carboxyméthylcelluloses* - Document technique, 5 pages, 1978
- [6] Mears P., *Membrane separation processes* - Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam, 1976
- [7] Meyer K.H., Sievers J.F., *Charged gel membrane*, (ed), *Membrane separation processes*, pp.14-17 - Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam, 1976
- [8] Papin R., *Adsorption* - Technique de l'ingénieur . J - 2730, 1990
- [9] Saitec CO., *La laine de roche* - Fiche technique, 1 page, 1991
- [10] Regis R., *Application des zéolithes naturelles au traitement des eaux* - L'eau, l'industrie, les nuisances, n° 129, pp. 43-46, Juin 1989
- [11] Rouquerel F., *Texture des solides poreux ou divisés* - Technique de l'ingénieur, P - 364, 1989