

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie des Procédés

PREPARATION ET CARACTERISATION DE SUPPORTS

ADSORBANTS INNOVANTS ORGANOPHILES A BASE

D'ARGILES PONTEES ET D'ALGINATE DE SODIUM.

APPLICATION A L'ADSORPTION DU

PENTACHLOROPHENOL

Par

Sabiha HAMIDOUCHE

Devant le jury composé de :

S. MOULAY	Professeur U.S.D.B Blida	Président
O. MOHAMMEDI	Professeur U S.D.B Blida	Examineur
B. HAMDI	Professeur, U.S.T.H.B, Alger	Examineur
N. BOUCHENAFI	Maître de Conférence U S.D.B Blida	Examineur
O. BOURAS	Maître de Conférence U S.D.B Blida	Rapporteur

Blida, Janvier 2008

ملخص

الهدف الأساسي من هذا العمل هو تحضير ممزات على شكل كبسولات هلامية على أساس خلائط من المونتموريلونيت المعمدة و الجينات الصوديوم.

* الأنواع المختلفة من الكبسولات ميزت بعدة طرق مثل طريقة التحليل IRTF قياس نسبة الانتفاخ، الكثافات (الحقيقية و الظاهرية)، المسامية و الحجم المسامي الكلي.

*مختلف الكبسولات المحضرة استعملت في امتزاز مركب عضوي (بنتاكلوروفينول)

*حركيات امتزاز بنتاكلوروفينول المجراة على مختلف الكبسولات الهلامية بينت بان مدة تماس من 5 الى 7 ساعات هي كافية لتحقيق التوازن.

*ازوتارم الامتزاز لازرق الميتيلان المجراة عند $pH=3,5,7,9,11$ على مختلف أنواع الكريات الهلامية بينت بصفة عامة بان الامتزاز مفضل عند pH حامضي، و غير مفضل عند pH أساسي.

*تمودجه ازوتارم الامتزاز Sips, Freundlich, Langmuir بينت بصفة عامة انطباعات جيدة مع النتائج التطبيقية.

كلمات المفاتيح كبسولات، الجينات الصوديوم، المونتموريلونيت المعمدة ، الامتزاز ، بنتاكلوروفينول

Abstract

The main objective of this work is to prepare new sorbents in forms of gellified capsules with formed mixture of pillared montmorillonite and sodium alginate.

The different kinds of gellified capsules were characterized by many ways such as FTIR spectroscopy, measurements of swelling rate, real and apparent densities, porosity and total pore volume.

These gellified capsules prepared were used in sorption of pentachlorophenol.

The kinetics of pentachlorophenol investigated on the gellified capsules showed that the equilibrium time was 5-7 hours

The sorption isotherms of pentachlorophenol were studied at $pH=3, 5, 7, 9$ and 11 from different kinds of capsules showed that the adsorption was very high at acidic pH and not favorable at basic pH .

The modelization of sorption isotherms by the use of Langmuir, Freundlich and Sips models confirmed the experimental results.

Keywords: capsules, sodium alginate, pillared montmorillonites, sorption, Pentachlorophenol

Résumé

Le but principal de ce travail consistait à préparer de nouveaux supports adsorbants sous forme de capsules gélifiées à base de mélanges d'argiles pontées et d'alginate de sodium.

La caractérisation de ces capsules préparées a été réalisée par différentes méthodes telles que: la spectroscopie IRTF, la mesure de taux de gonflement, les densités (réelle et apparente), la porosité et le volume poreux total.

Les différentes capsules préparées ont été utilisées dans l'adsorption du PCP .Les cinétiques d'adsorption du PCP effectuées sur les différentes capsules gélifiées ont permis de montrer qu'un temps de contact de 5 à 7 heures est suffisant pour atteindre un pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat.

Les isothermes d'adsorption du PCP réalisés à $pH=3, 5, 7, 9$ et 11 sur ces différents types de sphères gélifiées ont montré globalement que l'adsorption est favorisée aux pH acides et défavorisée aux pH basiques.

La modélisation des différentes isothermes d'adsorptions obtenus selon (Sips, Langmuir et Freundlich) a montré globalement que ces modèles présentent de bonnes corrélations avec les résultats expérimentaux.

Mots-clés : capsules, alginate de sodium, montmorillonites pontées, adsorption, pentachlorophenol.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire 126 au niveau de Département de chimie industrielle de l' U.S.D.B sous la direction de Monsieur O. Bouras

Au terme de ce modeste travail, je tiens à remercier Dieu pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie mes très chers parents, la lumière de ma vie, pour leur tendresse, leur encouragement et leurs sacrifices, pour l'espoir qu'ils ont semé en moi, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie mon promoteur Monsieur O.Bouras Maître de Conférences à l'U.S.D.B pour m'avoir encadré et guidé le long de ce projet, pour ses précieux conseils qui m'ont été d'une grande utilité, pour son dévouement, sa patience, sa générosité et la confiance qu'il a placée en moi. Je respecte énormément sa disponibilité et ses remarques pertinentes.

Je remercie M^r M. Lezehari, Chargé de Cours à l'U.S.D.B, pour son aide.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur Moulay Saad pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée ;

M^r B. Hamdi, Professeur à l'U.S.T.H.B

M^{me} O. Mohammedi, Professeur à l'U.S.D.B,

M^{me} N. Bouchenafa, Maître de conférence à l'U.S.D.B,

Je remercie aussi les enseignants qui ont participé à ma formation tout au long de mon parcours universitaire, qu'ils trouvent ici le fruit de leurs efforts et ma sincère gratitude dans ce modeste travail de recherche.

Je remercie tous les techniciens et toute l'équipe administrative du Département de Chimie Industrielle. Je remercie aussi mes sœurs et frères pour leur soutien moral ainsi que mes collègues de la promotion

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Structure des phyllosilicates	14
Figure 1.2: Méthodes de préparation des argiles pontées.	23
Figure 1 .3 : Caractéristiques structurales des alginates	31
Figure 1 .4 : Complexe guluronique et zone de jonction en «EGG-BOX» d'après. M DEGRANGE	34
Figure 1 .5 : Représentation schématiques du pontage des molécules d'alginate de sodium formant un alginate de calcium	37
Figure 2.1 : Structure du 2,4-dichlorophénol	40
Figure 2.2 : Structure du pentachlorophénol	42
Figure 3.1 : Classification des isothermes d'après GILES	48
Figure 4 .1 : Organigramme montrant la procédure d'encapsulation des différentes matrices argileuses préparées	56
Figure 5.1 : Photos montrant les capsules des différents échantillons préparés	64
Figure 5 .2 : Spectres IRTF des différentes capsules étudiées	66
Figure 5 .3 : Spectres IR des capsules COIA étudiées	67
Figure 5 .4 : Spectres IR des capsules étudiées	68
Figure 5.5 : Evolution de la concentration du PCP sur les capsules à base d'argiles pontées à l'aluminium en fonction du temps à pH=5	69
Figure 5.6 : Evolution de la concentration du PCP sur les capsules à base d'argiles pontées au fer en fonction de temps à pH=5	70
Figure 5.7 : Evolution de la concentration du PCP sur les capsules gélifiées de différentes tailles à base d'alginate seul en fonction du temps à pH=5	71
Figure 5.8 : Influence du rapport $r=AP/AS$ sur la cinétique d'adsorption du PCP sur les capsules à base d'argiles pontées à l'aluminium en fonction du temps à pH=5	73
Figure 5.9 : Influence du rapport $r=AP/AS$ sur la cinétique d'adsorption du PCP sur les capsules à base d'argiles pontées au fer en fonction du temps à pH=5	74
Figure 5.10 : Evolution de la concentration du PCP sur différents types des capsules en fonction de temps	76

Figure 5.11 : Isothermes d'adsorption du PCP sur capsules gélifiées à base d'argile pontée à l'aluminium à différents pH	78
Figure 5.12: Isothermes d'adsorption du PCP sur capsules gélifiées à base d'argile pontée au fer à différents pH	79
Figure 5.13 : Isothermes d'adsorption du PCP sur capsules gélifiées à base d'alginate seul à différents pH	80
Figure 5.14 : Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type CIM selon Sips, Langmuir et Freundlich.	83
Figure 5.15 : Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type 84 selon Sips, Langmuir et Freundlich	84
Tableau 1.1 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des Minéraux argileux et de leur espèce	12
Tableau 3 .2: Classification des micropores suivants leur ouverture	50
Tableau 4.1 : Caractéristiques du pentachlorophenol. utilisé	61
Tableau 5.1 : Caractéristiques des capsules gélifiées	65
Tableau 5.2 : Modèles de Langmuir; Freundlich; Sips (ou Langmuir-Freundlich combiné) et leurs formes linéaires	86
Tableau 5.3 : les paramètres des modèles de Sips, Langmuir et Freundlich	89

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS.....	2
TABLE DES MATIERES	3
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	5
INTRODUCTION.....	7
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	10
1.1 Les argiles.....	10
1.2. Etude microstructurale.....	10
1.3. Classification des argiles.....	11
1.4. Gisements de bentonite en Algérie.....	12
1.5. Structure de la montmorillonite.....	13
1.6. Les argiles intercalés.....	14
1.7. L'encapsulation.....	29
2. PENTACHLOROPHENOL.....	40
2.1. Introduction	40
2.2. les Chlorophénols.....	40
2.3. Pentachlorophenol.....	41
3. ADSORPTION.....	47
3.1. Généralités.....	47
3.2. Types d'adsorption.....	47
3.3. Classification des isothermes.....	48
3.4. Modèles d'adsorption.....	50
3.5. Cinétique d'adsorption.....	50
3.6. Mécanisme d'adsorption	50
4. Matériel et Méthodes.....	52
4.1. Matériel et méthodes expérimentales	52
4.2. Produits et appareillages.....	52
4.3. Préparation des adsorbants	52
4.4. Caractérisation des capsules.....	56
4.5. Préparation de l' adsorbat.....	59
4.6. Application à l'adsorption.....	61

5. Résultats et discussion.....	64
5.1. Caractérisation des capsules gélifiées	64
5.2. Cinétique d'adsorption	69
5.3. Isothermes d'adsorption	81
Discussion générale	91
CONCLUSION	93
A. Liste des symboles et des abréviations.....	95
B. Appareils et produits.....	96
C. Courbe d'étalonnage du PCP.....	97
D. Résultats de cinétique d'adsorption du pentachlorophenol.....	98
F. Isothermes d'adsorption du pentachlorophenol	106
G. Modélisation des isothermes	110
REFERENCES.....	118

INTRODUCTION

La pollution des eaux par les micropolluants organiques, même sous forme de traces, constitue un problème majeur pour l'environnement à cause de leur toxicité et surtout de leur faible biodégradabilité .

Les eaux résiduaires peuvent être chargées par de nombreux polluants et constituent des milieux parfois très complexes. La charge en agents polluants dans une eau peut être évaluée à partir de certains paramètres, exprimés en milligrammes par litre (mg/l).

Les charges polluantes contenues dans les eaux usées ont des origines diverses. Aujourd'hui, on considère l'industrie comme étant la principale source polluante, les cinq principales catégories de pollueurs sont : l'industrie, l'agriculture, les ménages, les transports et l'urbanisation. Le rejet de ces eaux dans le milieu naturel est la principale pollution qui affecte les cours d'eau et plus généralement tout le milieu naturel.

De nos jours, on arrive à atténuer la pollution des eaux par diverses méthodes de traitement basées sur l'utilisation de divers matériaux adsorbants, notamment le charbon actif, les argiles, les chitosanes et les zéolites en particulier dans l'industrie des textiles.

Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la préoxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis plusieurs années, de nombreux scientifiques de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels. C'est ainsi qu'ont été utilisés des matériaux comme les cendres volcaniques, les zéolites naturelles ou

synthétiques et surtout les argiles dans certains domaines spécifiques comme la catalyse et le traitement des effluents.

Dans le domaine de traitement des eaux polluées, de nombreux procédés ont été utilisés, comme la biodégradation, l'oxydation, la floculation-coagulation.....etc.

Il est à signaler que les procédés classiques de traitement ont montré leurs limites; la coagulation–floculation–décantation ne permet pas aujourd'hui un abattement suffisant de ces composés. Dans le cadre de l'ozonation, l'ozone réagit parfois avec les micropolluants pour donner des formes plus en moins oxydées.

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles insérées par des tensions actifs, désignées par l'appellation « complexes organo-argileux **(COA)** », qui ont été utilisés dans le traitement de la matière organique. Malgré leurs grandes affinités envers les composés organiques utilisés, ils se sont avérés, néanmoins, thermiquement instables. Pour cette raison, de nombreux laboratoires se sont orientés vers la recherche d'autres matériaux naturels plus stables.

Le travail présenté dans ce mémoire, qui s'inscrit globalement dans la continuité des précédents travaux du même laboratoire, a pour objectif principal de préparer une nouvelle génération de supports adsorbants innovants sous forme de capsules sphériques gélifiées hydrophobes.

Les matériaux de base utilisés étant les différentes argiles à piliers d'oxy-hydroxymétalliques, préalablement préparées et désignées par l'appellation complexes inorgano-argileux CIA et complexes organo-inorgano-argileux COIA.

Le plan de ce mémoire s'articulera de la manière suivante :

Nous avons, en premier lieu (Chapitre I), présenté une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs aux argiles pontées et à l'encapsulation des différents supports solides.

Dans la deuxième partie (Chapitre II), sont présentés, le matériel et les méthodes. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des capsules gélifiées, de quantification du soluté utilisé: le pentachlorophénol (PCP) et les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude, sont détaillés.

La troisième grande partie (Chapitre III) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à la caractérisation et à l'application de ces nouveaux supports gélifiés hydrophobes.

Toutes les capsules sphériques gélifiées préparées ont été caractérisées par certaines méthodes spécifiques (la spectroscopie IRTF, la mesure des taux de gonflement et de la densité apparente).

L'application a été orientée vers l'adsorption, en réacteur discontinu, d'une molécule modèle le pentachlorophénol (PCP).

Dans cette partie, l'étude cinétique ainsi que, l'influence de certains paramètres spécifiques (le pH, le diamètre des sphères, le rapport argile pontée/alginat de sodium (AP/AS)) sur l'adsorption du PCP a été étudiée afin de comparer les efficacités de rétention de cet adsorbat vis-à-vis de ces nouveaux supports gélifiés hydrophobes préparés.

Afin d'exploiter encore plus nos résultats expérimentaux, nous avons proposé d'effectuer une modélisation mathématique. Pour cela, nous avons utilisé les modèles de Langmuir, Freundlich, et le modèle de Sips ou Langmuir-Freundlich combiné .

CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Les argiles

Les argiles sont des matériaux silicatés qui existent en abondance dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre [1]. Elles peuvent être classées en deux grandes catégories :

- *les argiles plastiques* : elles sont tendres et très déformables,
- *les argiles raides* : elles présentent un comportement plus fragile que ductile, au-delà de la limite d'élasticité, et ce, à cause de la présence des carbonates et du quartz.

A l'échelle microscopique, les argiles sont formées par un assemblage de particules, de taille inférieure à 2 μm et sont chargées négativement comme les smectites, l'illite et la kaolinite. La présence de tels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques de ces matériaux naturels. [2]

1.2. Etude microstructurale

Du point de vue structure, les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates et sont formés par un empilement de feuillets. Ce dernier étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) à base de silice et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium

Dans chacun des feuillets décrits précédemment, les cations peuvent être remplacés par d'autres de tailles voisines mais pas nécessairement de la même valence. On parle ainsi de substitution isomorphique car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées.

Ces substitutions entraînent alors un excès de charges négatives à la surface des feuillets. Cette électronégativité est une caractéristique intrinsèque des matériaux argileux. [3].

1.3. Classification des argiles

La nomenclature et la classification des argiles sont assez complexes. Nous pouvons tout d'abord les diviser en monophyllites, constituées par la succession d'un seul type de feuillet et en polyphyllites formées par l'empilement de feuillets de types différents. Ces derniers sont également appelées édifices interstratifiés [4]. Le Tableau 1.1 montre une classification simplifiée des principaux groupes de minéraux argileux.

Tableau 1.1 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces [4]

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T=couche de tétraèdre O=couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à deux couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidelite Nontronite	Minéraux à trois couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à quatre couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgate	Minéraux en lattes <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div>

1.4. Gisements de bentonite en Algérie

En Algérie, les réserves de bentonite comptent parmi les plus importantes dans le monde. C'est dans l'Oranie (Ouest algérien) que se situent les gisements les plus importants. On relève en particulier ceux de M'Zila à 25 km au N-E de Mostaganem et ceux de Hammam Bouhrara à 15 km au N-E de Maghnia.

Le gisement de M'zila représente l'un des sites les plus importants de la région de Mostaganem. Les réserves géologiques sont de l'ordre de 1238512 tonnes dont 843092 tonnes sont exploitables. La production annuelle est de 16500 tonnes. La région compte un deuxième gisement, celui de Djebel Meni. [5]

Les gisements de Hammam Bouhrara se situent à 15 km au N-W de Maghnia. Les roches composées essentiellement de rhyolites, d'obsidiennes, de tufs conglomératiques et d'algnimbite ont subi localement une altération hydrothermale qui les a transformé partiellement ou totalement en bentonite. Les principales carrières sont celles de Roussel, Dar Embarek et R.M du Nord. Les réserves sont estimées à un million de tonnes.

1.5. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, formé par des feuillets constitués par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique T-O-T comme le montre la Figure1.1.

Les couches octaédriques et tétraédriques sont constituées par des cations associés, normalement à des anions d'oxygène, hydroxyle et/ou fluor. Les charges positives constituées par des ions logés dans les cavités ainsi formées assurent la stabilité de la structure. Les deux principaux cations constituant cette structure sont Si^{4+} et Al^{3+} .

De nombreuses substitutions « isomorphes » peuvent avoir lieu. Seul un rayon ionique non adéquat peut empêcher cette substitution. Ainsi un cation Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} et Al^{3+} par Mg^{2+} et Li^+ . Cette substitution engendre un déficit de charge qui est compensée par des cations hydratés interfoliaires. [6]

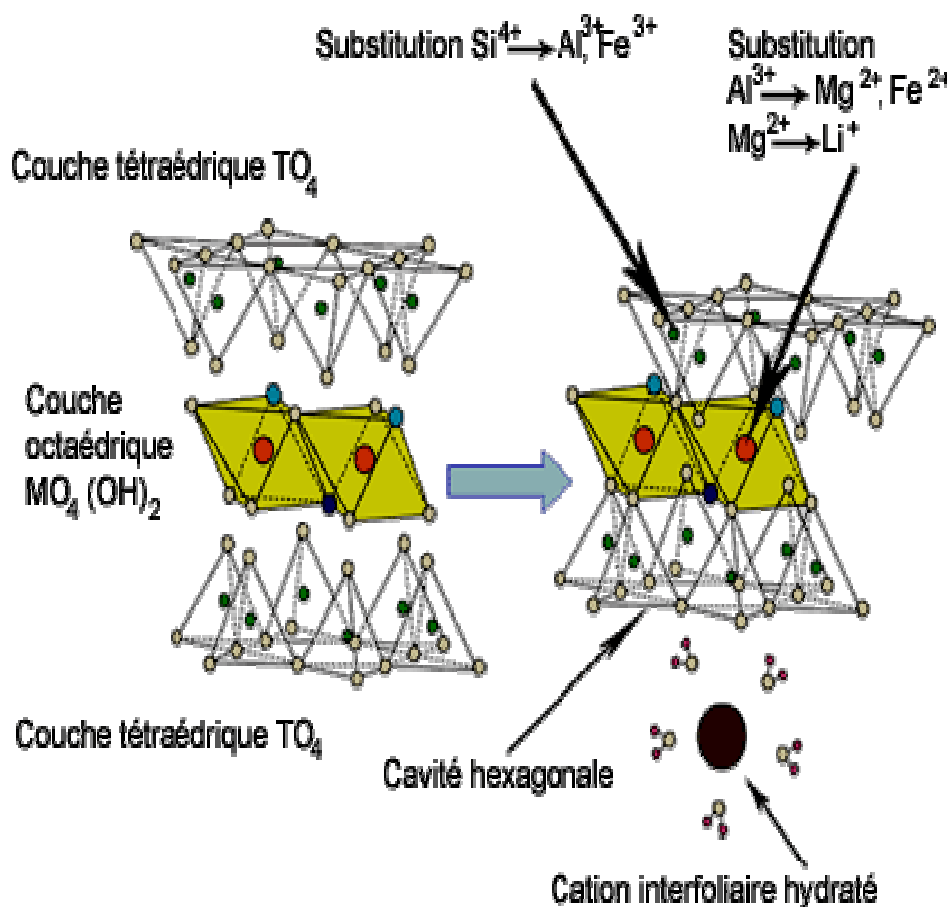


Figure 1.1 : Structure des phyllosilicates

1.6. Les argiles intercalées

A cause de leur grande performance et surtout de leur stabilité thermique et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques, de différents horizons et de différentes spécialités, se sont intéressés ces dernières années aux argiles pontées. C'est ainsi que nous assistons aujourd'hui à de nouvelles méthodes de synthèse et d'application de ces nouvelles formes d'argiles à piliers.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques, simples ou mixtes, dans le but d'obtenir des matériaux

microporeux, avec un grand espacement interfoliaire et se caractérisant par une structure rigide.

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisations texturales.

Globalement, on classe les argiles pontées en trois grandes catégories: les complexes organo-argileux (COA), les complexes inorgano-argileux (CIA) et les complexes organo-inorgano-argileux (COIA).

Dans ce qui suit, nous nous proposons de présenter en revue et pour chaque famille d'argiles à piliers, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ces domaines et publiés par ordre chronologique .

1.6.1 Famille des complexes organo-argileux (COA)

Il est à préciser que les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que FRIPIAT et al. (1962) [7] ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides dans l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines). Ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices utilisées.

BRINDLEY et RAY (1964) [8] pour leur part ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C_2 à C_{18}) sur certains types de montmorillonites. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17 Å et 30 à 50 Å ont été observées et discutées selon la nature, la position d'intercalation (horizontale ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.

Plus tard, YARIV et HELLER [9] se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites simples.

De leur côté, Mc BRIDE et ses collaborateurs [10] ainsi que KARICHOFF et al. [11] ont montré qu'il était possible d'utiliser les adsorbants type COA vis-à-vis de certains composés aromatiques.

Les travaux menés par El DIB et al. [12] sur l'adsorption de certains hydrocarbures hydrosolubles sur deux autres nouvelles matrices, préparées en mélangeant deux argiles brutes (kaolinite et bentonite), ont montré leurs inefficacités qu'ils ont attribuée aux propriétés hydrophiles de ces matériaux.

A partir des années 1980, de nombreuses études [10,13-21], relatives aux interactions entre plusieurs composés organiques (notamment le benzène, le toluène, le phénol et ses dérivés chlorés, l'acide tannique, l'acide 2,4-dichlorophénoxy propionique) et les supports COA, ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA) co-adsorbé, le rapport TA/argile, le pH du milieu, ...etc.

Il est à noter que tous les résultats obtenus jusqu'ici ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux surtout ceux constitués d'argiles insérées par des molécules tensioactives à longues chaînes hydrocarbonnées.

Par ailleurs, certains autres travaux récents [22-26], relatifs aux interactions argiles pontées- pesticides (notamment sur les herbicides) ont confirmé le caractère hydrophobe de ces supports COA. C'est ainsi qu'ils ont montré, à travers les différents résultats obtenus, qu'il existe effectivement de fortes interactions pesticides-COA.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, certains auteurs [27-29] se sont intéressés, de leur côté, à l'adsorption de quelques colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des molécules tensioactives. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribué eux aussi au caractère hydrophobe des chaînes hydrocarbonnées co-adsorbées dans ces argiles.

Pour leur part, LEE et al. [30] ont étudié le traitement des eaux polluées par trois colorants (violet cibacète "VC", orange "OR" et rouge phénolique "RP") par emploi de montmorillonites intercalées par des halogénures de cétylpyridinium. Les résultats obtenus ont confirmé, une fois de plus, le caractère organophile de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante : VC > OR > RP.

En 2004, WIBULSWAS [31] a utilisé trois types de tensioactifs (HDTMA; TDMA et TMA) dans la préparation des matrices organophiles COA.

Pour leur part RYTWO et al. [32] ont préparé des complexes organo-montmorillonitiques par l'intercalation des herbicides hydrophobes comme le pendiméthaline (PM) avec les montmorillonites. A travers les résultats obtenus, ils ont conclu que la co-adsorption des cations organiques modifie la surface de la montmorillonite et augmente son hydrophobicité.

Dans la même année, WITTHUHN et al. [33] ont utilisé deux types de surfactants cationiques (C_{12}) et ($2C_{18}$) pour préparer deux types de complexes organo argileux nommés par (C_{12} -MM) et ($2C_{18}$ -MM) qu'ils ont utilisé dans la biodégradation du 2,4 dichlorophénol (2,4-DCP).

Des études en 2006, relatives à l'adsorption de polluants organiques (comme le naphtalène et les composés phénoliques) sur des complexes organo-argileux préparés par l'insertion de grandes molécules de tétraphénylphosphonium (TPP) et le cristal violet (CV) , ont été menées par RYTWO et ses collaborateurs [34]. A travers les différents résultats publiés, la grande affinité adsorbant-adsorbat est encore une fois confirmée.

Récemment en 2007, d'autres études relatives à la préparation des COM, ont été réalisées par KOYUNCU [35] en modifiant les bentonites par activation acide et/ou thermique. L'application a été orientée vers l'adsorption de 3-hydroxybenzaldéhyde.

HOUARI et al [36], ont préparé un géomatériau adsorbant, composé d'un mélange de montmorillonite-Na, de charbon actif et du ciment qu'ils ont utilisé dans l'élimination de certains composés phénoliques ainsi que le xylène par adsorption dynamique à différents pH.

Les résultats de cette étude montrent tout de même, la bonne efficacité de ces géomatériaux..

Pour leur part, LIANG-GUO et ses collaborateurs [37] ont étudié l'effet du Pb sur l'adsorption du phénol en utilisant plusieurs types de montmorillonites (montm-Na, montm-Ca, montm-Na-HDTMA et montm-Ca-HDTMA). Les résultats montrent que la présence des ions Pb^{++} diminue la rétention du phénol aussi bien sur la montm-Na que sur montm-Ca. Par contre n'a pas d'influence sur la capacité d'adsorption des montm - Na- HDTMA et montm-Ca-HDTMA et que l'ordre séquentiel de rétention est le suivant :

montm - Na- HDTMA > montm – Ca-HDTMA >montm-Na > montm-Ca.

STATHI et al. [38] ont utilisé quatre types des molécules organiques (hexamethylenediamine, 2-dimethylamino-ethenethiol, acide 5-aminovalérique et hexamethylenediamine dithiocarbamate) pour modifier une montmorillonite. Ces quatre adsorbants obtenus ont pu fixer les ions métalliques (Cd, Zn, Pb) dans les solutions aqueuses dans les différents tests d'adsorption effectués.

1.6.2.Famille des complexes inorgano-argileux (CIA)

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par les propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles de ces nouveaux matériaux.

A vrai dire, depuis les années 1970, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre, en intercalant certaines argiles de type montmorillonites ou beidellites par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage. Les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité de surface [39].

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyluminiques et caractérisées par la spectroscopie RMN MAS (Résonance magnétique nucléaire avec rotation autour de l'angle magique) des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si [40]. De nombreux auteurs suggèrent que l'aluminium (Al) intercalé existe sous forme de complexes polycationiques [41]. D'autres, par contre, suggèrent que les argiles à piliers Al_2O_3 , même si elles sont stables thermiquement, peuvent néanmoins, se transformer en gibbsite après un vieillissement prolongé [42].

Les travaux les plus avancés ont essayé de mettre en corrélation les argiles pontées (AP) avec certains matériaux issus de l'altération des minéraux argileux présents dans le sol et les sédiments .

C'est ainsi que SHENG et RICH [43] ont essayé de préparer des montmorillonites homoioniques aluminiques en utilisant des solutions pontantes d'hydroxydes d'aluminium Al(III) de rapport molaire OH/Al compris entre 0 et 1,35 suivi par un ajout de quantités croissantes de soude sous agitation. Ces auteurs ont pu observer une diminution de la capacité d'échange cationique (CEC) en fonction de la quantité d'aluminium fixée qu'ils ont attribué à la présence des polymères d'aluminium plutôt que l'hydroxyde amorphe solide $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Pour leur part, HSU et BATES [44] ont préparé des complexes vermiculite- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ et ont suggéré, par la suite, des formules de type $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}]$ et $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}]$.

Dans un autre travail, HSU [45], en se basant sur le traitement d'une argile par plusieurs solutions d'hydroxyde d'aluminium de différentes acidités, conclut que les espèces polynucléaires d'aluminium se fixent sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral utilisé.

Il est à noter que les années 1970 ont été marquées par un regain d'intérêt pour la modification des argiles par pontage. Ceci a conduit à la spécialisation de certains laboratoires dans l'étude des argiles intercalées. C'est ainsi que BROWN et NEWMAN (1973) ont examiné la capacité d'échange cationique (CEC) de ces solides microporeux après le pontage et ont confirmé, par la suite, l'irréversibilité de l'échange cationique surtout pour des rapports OH/Al élevés.

BRINDLEY (l'un des pionniers dans ce domaine) et ses collaborateurs [46] qui travaillaient déjà bien avant sur l'insertion des argiles par des tensioactifs, ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation de smectites par des polycations d'aluminium et de chrome. Les résultats diffractométriques montraient des espacements basaux de 14,8 Å (à 100 °C) et qui augmentaient jusqu'à 17 Å après traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 500 °C.

De leur côté, LAHAV et al. [47] ont pu, grâce à l'analyse par DRX, confirmer l'intercalation des polycations d'aluminium avec des espacements basaux de l'ordre de 18Å à la température ambiante et qui se transformaient en oxyde Al_2O_3 après calcination à 500 °C.

Dans un autre travail, CHIN et BRINDLEY [48] ont intercalé les mêmes montmorillonites par des complexes d'aluminium et de magnésium avec des rapports molaires respectivement compris entre 0 à 3 et 0 à 2 et ont confirmé la formation des précipités $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ au delà de ces intervalles.

Pour sa part, TZOU [49] s'est intéressé à effectuer une synthèse bibliographique en présentant les différents travaux publiés en relation avec les différentes conditions de

synthèse, de caractérisation et d'application des argiles à piliers de chrome et de fer dans le domaine de la catalyse.

Dans un autre travail avec PINNAVAIA [50], il a utilisé les complexes polycationiques de chrome pour préparer des argiles pontées à grandes surfaces spécifiques.

SWAHNEY [51], de son côté, a orienté ses travaux essentiellement vers l'adsorption de trois composés phénoliques (o-phénol, m-phénol et p-phénol) sur des montmorillonites homoioniques du Wyoming sous deux atmosphères gazeuses différentes (azote et air). A travers les résultats publiés, ils ont montré que l'adsorption et la polymérisation du phénol sont beaucoup plus importantes en milieu aéré qu'en milieu azoté selon l'ordre séquentiel suivant : Fe- > Al- > Ca- > Na-bentonite.

Dans un autre laboratoire, PLEE et al. [52] ont choisi d'intercaler deux types de smectites (montmorillonite et beidellite) par des piliers à base d'aluminium et ont montré qu'un bon pontage est toujours influencé par le nombre de dialyses des complexes argileux floclés.

SINGH et KODAMA [53], en utilisant une autre méthode différente, arrivaient à préparer des montmorillonites à piliers d'aluminium avec des distances basales de 28 Å grâce à plusieurs traitements successifs par une même solution pontante à base d'aluminium.

En intercalant des oligomères d'hydroxyde d'aluminium en présence d'une solution d'alcool polyvinylique, SUZUKI et al. [54] ont obtenu des montmorillonites pontées à très grande porosité et surface spécifique.

Pour leur part, BELLALOUI et al. [55] ont choisi d'intercaler une bentonite du Wyoming par une solution pontante à base de gallium préparée par titration d'une solution de nitrate de gallium par des quantités appropriées de carbonate de sodium

solide selon un rapport molaire Na/Ga =2. L'argile pontée obtenue, testée dans la réaction de conversion du propane en propène, a manifesté de très grandes sélectivités.

SCHOONHEYDT et al. [56] ont publié un rapport technique sur l'historique, le mode de préparation et les différentes nomenclatures, relatif aux argiles pontées.

De façon générale, les différentes étapes de pontage sont représentées dans la figure (1.2) suivante.

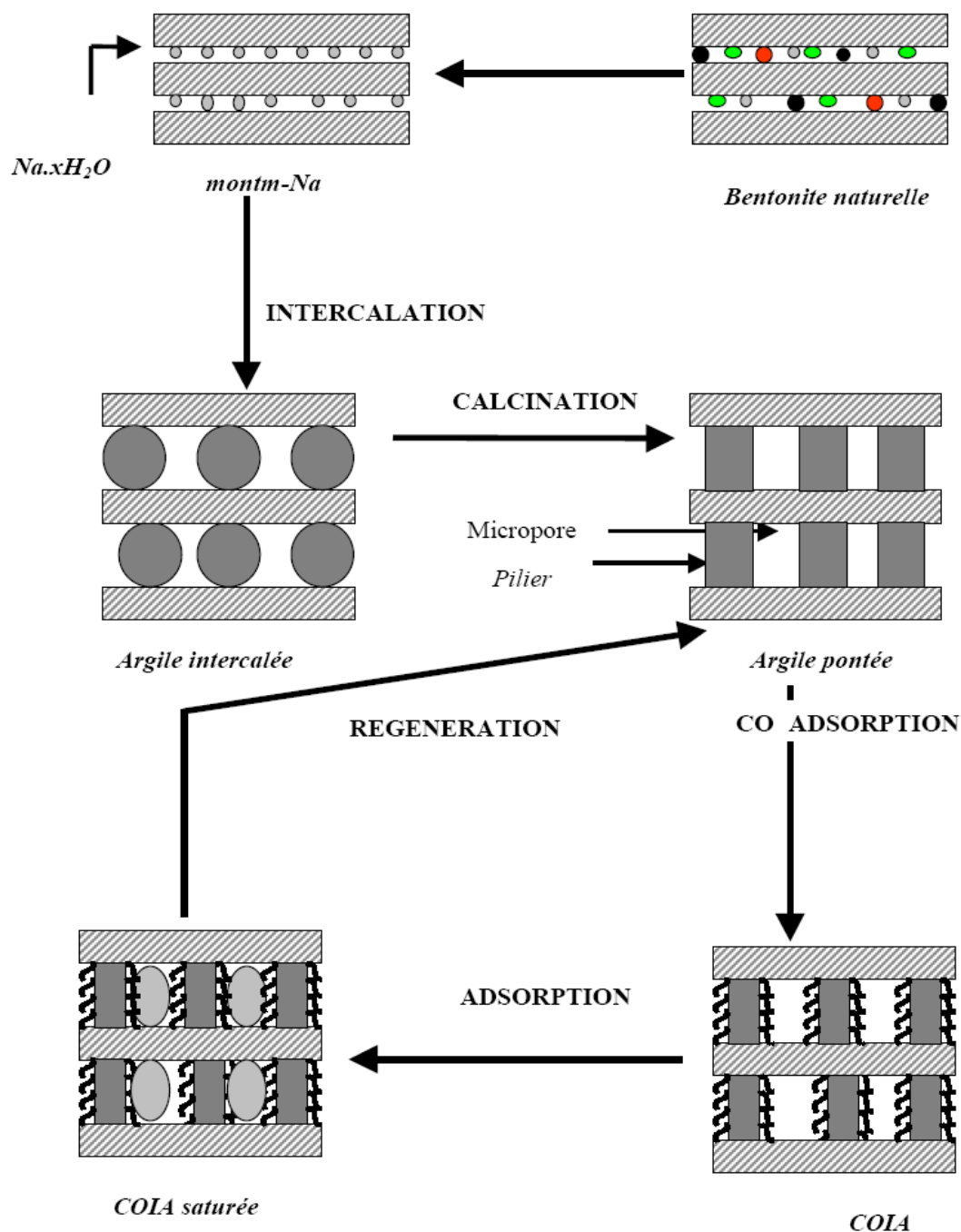


Figure 1.2: Méthodes de préparation des argiles pontées.

Globalement dans le domaine de l'application à la catalyse, une grande variété de catalyseurs, selon la nature du pilier, a été mise en oeuvre et utilisée dans différentes

réactions chimiques comme le craquage des hydrocarbures ou la synthèse de la chimie fine,...etc [57-59].

Vu la complexité dans la préparation et surtout la méconnaissance des structures des polycations de fer et de titane, la littérature scientifique ne nous offre que très peu de travaux sur les argiles à piliers d'oxydes de ces deux métaux. En effet, même avec des techniques d'analyse très pointues comme la spectroscopie Mössbauer (pour le fer), on n'arrive toujours pas, aujourd'hui, à identifier avec exactitude les espèces polycationiques malgré les informations sur leurs tailles fournies par la diffraction des rayons X (DRX).

Il faut signaler, tout de même, que les premiers travaux sur l'hydrolyse du titane ont été effectués par EINAGA [60]. De plus, les argiles intercalées aux polycations de titane ont fait l'objet que de peu de travaux aussi bien dans le domaine de la catalyse [58-61] que dans le domaine du traitement des effluents et de la photodégradation des molécules organiques adsorbées [62,63]

De façon générale, ces différents travaux ont précisé les principales conditions optimales de préparation des argiles à piliers de titane moyennant les conditions suivantes : rapport OH/Ti, âge de la solution pontante, rapport Ti/argile et température de calcination.

Arrivés à ce stade, il n'est pas dénué d'intérêt de citer quelques autres recherches relatives à l'application des argiles pontées dans l'adsorption de certains métaux. C'est ainsi que certaines études ont été orientées vers l'étude des possibilités de fixation de certains métaux lourds dangereux (Cu, Ni, Zn, Cr) [64,65] et partiellement l'arsenic sur plusieurs types de montmorillonites pontées CIM. Les différents résultats obtenus ont montré généralement que le pouvoir de rétention de ces métaux vis-à-vis des matrices préparées varie en fonction du pH

De nombreux auteurs se sont intéressés à étudier le comportement catalytique et adsorptionnel de ces argiles pontées vis-à-vis de certains composés organiques (phtalate de di-butyle, éthanol, valine, aldéhyde insaturé) [65], et inorganiques (Pb, Cd, Se, Te, Ti, Sb) [63,66,67] sous des conditions opératoires spécifiques.

Les nombreux résultats publiés ont montré de façon générale que :

- L'adsorption photocatalytique est fortement active entre argiles pontées et substances organiques hydrophobes.
- Les complexes inorgano-argileux sont fréquemment utilisés comme catalyseurs.
- L'adsorption des métaux est influencée par l'affinité des adsorbats (ions métalliques et la stabilité des complexes d'ion).
- Ces complexes possèdent des propriétés électriques et diélectriques

En 2004, VICENTE et al [68] ont préparé des catalyseurs de montmorillonites intercalées à l'aluminium par co-adsorption des polycations à base manganèse (montm-Al-Mn) et de Cobalt (montm-Al-Co), qu'ils ont été caractérisées par DRX, TG-DTA, IRTF, l'adsorption de N₂ et SEM,..... etc

Plusieurs autres études en 2005 ont été publiées concernant l'intercalation de certaines argiles par les cations hydroxyferriques [69-74].

En 2006, ZEHRA et al. [75] et SABADIE et al. [76] ont étudié eux aussi l'intercalation d'une bentonite homoinique par plusieurs types de cations hydroxymétalliques.

A la même période, GAILLARDON et al. [77], MOLIN et al., [78] ont utilisé une montmorillonite à piliers de fer et d'aluminium dans des études relatives aux réactions d'oxydation .

Pour leur part, VREYSEN et MAES [79] ont examiné l'influence du pH sur l'intercalation des bentonites en utilisant une solution pontante d'aluminium; ces bentonites intercalées de type (montm-Al) ont été caractérisées par plusieurs méthodes tel que DRX et l'analyse texturale basée sur l'adsorption-désorption de l'azote liquide N₂.

Par la suite et dans un autre travail [80], ces mêmes auteurs se sont intéressés à étudier l'adsorption de l'acide fulvique (AF) sur la matrice préparée montm-Al

Par ailleurs, YUKSEL et al. [81] ont étudié l'adsorption de quelques acides saturés en variant les quantités de l'adsorbant pour déterminer les quantités maximales de montmorillonite qui donnent les capacités d'adsorption maximales.

Récemment en 2007, de nombreuses études ont été effectuées dans le domaine de préparation des montmorillonites à piliers de titane et de fer.

C'est ainsi que BELKHADEM et al [82] se sont intéressés à étudier l'acidité de surface des montmorillonites intercalées aux polycations de titane, de fer ou d'aluminium.

En préparant des argiles pontées aux polycations de titane ou de vanadium, ARFAOUI et al. [83], se sont intéressés à étudier spécialement les propriétés physico-chimiques des supports solides argileux à base de titane préparés à partir de $Ti(OCH_3)_4$ et $Ti(OC_2H_5)_4$ et de vanadium.

Il est à noter que certaines autres études ont été effectuées en intercalant mixtement des polycations d'aluminium dans les espaces interfoliaires de certaines montmorillonites.

C'est ainsi que NAJJAR et al.[84] ont utilisé des montmorillonite à piliers de d'aluminium ou de fer comme catalyseur dans des réactions d'oxydation de l'acide *p*-coumarique par l'eau oxygénée.

Pour leur part, ITADANI et al. [85] ont inséré des montmorillonites par des polycations de Co (II), de Ni (III) ou du Cu (II) pour obtenir des matrices inorganiques adsorbantes de type montm-Al-Co, montm-Al-Ni et montm-Al-Cu. Celles-ci ont été utilisées dans les tests d'adsorption du monoxyde de carbone à faible pression.

Dans un autre laboratoire, BOUCHENAFI et ses collaborateurs [86] ont préparé, à partir d'une bentonite algérienne, des argiles à piliers de type montm-Al-Cr. L'étude a concerné l'examen des différents paramètres notamment le rapport Al/Cr, la température et le temps de polymérisation de la solution pontante. Les matrices solides obtenues ont été utilisées dans l'adsorption du cadmium Cd en solution aqueuse.

1.6.3 Famille des complexes organo-inorgano- argileux (COIM)

Cette famille représente une catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement aux traitements des eaux par adsorption.

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que ZIELKE et al. [87] et MICHOT et al. [88] ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption avec des molécules à chaînes longues augmente l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés comparativement. De plus, ils ont montré que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

Dans un autre laboratoire, SHU et al. [89] ont utilisé trois types de matériaux adsorbants différents dans l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophenols et ont constaté que la montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique (Tergitol 15S-5) adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques en comparaison avec une silicalite et une zéolite β .

JIANG et al. [90] Pour leur part, ont montré qu'une montmorillonite (Aldrich) intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de

l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorgano- montmorillonites préparées.

WU et al. [91] ont étudié l'adsorption du phénol sur certains complexes COIM préparés préalablement et ont confirmé le caractère hydrophobe de ces nouveaux supports argileux solides.

TAN et al. [92] ont choisi d'utiliser les cations polymériques de chitosan pour modifier les montmorillonites aluminiques et ont montré leurs efficacités dans la rétention des ions métalliques en solutions aqueuses.

Dans le même contexte et dans le but de valoriser deux types de bentonites algériennes très abondantes et commercialisées principalement dans le domaine des boues de forage, une équipe de recherche du département de Chimie Industrielle de l'Université de Blida, qui s'intéressait déjà depuis le début des années 1990, à la synthèse et à la caractérisation d'argiles pontées a alors axé ses priorités vers la mise en oeuvre de complexes organo-inorgano-montmorillonites (COIM) ou argiles pontées mixtes [61]. L'application de ces supports innovants a été orientée principalement sur le traitement des eaux, aussi bien par adsorption discontinue que par adsorption dynamique sur lit fixe.

Globalement, les résultats publiés concernent les travaux relatifs à la synthèse, à la caractérisation et à l'application de certaines argiles pontées préparées.

C'est ainsi que les premiers résultats sur la synthèse et caractérisation des complexes montm- $Al_x(OH)_y$ et montm- $Al_x(OH)_y$ -tensioactifs cationiques ont été publiés. Par la suite, plusieurs autres matrices, selon la nature du pilier métallique Al(III), Fe(III), Ti(IV) et du tensioactif (CTAB ou CTAC).

Les différentes études se sont intéressées à l'examen des affinités des différentes matrices COIA, envers certains composés phénolés, de pesticides organophosphorés et les colorants [93]. Tous les résultats obtenus ont montré la grande affinité adsorbant-adsorbat.

BOURAS et al. [94] se sont concerné à l'étude de l'adsorption du diuron et de ses métabolites (herbicides très dangereux) sur plusieurs types de COIA à base de piliers de titane Ti(IV), de fer Fe(III), ou d'aluminium Al(III). Dans cette étude, le pH et la nature des molécules étudiées en terme de structure, la solubilité, et de polarité, a été mise en évidence

Globalement, les résultats de cette étude montrent globalement le caractère très hydrophobe de ces matériaux surtout ceux à base de fer et de titane.

1.7. Encapsulation

1.7.1. Introduction

Selon STEIN et al. [95], E.C.STANFORD est le premier chimiste britannique qui s'est intéressé à l'extraction des alginates à la fin du XIX^{ième} siècle. Ainsi, en étudiant l'extraction de l'iode à partir d'algues marines de type «Laminaria digitata» en 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés qu'il appela «algine».

L'alginate est défini comme étant un polymère naturel, de la famille des polysaccharides, dont des applications multiples et variées ne cessent de se développer jusqu'aujourd'hui. Il possède, en effet, non seulement, de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes, mais aussi, un grand intérêt pour de nombreuses applications industrielles et pharmaceutiques [96].

L'alginate de sodium est défini selon THANED et al. [97] comme étant le sel sodique de l'acide alginique. C'est un polysaccharide non toxique et il est fréquemment utilisé comme additif alimentaire et pharmaceutique.

1.7.2 . Structure chimique de l'acide alginique

De nombreux auteurs se sont intéressés à étudier l'acide alginique afin de le définir et de lui donner une structure chimique.

C'est ainsi que DILIANA et al. [98] ont défini l'acide alginique comme étant un polymère naturel, non ramifié et constitué de deux unités monosaccharidiques: L'acide D-mannuronique et l'acide L-guluronique. Ceux-ci sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques, du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Glu A) varie d'une espèce à l'autre .

Pour sa part, THANED et al. [97] ont montré que l'acide alginique, qui est formé par deux acides uroniques: α -L-guluronique et β -D-mannuronique, est composé par deux types de blocs :

- * blocs homopolymères .
- * blocs alternés .

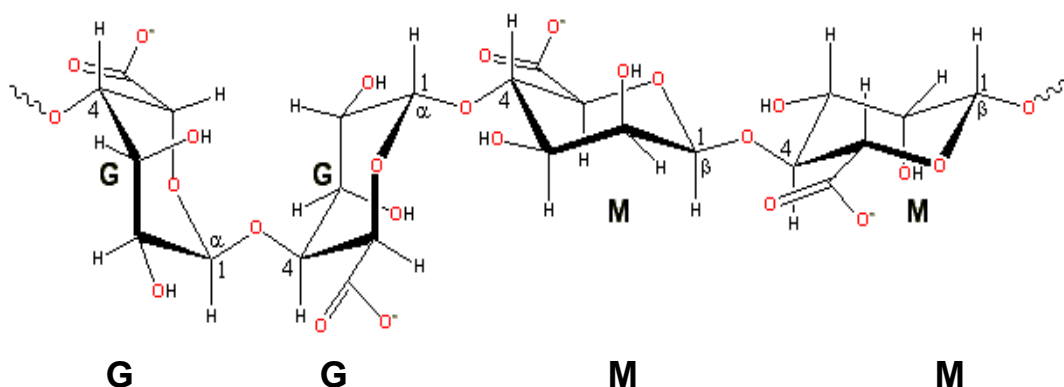
Chimiquement, l'alginate est défini selon LEON et al. [97] comme étant un copolymère linéaire contenant des blocs homopolymériques de liaison β (1-4)-D-mannuronique (M) et α -L-guluronate (G). La quantité relative de chaque type de bloc dépend de l'origine de l'alginate.

Pour leur part, NICHOLAS et al. [98] ont montré que l'alginate est formé par des copolymères issus des résidus des acides, de β -(1-4)-D- mannuronique et α -L-guluronique. Il est à préciser, qu'en présence des cations multivalentes (le plus souvent Ca^{2+}), la solution aqueuse de l'alginate devient un gel.

D'après BAYRANOGLU et al. [99], l'acide alginique est un hétéropolysaccharide composé d'acide α -L-guluronique et β -D-mannuronique. Ce polyélectrolyte carboxylique est, non seulement, soluble dans l'eau, mais il se précipite en présence des ions multivalents tels que les cations Ca (II), Co (II), Fe (II), Fe(III) et Al(III).

Pour mieux comprendre la structure moléculaire de l'alginate, nous donnons dans la Figure 1.3 le schéma correspondant [98].

(a)



(b) **MMMM GM GGGGM GM GGGGGGMMGMGMGM**

Figure 1.3 : Caractéristiques structurales des alginates selon [98]

(a)- chaîne de conformation

(b)- distribution des blocs.

1.7.3 Propriétés des alginates

1.7.3.1 Solubilité

L'acide alginique pur n'est pas soluble dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau dépend du type des sels métalliques, notamment les sels de sodium, d'ammonium, de potassium et d'autres métaux alcalins.

Les acides alginiques se dissolvent parfaitement dans l'eau en donnant des solutions à haute viscosité. Le paramètre essentiel qui détermine et limite la solubilité

des alginates dans l'eau est le pH du solvant. Celui-ci détermine, en effet, la présence des charges électrostatiques dans les résidus d'acide uronique [102].

1.7.3.2 Rapport acide mannuronique / acide guluronique (M/G)

Selon MINGHOU et al. [103], la qualité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G qui varie en fonction de deux facteurs importants suivants:

- ✓ La variation saisonnière.
- ✓ La portion de l'algue brune.

1.7.3.3. Poids moléculaire

Les alginates commerciaux ont, en général, un degré de polymérisation variant de 100 à 1000, soit un poids moléculaire compris approximativement entre 20000 et 200000 [104].

Des études relatives à la répartition des masses moléculaires ont été effectuées sur divers types d'alginates. Les résultats correspondants présentent des valeurs qui se situent dans la fourchette sus-citée et varient d'un auteur à un autre.

Selon HIREST et al. [105], les résultats de Brigand et ses collaborateurs l'ont situé entre 6000 et 400 000 alors que LESTANG les ont situés entre 8000 et 700 000 .

De façon générale et pour un alginate donné, plus le poids moléculaire est élevé et plus le pouvoir gélifiant est élevé.

1.7.3.4. Précipitation

Il est connu que les solutions d'alginates se précipitent au contact des solvants organiques polaires comme les alcools et les cétones et plus facilement avec les sels d'amines qu'avec les sels d'ammonium, de sodium et de magnésium. Par contre, l'alginate glycol est soluble dans l'alcool [106] .

1.7.3.5. Viscosité

La viscosité des alginates dépend de plusieurs facteurs tels que le degré de polymérisation, la concentration, la température, le pH et la présence des ions bi ou trivalents.

Généralement, la viscosité croît rapidement, à la fois, avec la concentration et avec la longueur de la molécule et diminue rapidement avec l'augmentation de la température. [106]

1.7.4. Charge et constituants mineurs

Le rôle des constituants mineurs est essentiel car ils permettent de modifier, à la fois, les propriétés mécaniques et dimensionnelles du gel.

La charge qui représente généralement jusqu'à 70 % du poids de la poudre d'alginates dans l'eau lors de la formation du sol permet d'améliorer la résistance, la rigidité et la stabilité de gel[106].

1.7.5. Phénomène de gélification

Le phénomène de gélification est la conséquence de l'association intermoléculaire. Dans le cas des alginates, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules. Toutefois, elle ne peut se faire sans l'intervention des réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des carboxylates [107] .

1.7.6. Mécanisme de formation de gel

Le rapprochement des chaînes qui accélère la gélification peut se faire, soit par acidification du milieu, soit par addition de divers cations bi ou trivalents dont le calcium est le plus utilisé [107].

Des études de diffraction des rayons X et de dichroïsme circulaire ont montré que les ions calcium réagissent préférentiellement avec les blocs guluroniques avant de réagir avec les blocs mannuroniques à conformation fortement plissée comme le montre la Figure(1.4) suivante.

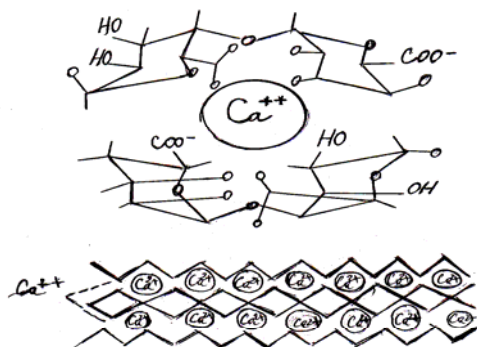


Figure 1 .4 : Complexe guluronique et zone de jonction en «EGG-BOX»
d'après DEGRANGE [108] .

De cette façon, il peut se former un empilement régulier de segments guluroniques encageant ainsi les ions calcium, dénommé boîte à œufs « eggbox ».

Dans cette structure, les segments M-G ne participent pas directement au phénomène de gélification, mais servent simplement de lien entre elles. Les zones homogènes permettent ainsi la formulation d'un réseau tridimensionnel selon la représentation symbolisée .

Toutefois, pour obtenir un gel convenablement teinturé, il importe que le nombre de zones de jonction, créée par le réactif réticulant (en général l'ion calcium) soit compris entre certaines limites.

Ainsi, une quantité insuffisante de réticulant se traduit par une simple augmentation de pseudo plasticité de la solution alors qu'un excès conduira à la précipitation. La plage de gélification est comprise entre ces deux limites.

Dans la pratique de la gélification des alginates, on utilise les deux technologies suivantes:

1.7.6.1. Gélification par diffusion

Le produit contenant l'alginate en solution est immergé dans un bain contenant les ions calcium. Il se forme alors instantanément en surface une pellicule gélifiée permettant de figer la forme qui reste cependant très fragile puisque la structure interne n'est pas assurée [109].

Toutefois, cette pellicule reste perméable aux ions calcium qui peuvent se diffuser vers le centre si le temps d'immersion est suffisant. Ce procédé n'est utilisé que pour les formes de tailles assez petites, pour gélifier dans un temps raisonnable.

1.7.6.2 .Gélification dans la masse

Ce procédé nécessite le recours à un réactif réticulant, capable de créer progressivement dans toute la masse des zones de jonction de façon à réaliser un gel homogène.

Vu que le gel ne doit se former qu'après la mise en forme, il importe que le réticulant ne réagisse trop rapidement; c'est pourquoi, on incorpore aux solutions d'alginate des sels retardateurs [109].

Le réticulant le plus utilisé est le sulfate de calcium alors que le sel retardateur n'est autre que le sulfate de sodium qui possède en effet, deux propriétés essentielles:

-*Une solubilité rapide*, de façon à intercepter les premiers ions calcium qui, d'une part, générerait la solubilisation de l'alginate et, d'autre part, provoquerait une gélification immédiate.

-*Un pouvoir séquestrant vis-à-vis du calcium* et une affinité plus grande que l'alginate vis-à-vis de ce cation. Toutefois, il doit exister en quantité assez faible par rapport au réticulant de telle sorte qu'il disparaît complètement après la mise en forme du produit fini.

Les sels retardateurs les plus utilisés sont les phosphates alcalins ou les pyrophosphates.

1.7.6.3. Structure de gel

Il existe deux façons d'envisager l'aspect tridimensionnel du gel [109]:

Selon la première, le matériau est décrit comme étant une structure filamenteuse. Dans cette dernière, l'association de nombreuses chaînes d'alginate donne naissance à ces filaments qui s'associent en se plaquant les uns aux autres à la manière d'un empilement de planches.

Cette conception est illustrée par les ions calcium qui sont séquestrés entre les amas de chaînes et/ou ils contribueraient à maintenir cette structure en place comme la montre la Figure(1.5) suivante.

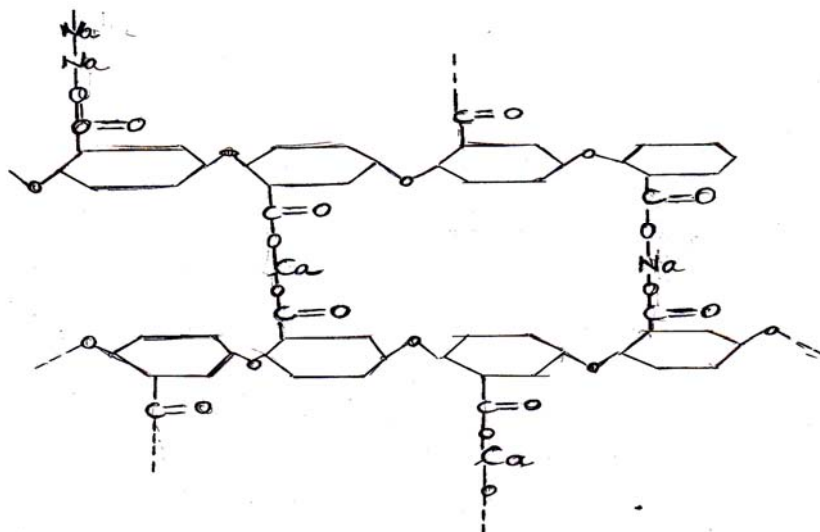


Figure 1.5 : Représentation schématique du pontage des molécules d'alginate de sodium formant un alginate de calcium

Selon la seconde conception, le gel est considéré comme étant un réseau réticulé où un ion calcium bivalent assure un pontage entre deux acides uroniques à travers un échange avec deux cations sodium ou potassium monovalents.

Cette représentation schématique du pontage précise, en effet, que seules certaines molécules du réseau réagissent. De plus, elle décrit cette structure comme un réseau tridimensionnel de micelles d'alginate. Des mouvements hydrocinétiques peuvent survenir aussi par la perte ou le gain d'eau du sol emprisonné.

L'explication de cette liaison incomplète entre les acides uroniques tient de l'affinité spécifique que possèdent les ions calcium envers les acides guluroniques, qui transforment le réseau schématique précédent en un ensemble de configurations du

type «boite à œufs» où les séquences poly MG et probablement poly M sont interposées entre les piliers.

1.8. Propriétés mécaniques des alginates

Le gel d'alginate comme matrice d'immobilisation est sensible à deux catégories de composés suivants [106]:

- *composés chélatants* (phosphate, lactate et citrate)
- *cations anti-gélifiants* (Na^+ , Mg^{2+} ,etc)

1.9. Applications

Certains alginates sont capables de produire des particules gélifiées, en présence des cations bivalentes. Ils sont fréquemment proposés pour l'encapsulation des «drugs» et matériaux biologiques.

En définitive, l'alginate est considéré comme étant l'un des polysaccharides le plus important et le plus utilisé aussi bien dans l'industrie que dans les différents domaines suivants :

- Textile
- Traitement des eaux
- Production des céramiques
- Alimentation
- Industrie pharmaceutique

Arrivés à ce stade, nous pensons qu'il est tout de même important de préciser qu'il existe de nombreuses études sur l'encapsulation de certains matériaux adsorbants usuels tel que le charbon actif [110-113] .

Les différentes capsules obtenues ont été utilisées dans l'adsorption de certains ions métalliques des métaux lourds tels que le cuivre Cu [114,115]

le chrome Cr [116], le manganèse Mn [115] et le fer [117,118].

Dans le même domaine, PAUDAY et ses collaborateurs [119] ont proposé une technique pour fixer les molécules des acides humiques sur des sphères gélifiées utilisées initialement dans l'adsorption de certains métaux lourds (Fe, Cu, Mn) .

Dans un autre travail, WU et al. [120] ont préparé des bioadsorbants à partir d'un champignon immobilisé dans l'alginate de calcium, qu'ils ont utilisé dans le traitement des eaux polluées par le 2, 4 dichlorophenol.

De leur côté, RANGSAYATORN et al. [121] ont étudié la biosorption du Cd sur des cellules de *Spirulina Platensis* immobilisée dans deux types de gel d'alginate et le gel de silice.

Récemment; plusieurs chercheurs ont utilisé le polymère d'alginate seul en tant que matrice adsorbante pour éliminer les ions divalents de certains métaux dans les eaux usées; comme le zinc Zn^{2+} [122-124] .

Par ailleurs, LAZARIDIS et CHARALAMBOUS [125] ont utilisé des sphères préparées par le mélange (alginate-goethite) dans la rétention des ions Cr^{3+} Cr^{6+} et ont examiné l'influence des plusieurs paramètres (notamment le pH, la concentration et la température) pour évaluer les affinités des couples adsorbant-adsorbat.

CHAPITRE 2 PENTACHLOROPHENOL

2.1. Introduction

La contamination de certains eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par des produits organiques tels que les pesticides et les phénols constitue une source importante de dégradation de l'environnement. Elle suscite à l'heure actuelle une attention particulière à l'échelle internationale. Les composés phénoliques ont une certaine toxicité et proviennent, non seulement, des industries chimiques et pétrochimiques, mais aussi, de la dégradation de certains pesticides et des acides humiques

2. 2. les Chlorophénols:

2. 2. 1. Généralités:

Les chlorophénols comportant des atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols, tels les herbicides notamment les acides chlorophénoxyacétiques[126-127].

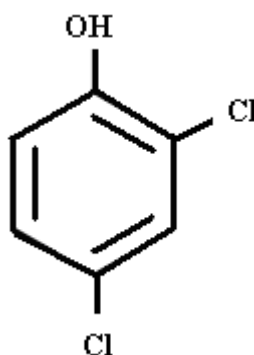


Figure 2.1 : Structure du 2,4-dichlorophénol

2. 2. 2. Présence dans l'environnement :

Les chlorophénols existent dans l'environnement aux alentours des sources d'émission. Du fait qu'ils sont volatils, on les retrouve également loin de ces derniers notamment dans les régions polaires [128].

2. 2. 3. Exposition

Les chlorophénols peuvent contaminer l'eau, soit au cours de leur fabrication, soit au cours de leur utilisation. Certains chlorophénols peuvent être formés aussi par la chloration de matières humiques ou d'acides carboxyliques naturels, au cours de la chloration de l'eau potable des réseaux publics de distribution [127].

Il est à souligner que leur solubilité est faible dans l'eau, mais peut néanmoins, augmenter par la formation de leurs sels de sodium ou de potassium.

2. 2. 4. Propriétés physico-chimiques

Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante, à l'exception du 2-chlorophénol qui est un liquide dont le point de fusion avoisine 191°C.

Il est à noter également que la plupart des chlorophénols ainsi que tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau [126].

2. 2.5. Utilisations

Les chlorophénols sont très employés dans les produits phytosanitaires. Actuellement, on utilise de grandes gammes de pentachlorophénol et de tétrachlorophénols comme agents de préservation du bois [129].

2. 3. Pentachlorophenol

Parmi tous les chlorophénols, le pentachlorophénol symbolisé par PCP est le plus toxique. Il est, en effet, connu actuellement que la toxicité augmente au fur et à mesure que le nombre d'atomes de chlore porté sur le noyau aromatique

augmente comme le montre la structure présentée dans la Figure 2.2 ci-dessous [130] .

Par ailleurs, la combustion du bois traité avec les chlorophénols (notamment le PCP) conduit à une grande diversité de dioxines dangereux. C'est pourquoi il est exigé aujourd'hui de contrôler et de maîtriser la combustion de ces bois traités.

2. 3. 2. Définition et caractéristiques principales

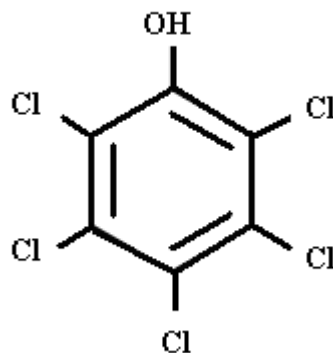


Figure 2.2 : Structure du pentachlorophénol

Le PCP peut s'apparenter aux deux formes suivantes:

- ❖ Son sel : le pentachlorophénate de sodium (C_6Cl_5ONa ou NaPCP) ou encore le NaPCP, qui se dégrade directement en PCP dans l'environnement .
- ❖ Son ester : le laurate de pentachlorophényl (ou PCPL), qui peut se transformer lentement par hydrolyse en PCP ionisé dans l'environnement .

Comme ces deux formes (NaPCP et PCPL) sont susceptibles de se transformer en PCP, il est important d'examiner leurs sources d'émission et de maîtriser les différents moyens de leur réduction ou de leur élimination.

Généralement, le PCP utilisé industriellement contient très souvent des impurtés et sa pureté est de l'ordre de 85 %. Ces impurtés ne sont en fait que

d'autres substances dangereuses du tétrachlorophénol et de l'hexachlorobenzène [130].

2. 3. 3. Réglementation

Du point de vue réglementation, l'usage du PCP comme produit phytosanitaire n'est plus autorisé depuis 2003. Les réglementations européennes (Directive 91/173/CE) ont progressivement mais très fortement réduit les possibilités d'usage du PCP et de ses sels et esters. C'est pourquoi les normes de rejets, ainsi que les concentrations admissibles dans les eaux superficielles ainsi que dans les sédiments, sont aujourd'hui très strictes et très sévères [131].

2. 3. 4. Utilisation

L'emploi du pentachlorophénol et de ses sels est admis uniquement dans les installations industrielles, notamment :

- Pour *la préservation des bois*, sauf ceux servant à la fabrication de meubles ou de conteneurs alimentaires ;
- Pour *l'imprégnation de fibres et textiles* non destinés à l'habillement et à l'ameublement ;
- Comme *intermédiaire de synthèse ou de transformation* dans des procédés industriels;
- Pour le *traitement des bâtiments* d'intérêt historique et culturel ;
- *En émulsion huileuse* ou en solution dans un solvant organique.

2.3.5. Stockage et manipulation

Le stockage sera effectué dans un local bien aéré, dans des récipients et des conduits bien étiquetés, en acier inoxydable (cuivre et fer sont déconseillés).

Des précautions particulières de manipulation seront prises telles que le port de gants, lunettes, vêtements étanches, cagoule, masque à gaz.

Pour les postes de proximité, il faut, veiller à une bonne ventilation des locaux, à l'aspiration des vapeurs et surtout à l'interdiction de fumer.

2.3.6. Sources de pollutions

Les eaux résiduaires phénoliques proviennent des effluents industriels d'usines à gaz, de cokeries, d'usine de distillation de la houille, de distilleries de goudrons, des centrales thermiques, d'ateliers d'hydratation, de certaines branches d'industries des matières plastiques, de certaines usines chimiques diverses ayant à s'occuper de la fabrication synthétique ou de la transformation de phénols, de fabriques de papiers goudronnées....etc.

Les principales sources de pollution de pentachlorophenol se résument dans les cas suivants :

- Dans le traitement des bois de charpente, de certains tissus, de cuir,.....etc.
- Contamination des eaux soit au cours de leur fabrication soit au cours de leur utilisation.
- Chloration de matières humiques ou acides carboxyliques naturelles, au cours de la chloration de l'eau potable des réseaux public de distribution.
- Le PCP est supposé être présent dans les rejets, à cause des émissions atmosphériques de NaPCP dûes aux traitementx du bois.

2.3.7. Toxicité et inconvénients

La «*toxicité*» représente la capacité qu'a une substance à produire un effet sur les organismes vivants. Cette notion est toutefois différente de la signification «*risque*» qui indique la probabilité avec laquelle un effet toxique reviendra suivant les conditions d'emploi d'une substance déterminée

Une substance est dite *toxique* lorsque sa présence à une concentration donnée, dans un milieu ou son absorption à une dose donnée chez les organismes vivants, engendre des perturbations des fonctions métaboliques ou physiologiques susceptibles d'aboutir à la mort .

Il est tout de même important de signaler que le phénol et ses dérivés pénètrent rapidement dans l'organisme par les différentes voies suivantes:

- ✓ voie cutanée,
- ✓ inhalation,
- ✓ ingestion.,

➤ **Intoxication aiguë :**

Ce type d'intoxication est du à l'ingestion accidentelle ou volontaire du produit toxique qui peut provoquer :

- *des brûlures* de la gorge, de l'œsophage et des brûlures cutanées.
- *la mort* par défaillance respiratoire (il est à noter qu'une dose orale de 140 mg/L est suffisante pour causer la mort).

➤ **Intoxication chronique :**

L'exposition et l'inhalation des vapeurs des composés chlorophenols toxiques ainsi que le contact cutané avec la forme liquide engendrent plusieurs problèmes de santé sous forme de:

- *troubles respiratoires*: bronchite, la rhinite.
- *troubles nerveux* : céphalées, vertiges, perte de capacité intellectuelle.
- *atteinte cutanée*, érythème, eczéma,..... etc.

➤ **Risque d'incendie et d'explosion :**

Le phénol est un composé aromatique qui est modérément inflammable et combustible et tous les agents d'extinction existants peuvent être utilisables pour son extinction.

➤ **Limite de toxicité et de mortalité :**

Les études menées sur l'incidence des phénols, en général sur les milieux naturels ainsi que sur l'homme, ont montré qu'elle dépend du type de phénol auquel on a affaire. La toxicité vis-à-vis des daphnies, par exemple, est de l'ordre de 0,6 mg/L .

➤ **Homme / mammifères:**

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (*poison puissant pour le protoplasme*).

L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que des maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions[131]

2.3.8. Méthodes d'élimination des composés phénoliques

Les méthodes de destruction sont parfois très coûteuses et ne sont applicables que lorsque le volume d'eaux résiduelles est faible et qu'il n'existe pas d'autres possibilités d'élimination.

Dans les usines assez importantes, des méthodes de ce genre ont toutefois été utilisées à titre temporaire. Les procédés de traitement des eaux phénoliques sont classés en trois grandes catégories :[132]

- *Traitement chimique par oxydation*
- *Traitements biologiques*
- *Traitements physiques* (adsorption ou extraction).

Actuellement, on préfère utiliser la méthode d'adsorption pour réduire, voire éliminer les composés phénoliques susceptibles de polluer les eaux [132].

CHAPITRE 3 ADSORPTION

3.1. Généralités

L'*adsorption* est définie comme étant la propriété que possèdent certains matériaux de fixer à leurs surfaces des molécules extraites de la phase liquide ou gazeuse à l'opposé de l'*absorption* qui est un phénomène de profondeur.

La *sorption* qui est la combinaison des phénomènes *absorption* et *adsorption* peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'*adsorbat* et la surface de l'*adsorbant* [133] .

Le phénomène inverse par lequel les molécules *adsorbées* sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme *désorption*.

3.2. Type d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption: l'adsorption physique ou *physisorption* et l'adsorption chimique ou *chimisorption*.

3.2.1. Physisorption

La physisorption s'effectue entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée. Il peut exister des énergies d'attraction basées sur un système de forces électrostatiques de type **VAN der WALLS** englobant des formes distinctes d'interactions:

- ✓ les interactions entre deux dipôles permanents (*force de Keesom*)
- ✓ les interactions entre deux dipôles induits (*force de Debye*)
- ✓ les forces de dispersion (*force de London*)

Généralement, la valeur de l'énergie de ce type d'adsorption est située dans une gamme comprise entre 0 et 40 kJ/mol [133].

3.2.2. Chimisorption

Ce type d'adsorption se traduit par la formation d'une liaison covalente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Ces interactions peuvent avoir lieu lorsque le matériau possède des fonctions de surface. Généralement, les liaisons sont de plus forte énergie et sont supérieures ou égale à 40 kJ/mol[133] .

3.3. Classification des isothermes

L'adsorption atteint après un certain temps, un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbat dans la phase solide ne varient plus. Cet état d'équilibre peut être décrit par une isotherme d'adsorption où l'on représente la concentration de l'adsorbât dans la phase solide en fonction de sa concentration dans la phase liquide à l'état d'équilibre.

Une classification des isothermes dans le cas d'adsorption en phase liquide a été élaborée par GILES et ses collaborateurs en 1974 [134]. De façon très globale, ces isothermes se subdivisent en quatre types pour les différents solutés à solubilité limitée. (Figure 3.1)

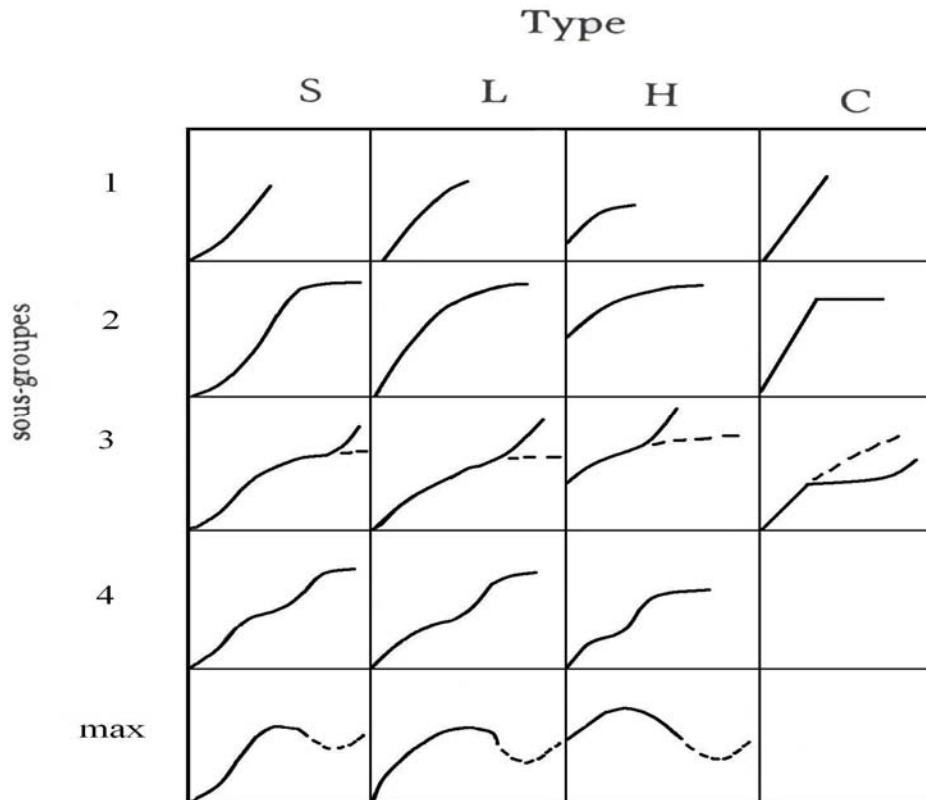


Figure 3.1 : Classification des isothermes d'après GILES [134]

Les quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter comme de la manière suivante.

TYPE S

Il est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption est appréciable et devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. Ceci est dû à un effet de synergie coopératif où les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale

TYPE L (dite de Langmuir)

Il est le plus fréquent et l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

TYPE H

Il s'obtient lorsque il y a chimisorption du soluté. On le rencontre également dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption des molécules lorsque le soluté s'agglomère en micelles uniques.

TYPE C

Il est caractérisé par un coefficient de partage constant du soluté entre le solide et la solution. On le rencontre dans le cas de l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines, séparées par des réactions amorphes poreuses

3.4. Modèles d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse de l'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes.

3.5. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable. Ainsi, lorsque la molécule vient s'adsorber sur un solide poreux, l'ensemble du phénomène peut se diviser en plusieurs étapes suivantes[135] :

- 1- *une diffusion externe* c'est le transfert du soluté de la phase liquide à la surface externe du solide.
- 2- *une diffusion interne* qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.
- 3- *une réaction de surface* entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- 4- *une migration en surface* qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée.

3.6. Mécanisme d'adsorption

Généralement, la séparation adsorptive est due à l'un des trois effets suivants:

Effet stérique, effet d'équilibre ou effet cinétique :

✓ **Effet stérique**

Dans ce cas, seulement les molécules de petites tailles peuvent diffuser dans l'adsorbant alors que les autres molécules sont totalement exclues à partir de l'entrée interne des pores de l'adsorbant (dimension et géométrie des pores d'adsorbant, permettent la sélection des molécules d'adsorbat).

✓ **Effet cinétique :**

Cet effet est réalisé par la différence de vitesse de diffusion de différentes molécules dans la structure microporeuse des adsorbants. Il est donc basé sur les coefficients de diffusivité (vitesse avec laquelle le soluté se déplace dans les pores d'adsorbant).

✓ **Effet d'équilibre :**

Il est basé sur la différence de capacité d'adsorption entre les adsorbats et l'affinité de ces derniers envers les adsorbants. Par référence à la classification internationale (IUPAC, 1972); la subdivision des pores se fait par leurs dimensions comme le montre le Tableau 3.1 suivant:

Tableau 3 .2: Classification des micropores suivants leurs ouvertures [133]

Pores	Taille (nm)
Ultra micropores	0,354 - 0,708
supermicropores	0,708 - 1,06
	1,06 - 1 ,41
	1,41 - 1,77
	1,77 - 2,12
mésopores	entre 2 et 50
macropores	>50

CHAPITRE 4 MATÉRIEL ET MÉTHODES

4.1. Matériel et méthodes expérimentales

Nous rappelons que l'objectif fondamental de cette présente étude consiste à préparer une nouvelle génération de supports adsorbants, sous forme de capsules gélifiées hydrophobes à base de mélanges d'argiles pontées et d'alginate. Celles-ci pourront être utilisées dans l'adsorption d'une molécule modèle : le pentachlorophenol.

4.2. Produits et appareillage

Tous les produits et appareils que nous avons utilisé dans nos expérimentations sont présentés dans la partie APPENDICE B.

4.3. Préparation des adsorbants

Les différentes capsules gélifiées sont obtenues par encapsulation de plusieurs mélanges d'argiles pontées hydrophobes et d'alginate de sodium. Les argiles pontées utilisées sont de deux natures différentes:

- * complexe inorgano-montmorillonite-alginate de sodium (**CIM-AS**)
- * complexe organo-inorgano montmorillonite-alginate de sodium (**COIM-AS**)

Pour préparer ces différentes matrices, nous avons effectué les opérations suivantes.

4.3.1. Purification de la bentonite

Le traitement de la bentonite permet de la débarrasser des phases cristallines qui l'accompagnent (tel que le quartz, le feldspath, la calcite...etc.), de

remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par le sodium, et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies de tailles inférieures à 2 μm . Celles-ci correspondent à la montmorillonite homoinique sodique que nous symboliserons dans la suite par: *montm-Na*.

4.3.2. Préparation des solutions pontantes

La préparation des solutions intercalantes à base d'aluminium (PCBA) et à base de fer (PCBF), fournissant respectivement des polycations hydroaluminiques $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ et hydroferriques $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$, est réalisée selon des conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement [136].

PCBA

- ✓ Rapport molaire : $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 1,8$
- ✓ Concentration finale en Al = 0,1M
- ✓ Concentration de NaOH = 0,225M
- ✓ Concentration de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,5\text{M}$
- ✓ Temps de vieillissement de la solution = 48 heures.

PCBF

- ✓ Rapport molaire $[\text{OH}]/[\text{Fe}] = 2$
- ✓ Concentration finale en Fe = 0,2M
- ✓ Concentration de NaOH = 0,75M
- ✓ Concentration de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,43\text{M}$
- ✓ Temps de vieillissement de la solution = 10 jours

4.3.3. Intercalation de la montmorillonite

4.3.3.1 Complexes inorgano-montmorillonites CIM

La préparation de ces matrices appelées complexes inorgano-montmorillonite et désignées par CIM est basée sur un phénomène d'échange cationique directe entre les cations Na^+ présents dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite purifiée et les polycations d'aluminium ou de fer selon les conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement [136].

- * Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5% (m/m)
- * Rapport molaire ($[Al]/\text{montm-Na}$) = 4 mmoles/g
- * Rapport molaire ($[Fe]/\text{montm-Na}$) = 5 mmoles/g

Nous désignerons par $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y$ et $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y$ les montmorillonites intercalées respectivement par des polycations d'aluminium et de fer.

4.3.3.2. Complexes organo-inorgano-montmorillonites COIM

Le but de cette partie de notre travail est de synthétiser deux matrices montmorillonitiques mixtes hydrophobes et organophiles à la fois que nous symboliserons par $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$ et $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$.

La procédure suivie dans la synthèse de ces complexes organo-inorgano-argileux est basée essentiellement sur l'insertion des molécules de bromure de cétyle triméthyle ammonium CTAB, un tensioactif cationique, par co-adsorption sur les piliers oxyhydroxydes métalliques de ces solides argileux microporeux, selon les conditions opératoires optimisées antérieurement [136].

- * Rapport molaire ($\text{montm Al}_x(\text{OH})_y/\text{CTAB}$) = 5 mmoles/g
- * Rapport molaire ($\text{montm Fe}_x(\text{OH})_y/\text{CTAB}$) = 4 mmoles/g
- * Concentration massique de la suspension CIM): 0,5 %.
- * Concentration massique de la solution CTAB : 2 g/l.

4.3.4. Encapsulation des matrices CIM et COIM

Le produit de base que nous avons utilisé dans l'encapsulation des différentes argiles pontées est l'alginate de sodium. Nous rappelons que l'alginate est défini, chimiquement, comme étant un copolymère linéaire constitué avec des blocs des acides résiduels de (1-4) β -D Mannuronique et C5 L-Gluronnique dont la structure chimique est représentée précédemment.

Dans cette partie de notre travail, nous avons jugé utile d'étudier les paramètres essentiels qui gouvernent cette encapsulation.

Dans cette étude, les paramètres recherchés donc sont la forme de gel (capsule ou sphère) et l'hydrophobie. Pour atteindre ce but, nous avons choisi d'examiner l'influence des paramètres ci-dessous sur l'encapsulation.

- la taille des capsules gélifiées (Φ)
- le rapport argile pontée/alginate de sodium (AP/AS)

Le principe dans l'encapsulation consiste à immobiliser une certaine quantité de matrice adsorbante solide hydrophobe dans un gel d'alginate. Ceci est réalisable en mélangeant initialement la suspension de l'argile ciblée (CIM ou COIM) avec la solution d'AS suivie immédiatement par un titrage avec une solution de CaCl_2 .

Ainsi, nous avons préparé plusieurs types de capsules en fonction de leurs tailles ($1,5 \text{ mm} < \Phi < 2,5 \text{ mm}$) et du rapport argile pontée/alginate de sodium ($0,5 < \text{AP/AS} < 2$).

De façon générale et globale, toutes les étapes de préparation de ces capsules sont schématisées par l'organigramme dans la Figure (4.1) suivante.

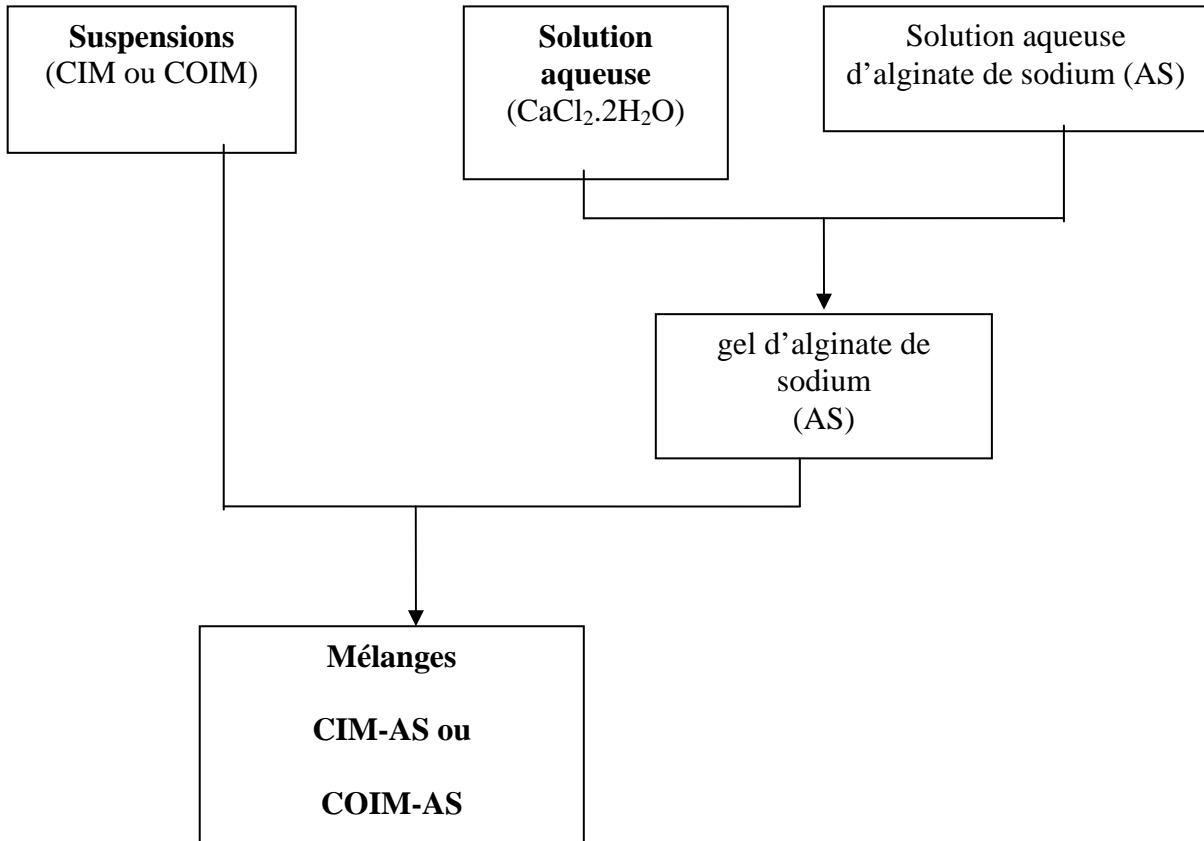


Figure 4 .1 : Organigramme montrant la procédure d'encapsulation des différentes matrices argileuses préparées

4.4. Caractérisation des capsules

Les différents types de capsules gélifiées préparées ont été caractérisées par différentes méthodes avant leur utilisation. Le but recherché est de déterminer le taux de gonflement **S (%)**, les densités apparente (**d_{app}**) et réelle (**d_r**), la porosité (**ε**) et le volume poreux total (**V.P.T**).

Par ailleurs, les différentes capsules utilisées ont été analysées spécifiquement par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque produit.

4.4.1. Taux de gonflement S (%)

Des pesées de 2g de chaque type de capsule sont mises chauffées. L'évolution du taux de gonflement en fonction du temps est suivie par pesage des masses des capsules à des intervalles de temps différents jusqu'à l'obtention des masses constantes. Celles –ci indiquent en effet l'évaporation totale de l'eau contenue fixée dans les capsules.

Le taux de gonflement des capsules est déterminé à travers la relation suivante :

$$S(\%) = \left(\frac{m_0 - m_s}{m_0} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

où

m_0 : représente la masse initiale de la capsule (g).

m_s : représente la masse après séchage (g).

4.4.2. Mesure des densités

4.4.2.1. Densité apparente (d_{app})

Le principe consiste à remplir et à entasser le pycnomètre de volume ($V=5$ ml) par une masse m de capsules gélifiées. La densité apparente est déterminée par la relation suivante

$$d_{app} = \frac{(m_1 - m_{pv})}{V_{pv}} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (4.2)$$

où

m_{pv} : représente la masse du pycnomètre vide (g).

V_{pv} : représente le volume du pycnomètre vide (cm^3)

m_1 : représente la masse totale (capsule+pycnomètre) (g).

4.4.2.2. Densité réelle (d_r)

Une masse connue de capsules de diamètre 2.5 mm séchées initialement à 40 ° C et un volume V (mL) de benzène sont introduits dans un pycnomètre de volume égal à 5 ml. Comme le niveau de benzène baisse, qui a la propriété de

remplir les pores des capsules. Le pycnomètre est pesé après réajustement après 24 heures de contact.

La densité réelle est donnée par la formule suivante :

$$d_r = \frac{(m_2 - m_1)}{V} - \left(\frac{m_b}{\rho_b} \right) \quad (4.3)$$

où

m_1 : représente la masse du pycnomètre vide (g).

m_2 : représente la masse du pycnomètre avec les capsules (g)

V : représente le volume du pycnomètre vide (cm^3)

m_b : représente la quantité du benzène ajouté aux capsules (g) après 24 heures

ρ_b : représente la masse volumique de benzène déterminée expérimentalement (g/cm^3) ($\rho_b = 0.88 \text{ g}/\text{cm}^3$ à 20°C).

4.4.2.3. Mesure de la porosité (ϵ)

La mesure de la porosité des différentes capsules gélifiées préparées est obtenue en utilisant un pycnomètre de volume ($V = 5 \text{ ml}$). Le principe consiste à faire des pesées avant et après remplissage avec le benzène et les matrices adsorbantes. La porosité est donnée par la relation suivante :

$$\epsilon = \left(\frac{V_v}{V_a} \right) = \left(\frac{1}{(\rho_b \times V_a)(m_0 - m_1)} \right) / \rho_b (V_0 - V_a) \quad (4.4)$$

où

ρ_b : représente la masse volumique du benzène (g/cm^3).

V_a : représente le volume des capsules + intersticiel (cm^3).

m_1 : représente la masse (pycnomètre + capsule gélifiées) (g).

m_0 : représente la masse (pycnomètre + capsule + benzène dans les pores + benzène surnageant) (g).

m_v : représente la masse du pycnomètre vide (g).

* V_0 : représente le volume (des capsules + benzène dans les pores + benzène surnageant (cm^3).

* V_v : représente le volume du vide (cm^3).

4.4.2.4. Mesure du volume poreux total

Le volume poreux total V.P.T est calculé à partir de la densité apparente d_{app} des capsules et de la densité réelle d_r par la relation suivante :

$$V.P.T = \left[\left(\frac{1}{d_{app}} \right) - \left(\frac{1}{d_r} \right) \right] \left(\frac{1}{\rho_b} \right) \quad (4.5)$$

Où

d_{app} : représente la densité apparente (g/cm^3)

d_r : représente la densité réelle (g/cm^3)

4.4.3 Analyse par spectrophotométrie Infra-rouge (IRTF) :

L'appareil utilisé est spectrophotomètre à transformé de Fourier de marque Shimadzu type 8900 . L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel localisé pour l'acquisition et le traitement des résultats sur une gamme 400-4000 cm^{-1} .

La préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes de capsules gélifiées séchées préalablement à 60 ° Cet finement broyées avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C .Le mélange est compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse. Nous obtenons aussi des pastilles solides transparente

4.5. Préparation de l' adsorbat

De tous les chlorophenols, le pentachlorophenol (PCP), dont la structure a été présentée précédemment, est le plus toxique. Il est en effet reconnu actuellement que la toxicité augmente au fur et à mesure que le nombre d'atomes de chlore porté sur le noyau aromatique augmente.

Sa présence dans les eaux potables à des concentrations de l'ordre de 0,1 $\mu g.L^{-1}$ lui confère déjà un goût et une odeur désagréable. Pour ces raisons, il a été

recommandé une concentration maximale de $0,4\mu\text{g.g}^{-1}$ afin de protéger la vie aquatique.

Dans cette étude, le choix de la concentration initiale C_0 et la longueur d'onde de quantification en UV (λ_{max}) sont respectivement $50\ \mu\text{moles.L}^{-1}$ et 320 nm [136]. Les caractéristiques de ce composé sont dressées dans le Tableau 4.1 ci-après.

4.5.2. Etalonnage des solutions

La solution du micropolluant organique utilisé (pentachlorophenol) est préparée à des concentrations inférieures à leur solubilité dans des flacons teintés ou sombres. Vu que la solubilisation du PCP est très difficile, nous avons soumis la solution mère à une d'agitation pendant une durée de 9 jours dans un endroit sombre.

Nous avons donc utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de PCP de concentration donnée à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions filles ou étalons de concentrations bien déterminées.

Après filtration, les solutions filles ainsi préparées sont, immédiatement, analysées par la spectroscopie UV-Vis dans les mêmes conditions. Par la suite, nous avons établi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance au maximum DO_x de la bande d'absorption en fonction de la concentration C_x .

Tableau 4.1 : Caractéristiques du pentachlorophenol utilisé.

Poids atomique uma	326,5
Solubilité dans l'eau à 20 ° C S_{eau} (g .kg ⁻¹)	0, 014
pKa	4,75
Point de fusion (°C)	191
Point d'éclair (°C)	79 en coupelle fermée 85 en coupelle ouverte
Temperature d'auto ignition (°C)	715
Limites d'exposition dans l'air (%) en volume	1,5 à 9

4.6. Application à l'adsorption

4 .6.1. Etude cinétique

Cette étude cinétique consiste à déterminer le temps de contact (ou temps de pseudo-équilibre) dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de PCP par les capsules gélifiées.

L'opération expérimentale consiste à introduire dans une série de flacons de 250 ml des mêmes masses de capsules hydrophobes ($m = 0,1\text{g}$) auxquelles sont ajoutés des mêmes volumes de la solution de PCP ($v = 100\text{ mL}$). L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante, dans un secoueur à des agitations de 210 coups par minute ($\text{cps}\cdot\text{min}^{-1}$).

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 jusqu'à 24 heures de contact. Après filtration, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde maximale appropriée du PCP ($\lambda_{\text{max}} = 320\text{ nm}$).

Pour chaque prélèvement, nous avons effectué trois fois la même analyse et chaque point expérimental correspond à la moyenne arithmétique de trois analyses effectuées dans les mêmes conditions.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes

$$C = f(t) \text{ ou } \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \times 100 = f(t) \quad (4.6)$$

Où

C_0 : représente la concentration initiale de la solution de PCP ($\mu\text{mole}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_e : représente la concentration résiduelle de la solution de PCP ($\mu\text{mole}\cdot\text{L}^{-1}$).

4.6.2. Isothermes d'adsorption

L'adsorption des molécules de pentachlorophénol par les capsules gélifiées est réalisée en réacteur discontinu. Nous introduisons des masses (m) de capsules gélifiées, variant de 0 à 100 mg, auxquelles nous ajoutons un même volume (100 mL) de la solution micropolluante du PCP ($C_0 = 50\ \mu\text{moles}\cdot\text{L}^{-1}$). Ces flacons fermés sont placés dans un secoueur avec une oscillation de $210\ \text{cps}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant un temps de contact moyen de 24 heures au bout duquel l'équilibre adsorbant-adsorbat est supposé déjà atteint. Après séparation solide-liquide par filtration sous vide, les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par la spectroscopie UV-Vis à la même longueur d'onde $\lambda = 320\text{ nm}$

Les isothermes d'adsorption $Q = f(C_r)$ sont réalisées à température ambiante (20° C) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons.

4.6.3. Etude du pH

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. L'étude de l'adsorption du PCP sur les capsules gélifiées est effectuée, selon le cas pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 11 en milieu acide, neutre et basique.

Le choix de cette gamme est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption en fonction des différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec l'hydroxyde de sodium NaOH ou de l'acide chlorhydrique HCl et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

4.6.4. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités du PCP adsorbées (exprimées en μmoles de soluté par gramme de solide adsorbant) est donné par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4.7)$$

où

C_0 : concentration initiale du PCP ($\mu\text{mole.L}^{-1}$).

C_e : concentration du PCP à différents temps ($\mu\text{mole.L}^{-1}$).

V : volume de la solution (mL).

m : masse des capsules (g).

Q_e : représente la quantité adsorbée du PCP par unité de masse des capsules ($\mu\text{moles.g}^{-1}$).

CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSION

5.1. Caractérisation des capsules gélifiées

différentes capsules gélifiées sphériques obtenues ont été photographiée à l'aide d'un appareil numérique et représentées par la Figure (5.1) suivante.

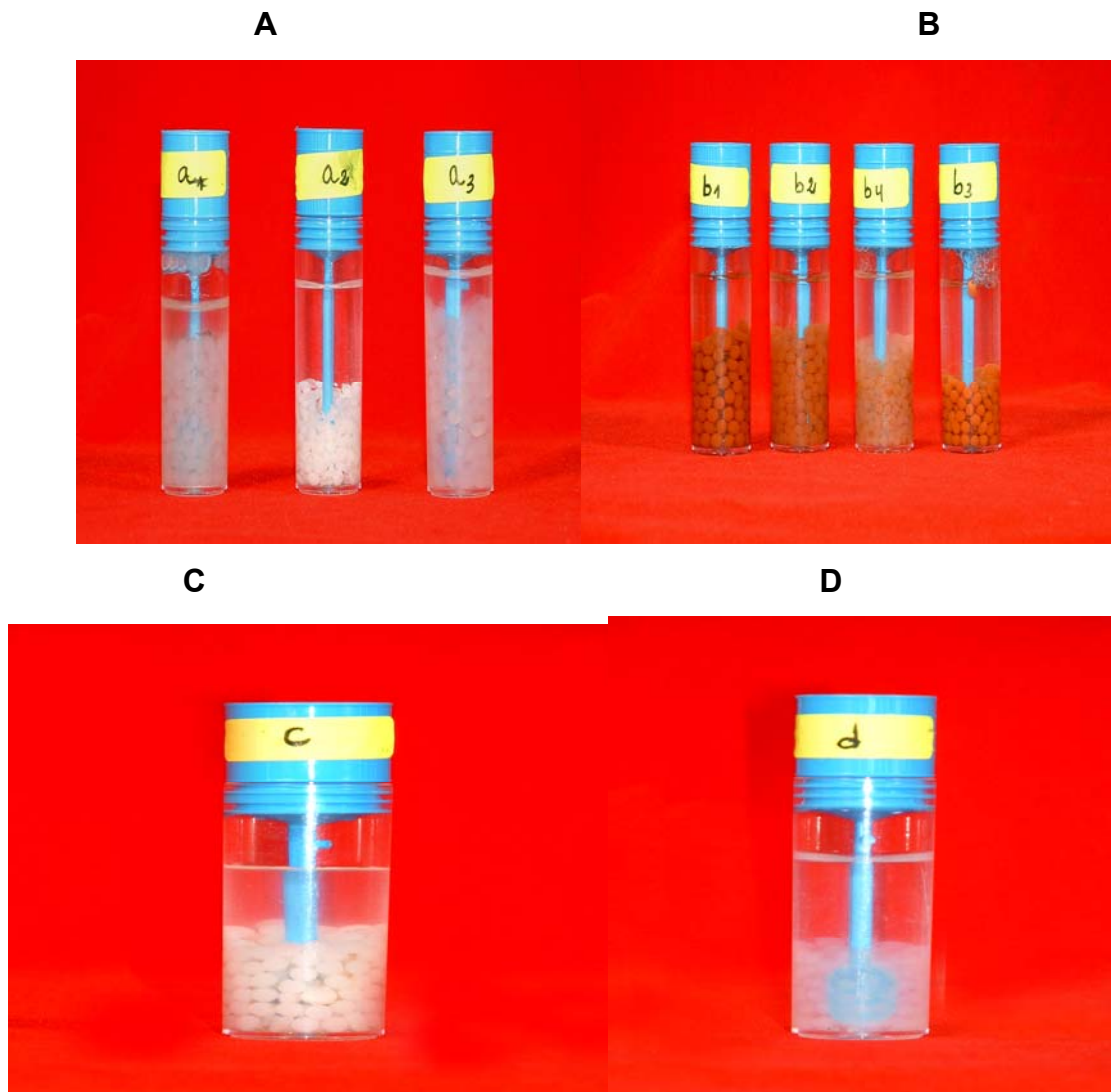


Figure 5.1 : Photos montrant les capsules des différents échantillons préparés
 A- $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y$, $\text{montm-Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$
 B- $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y$, $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB}$
 C- montm-Na
 D- AS seul

Les différentes caractéristiques des capsules gélifiées obtenues avec les paramètres optimums $r = 2$ et $\Phi = 2,5$ mm sont données dans le Tableau 5.1 suivant :

Tableau 5.1 : Caractéristiques des capsules gélifiées

Type de capsule	Taux de gonflement (%)	Volume poreux total (cm ³ /g)	Porosité (%)	Densité apparente (g/cm ³)	Densité réelle (g/cm ³)
Montm-Al _x (OH) _y -AS	97,25	0,58	0,31	0,63	0,93
Montm-Al _x (OH) _y -CTAB-AS	97,45	0,59	0,32	0,63	0,94
Montm-Fe _x (OH) _y -AS	97,6	0,56	0,34	0,64	0,94
Montm-Fe _x (OH) _y -CTAB-AS	97	0,56	0,34	0,64	0,923
AS	97	0,52	0,33	0,63	0,93

L'examen de ces résultats montre globalement que les valeurs de chaque caractéristique sont presque identiques pour l'ensemble des capsules gélifiées préparées, indiquant par là, qu'elles varient indépendamment de la nature des capsules.

5.1.2 Analyse infrarouge IRTF

L'analyse spectroscopique infra-rouge des différentes capsules préparées nous a permis d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans ces capsules.

Comme il y'a une similitude dans les spectres entre les argiles à piliers d'aluminium et ceux du fer, nous nous limiterons à présenter uniquement les spectres IRTF de l'argile pontée au fer qui semble être la plus efficace. Ainsi, nous regroupons les spectres IRTF des différents échantillons dans les Figures (5.2- 4) ci-après.

1) Capsules à base de complexes CIA

montm-Fe_x(OH)_y

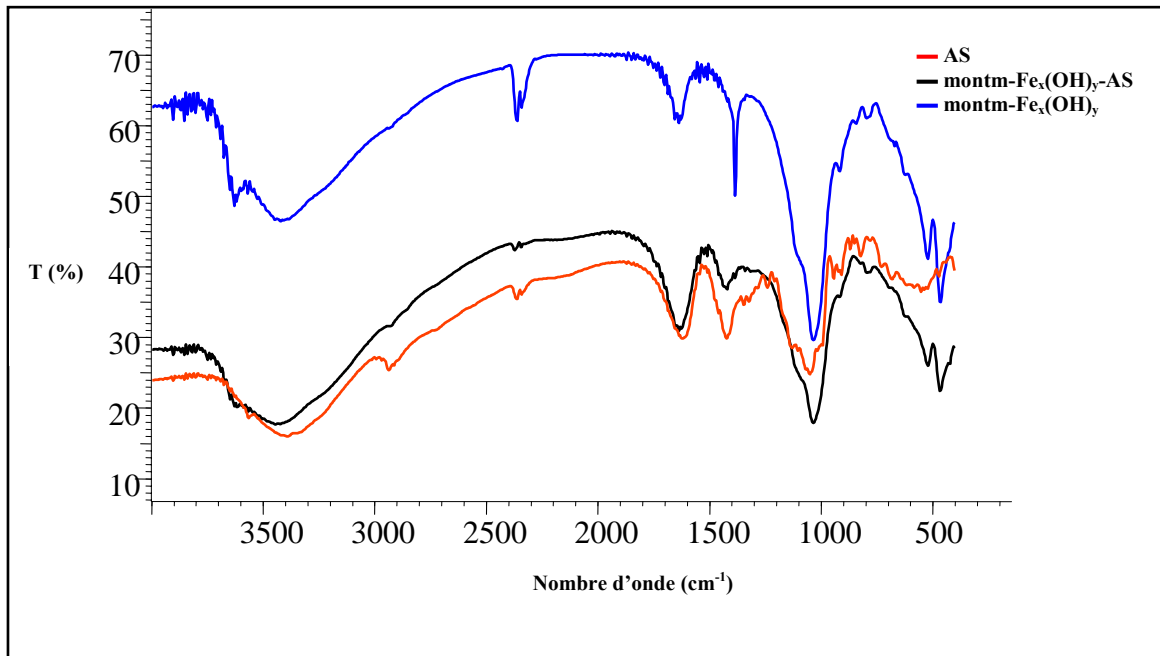


Figure 5.2 : Spectres IRTF des différentes capsules étudiées

De façon générale, ces spectres présentent les phénomènes suivants :

Le premier pic localisé à 3400 cm^{-1} est attribué aux vibrations de valence des groupements hydroxyles **OH**.

L'apparition d'une nouvelle bande localisée entre [2000 et 1500 cm^{-1}] est due à la présence de l'alginate de sodium **AS**.

La deuxième bande très intense qui présente un pic aux environs de 1100 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison **C-O** de l'acide carboxylique.

Nous remarquons aussi la disparition de la bande située entre 3000 et 2000 cm^{-1} dans la matrice montm-Fe_x(OH)_y-AS.

2) Capsules à base de complexes COIA

montm-Fe_x(OH)_y-CTAB

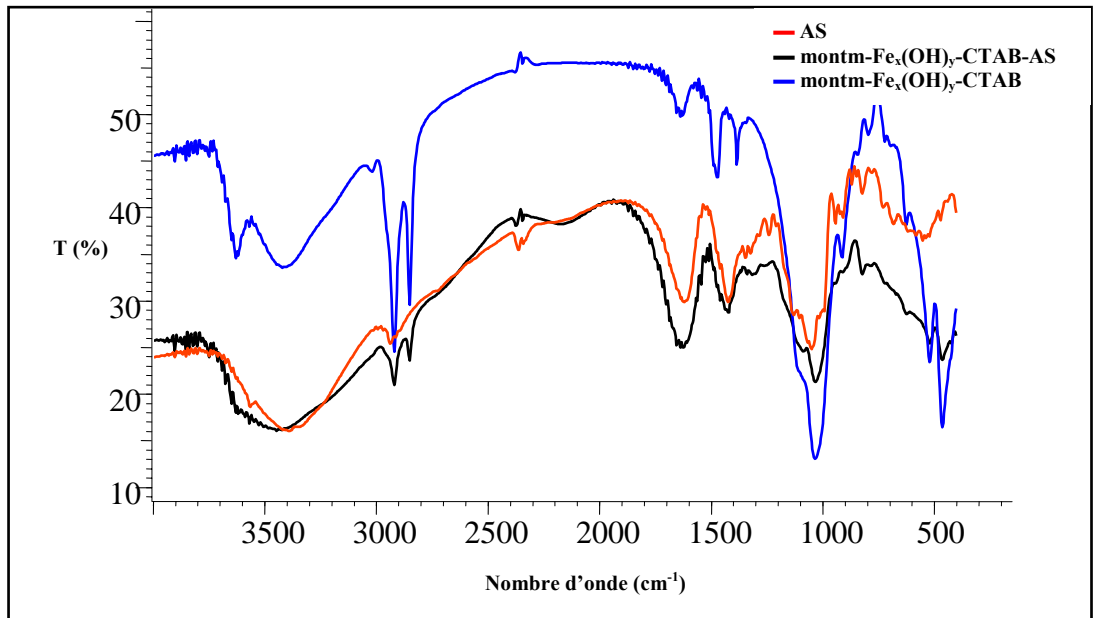


Figure 5.3 : Spectres IR des capsules COIA étudiées

Les spectres IR présentés dans la Figure (5.3) présentent des bandes caractéristiques situées entre 4000 et 2500 cm⁻¹ relatives aux complexes CIA, modifiées par CTAB et encapsulées par l'alginate de sodium AS. Globalement, nous remarquons les phénomènes suivants :

L'existence d'un pic intense situé aux environs 3400 cm⁻¹ qui caractérise la liaison **O-H** du groupement hydroxyle de l'eau qui se trouve dans les matrices adsorbantes montm-Fe_x(OH)_y-AS, montm-Fe_x(OH)_y-CTAB-AS ainsi que dans l'alginate AS .

La disparition de la bande d'absorption située entre 1000 et 500 cm⁻¹ attribuée à la vibration de déformation du groupement **CH₃**. Celle-ci pourrait être, en effet, masquée, à la fois par d'autres bandes du tensioactif CTAB et celles de l'alginate de sodium utilisé dans l'encapsulation.

Un pic intense localisé aux alentours de 1600 cm^{-1} caractérisant la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'acide alginique AS et de la matrice $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB-AS}$.

3) Capsules à base de $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB-AS-PCP}$

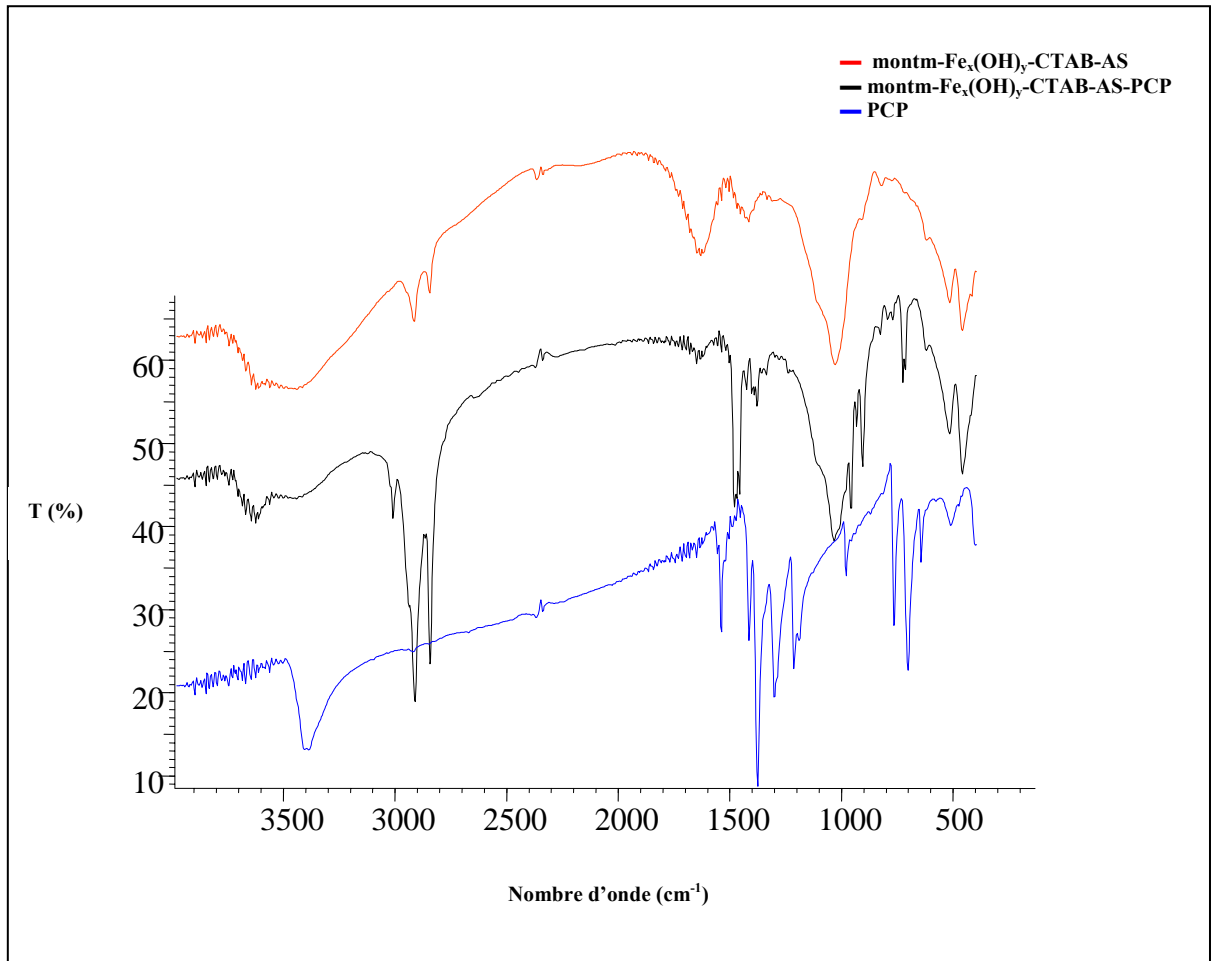


Figure 5.4 : Spectres IR des capsules étudiées

Les spectres IR des échantillons obtenus présentent des bandes d'absorption caractéristiques des capsules gélifiées. Elles sont situées à 1000 cm^{-1} et à 500 cm^{-1} dans le spectre du support $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB-AS}$ saturé par le PCP et qui n'apparaissent pas dans le spectre de ce support vierge avant adsorption. Ceci confirme, une de plus, la présence des molécules de PCP dans les capsules de type $\text{montm-Fe}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB-AS}$ utilisées dans l'adsorption.

5.2. Cinétique d'adsorption

5.2.1. Influence du diamètre de la sphère

Nous avons effectué plusieurs tests de cinétique d'adsorption en fonction des paramètres choisis. Les différents résultats obtenus sont donnés sous forme de courbes $C_r=f(t)$ et $(C_0-C_e)/C_0=f(t)$ et sont représentés dans les Figures (5.5-5.7) suivantes:

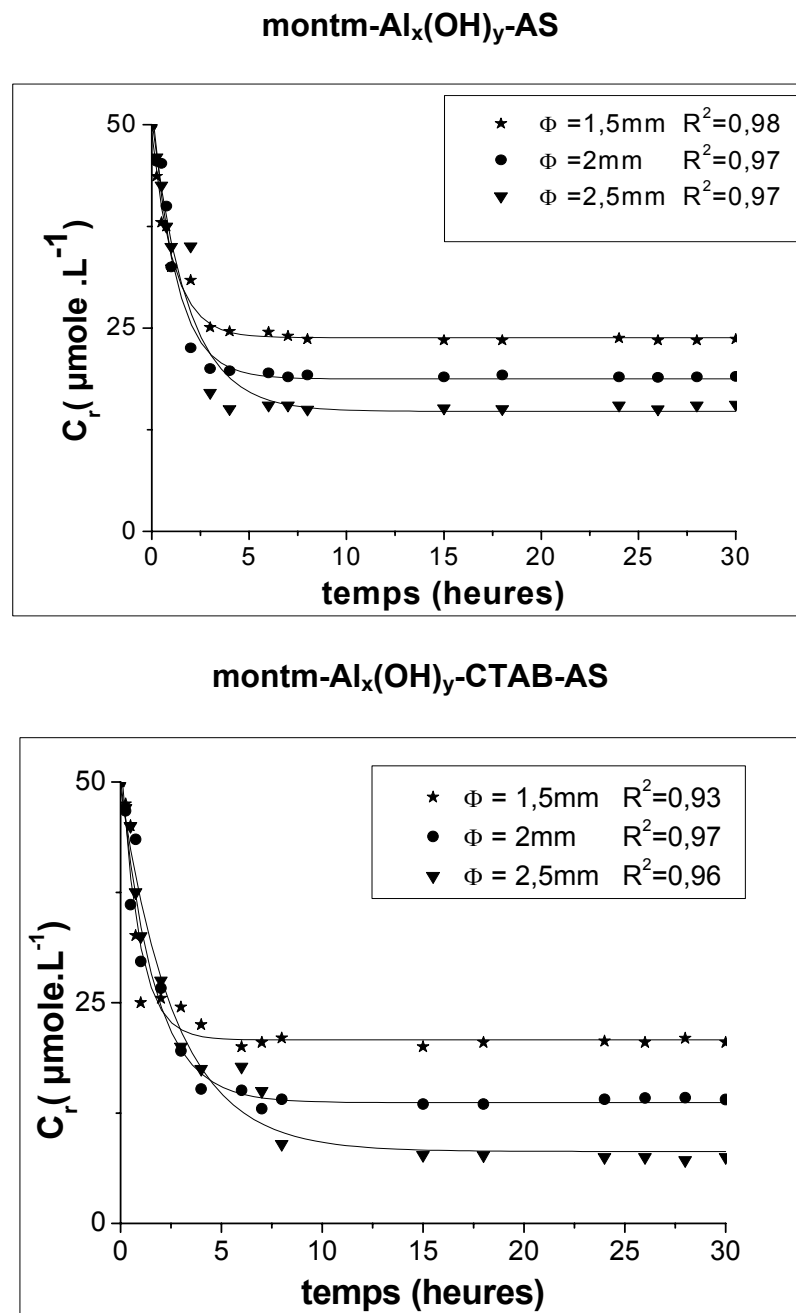
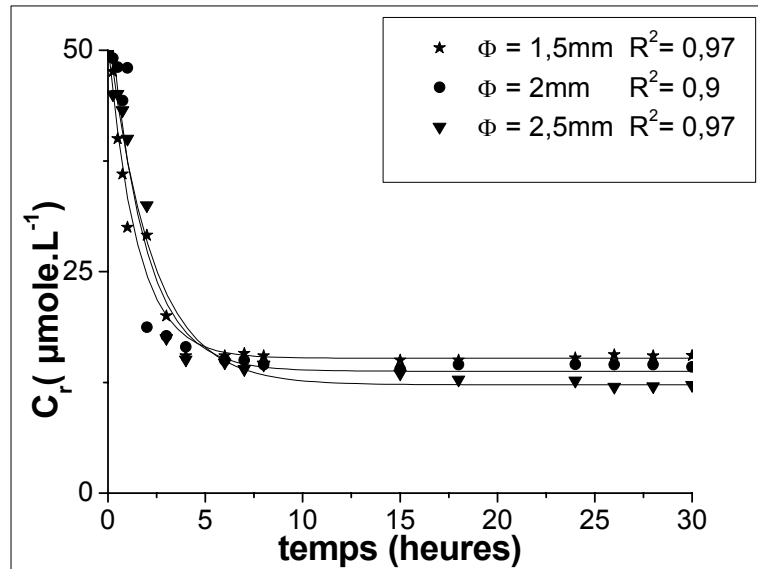


Figure 5.5 : Evolution de la concentration du PCP sur les capsules à base d'argiles pontées à l'aluminium en fonction du temps à pH=5

montm-Fe_x(OH)_y-AS



montm-Fe_x(OH)_y-CTAB-AS

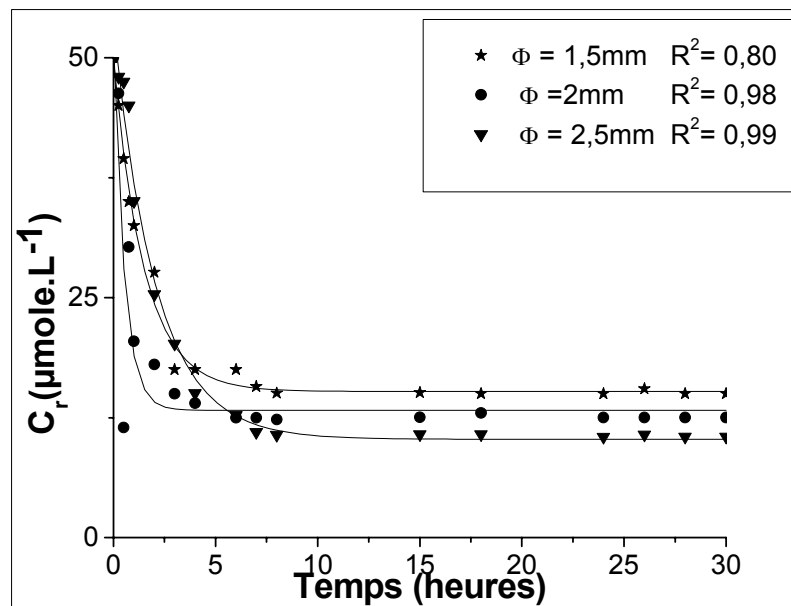


Figure 5.6 : Evolution de la concentration du PCP sur les capsules à base d'argiles pontées au fer en fonction de temps à pH=5

AS

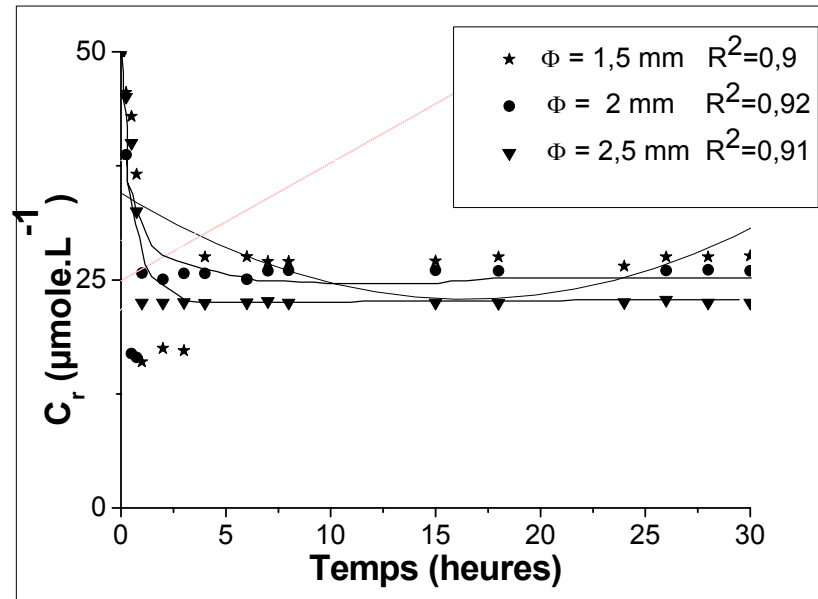


Figure 5.7 : Evolution de la concentration du PCP sur les capsules gélifiées de différentes tailles à base d'alginate seul en fonction du temps à pH=5

L'examen de toutes ces courbes montre clairement qu'elles sont de même allure et indiquent que l'adsorption du PCP augmente au fur et à mesure que la taille Φ de la sphère gélifiée augmente.

Du point de vue cinétique, ces courbes montrent aussi de façon très claire que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 5 à 7 heures de contact, entre l'adsorbant et l'adsorbant, quelque soit la nature de la capsule.

Ce phénomène peut s'expliquer de la manière suivante : les capsules de diamètres plus élevés et ayant plus de quantité d'adsorbants et donc de surfaces plus grandes pourraient contenir beaucoup plus de sites actifs. Ceci se traduit automatiquement par des rétentions supplémentaires d'autres molécules de PCP .

De façon très générale, toutes les courbes de l'étude cinétique que nous avons réalisé se subdivisent en deux zones :

- *La première zone*, située entre 0 et 5 heures, montre que l'adsorption commence très rapidement avec des taux de rendement de l'ordre de 75 % de PCP pour une concentration résiduelle de l'ordre de $10 \mu\text{moles.L}^{-1}$.

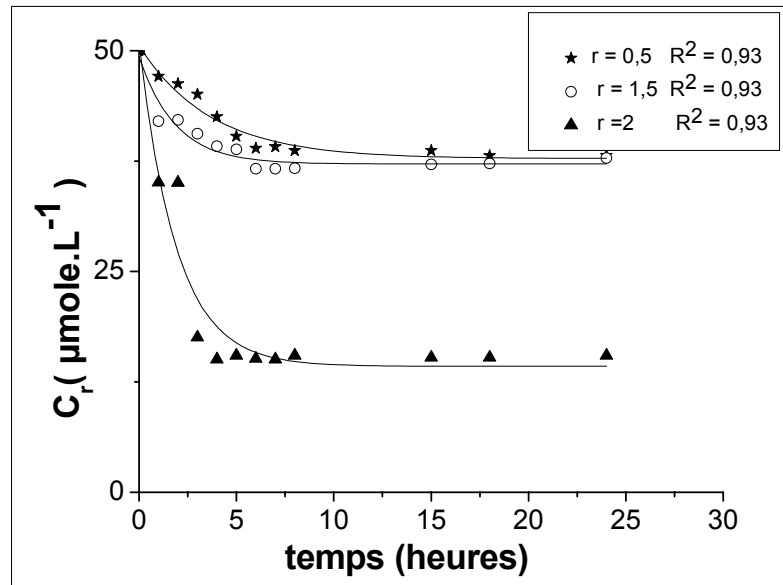
- *La deuxième zone*, située entre 7 et 30 heures, représentée sous forme d'un plateau, montre clairement la saturation des capsules. A ce stade, nous pouvons penser que nous sommes dans une phase de pseudo équilibre où l'adsorption de PCP continue toujours mais de façon très lente comme le suggèrent plusieurs auteurs aujourd'hui. En effet, ces résultats sont en parfait accord avec ceux déjà obtenus dans d'autres études relatives à l'adsorption de certains composés phénoliques sur des capsules à base du charbon actif [137] et du chitosane [138].

5.2.2. Influence du rapport Argile pontée/ Alginate de sodium :(AP/AS)

En étudiant l'influence du rapport $r = \text{AP/AS}$, nous constatons que les courbes sont de mêmes allure que celles déjà obtenues dans le cas de l'influence de la taille de la sphère.

Les courbes correspondantes sont représentées dans les Figures (5.8 et 5.9) suivantes.

montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{-AS}$



montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{-CTAB-AS}$

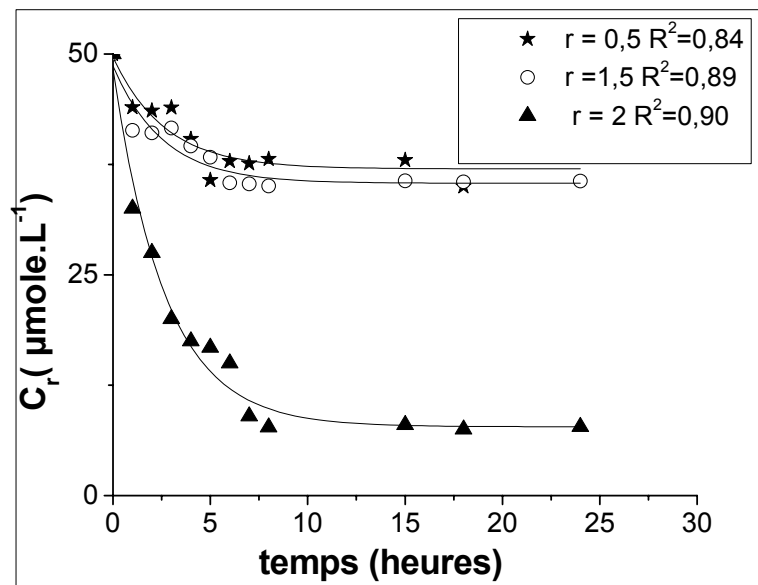


Figure 5.8 : Influence du rapport $r = \text{AP}/\text{AS}$ sur la cinétique d'adsorption du PCP sur les capsules à base d'argiles pontées à l'aluminium en fonction du temps à $\text{pH} = 5$

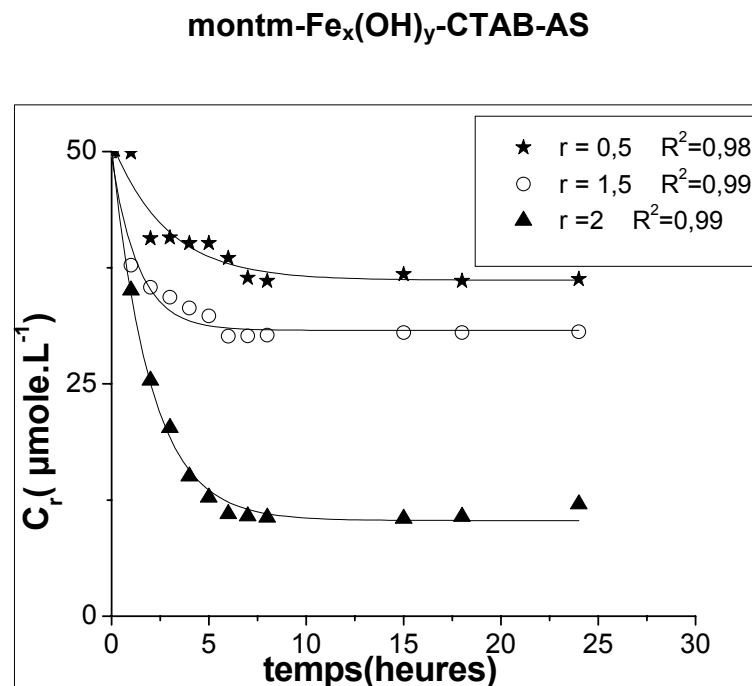
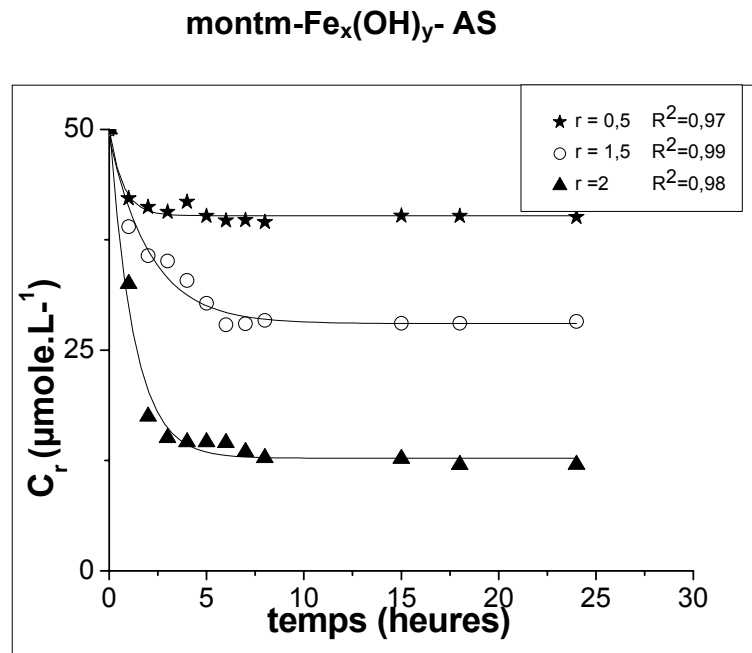


Figure 5.9 : Influence du rapport $r=AP/AS$ sur la cinétique d'adsorption du PCP sur les capsules à base d'argiles pontées au fer en fonction du temps à $pH=5$

L'examen des Figures (5.8-9), montre que les meilleurs taux d'élimination du PCP sont obtenus lorsque le rapport AP/AS est le plus élevé ($r = 2$).

Ceci s'explique par le fait que ces capsules dont le rapport AP/AS est le plus élevé contiennent beaucoup plus de montmorillonites pontées immobilisées

dans le gel AS. Par conséquent, elles retiennent encore plus et davantage les molécules du soluté utilisé. Ainsi, plus la quantité d'argile pontée encapsulée dans le gel est importante et plus les molécules de PCP sont adsorbées.

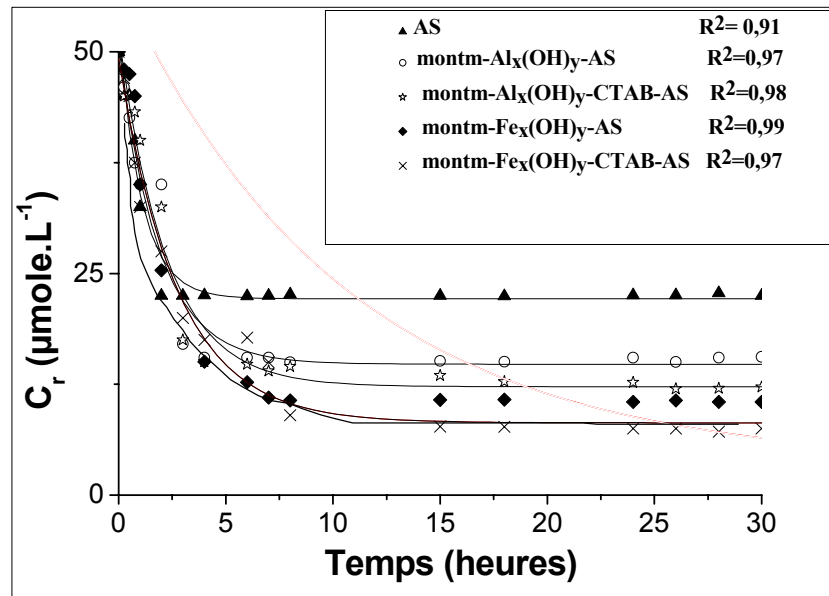
Encore une fois, ces constatations sont en parfait accord avec certains résultats publiés relatifs à l'adsorption des chlorophenols sur charbon actif immobilisé dans AS [111].

En se basant sur ces résultats, nous pouvons donc avancer de tirer les conclusions suivantes relatives aux paramètres optimums d'encapsulation:

- Les meilleurs rendements sont enregistrés pour les capsules gélifiées ayant le diamètre le plus élevé .
- Plus le rapport AP/AS est élevé et plus la rétention du PCP est meilleure .

Nous présentons par la Figure (5.10) montrant l'évolution de la concentration du PCP sur les capsules préparées uniquement par les paramètres optimums sus-cités, en fonction de temps.

$\Phi = 2,5 \text{ mm}$



AP/ AS = 2

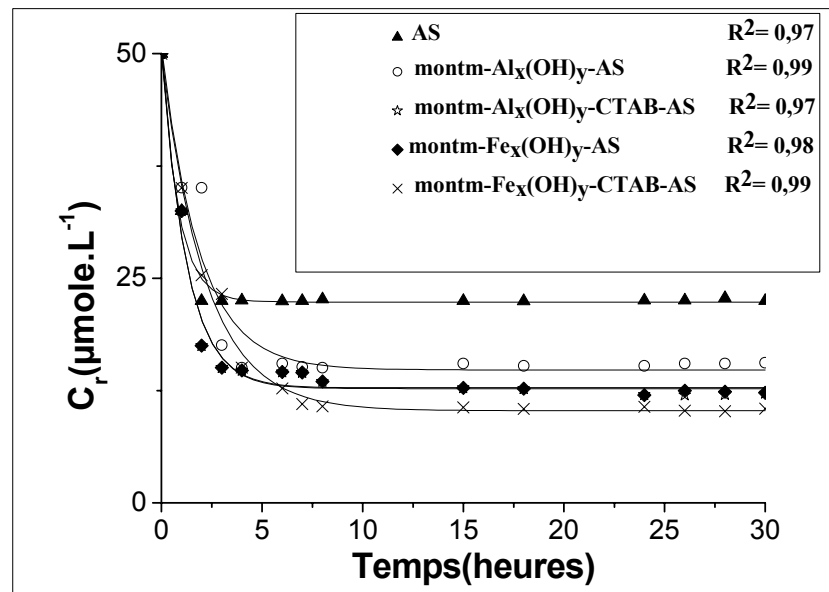


Figure 5.10 : Evolution de la concentration du PCP sur différents types de capsules en fonction de temps

L'étude de ces différentes courbes permet de classer les efficacités de ces différents nouveaux supports selon l'ordre séquentiel suivant:

AS < montm-Al_x(OH)_y-AS < montm-Al_x(OH)_y-CTAB-AS < montm-Fe_x(OH)_y-AS < montm-Fe_x(OH)_y-CTAB-AS.

Arrivés à ce stade de notre étude, nous nous sommes posés la question suivante : Est-ce que les capsules gélifiées peuvent garder leur forme et leur cohérence dans la durée, Autrement dit est-ce qu'elles sont stables au-delà de 30 heures (temps que nous avons utilisé dans nos tests expérimentaux)

Pour répondre à cette question, nous nous sommes proposées de pousser ce temps au maximum afin de pouvoir rapporter des éléments de réponse à cette question qui nous semble cruciale et très importante.

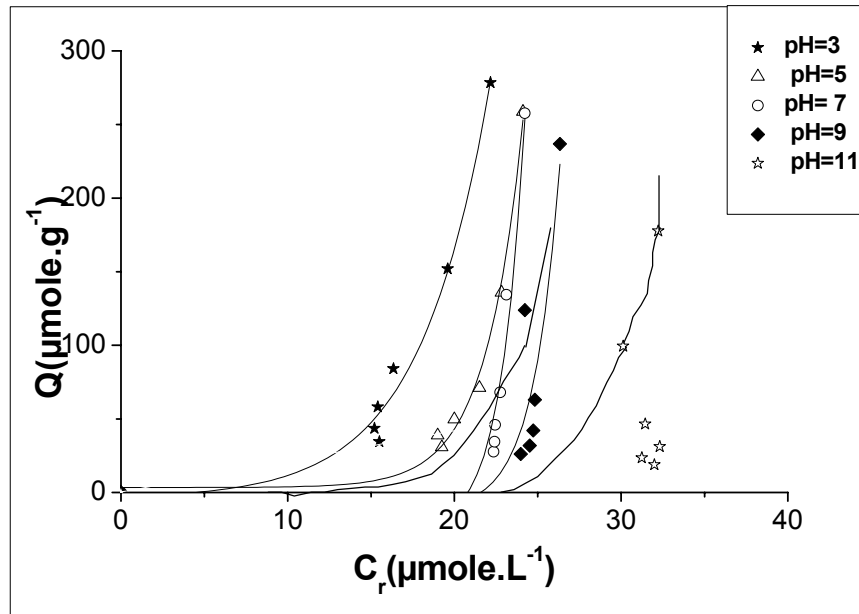
5.3. Isothermes d'adsorption

Dans cette partie, nous présentons seulement les isothermes d'adsorption du PCP obtenues avec les capsules gélifiées préparées selon les conditions opératoires optimisées suivantes :

- Taille de capsule : $\Phi = 2,5$ mm
- Rapport $r = AP/AS = 2$
- pH variant de 3 à 11

Les différentes isothermes correspondantes sont présentées dans les Figures (5.14-16) suivantes :

montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -AS



montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB-AS

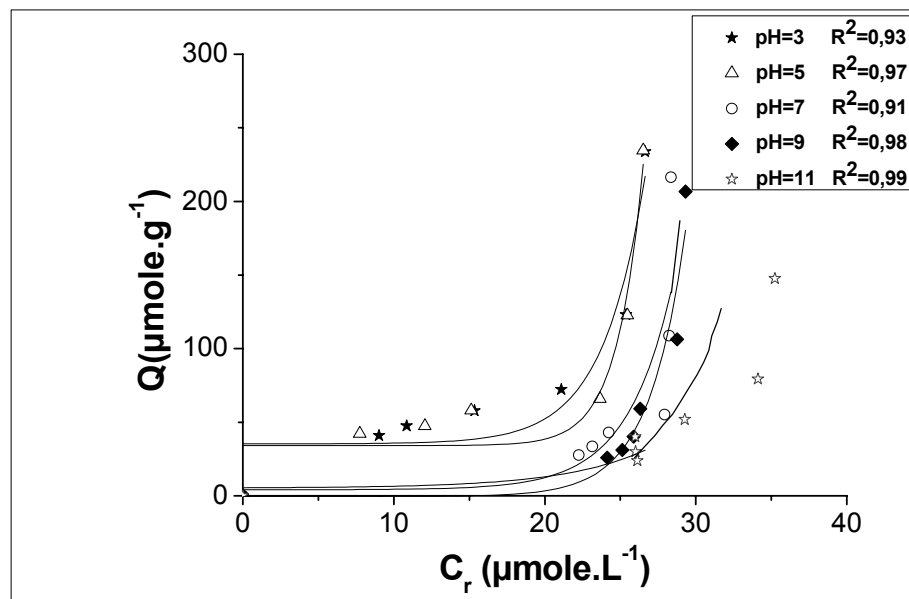
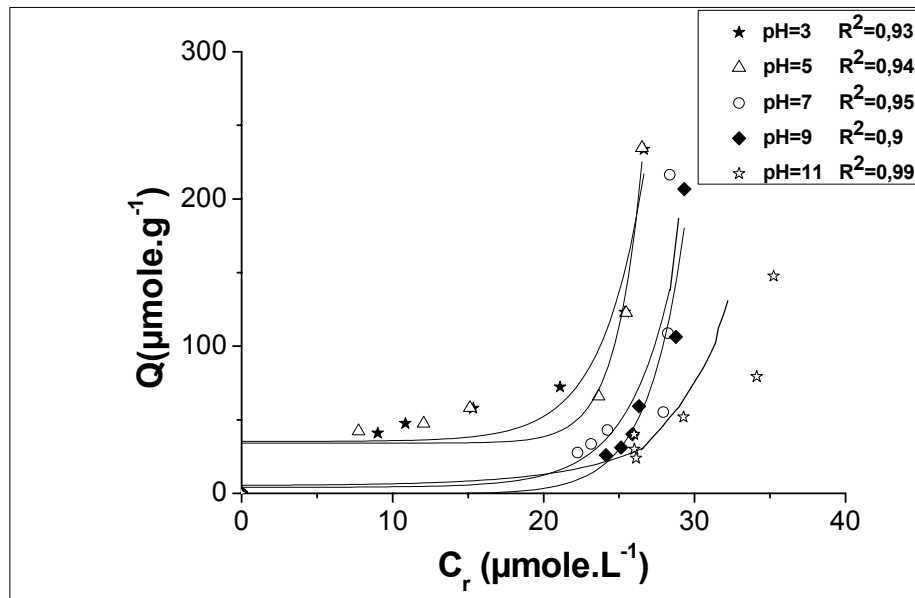


Figure 5.11 : Isothermes d'adsorption du PCP sur capsules gélifiées à base d'argile pontée à l'aluminium à différents pH

montm-Fe_x(OH)_y-AS



montm-Fe_x(OH)_y-CTAB-AS

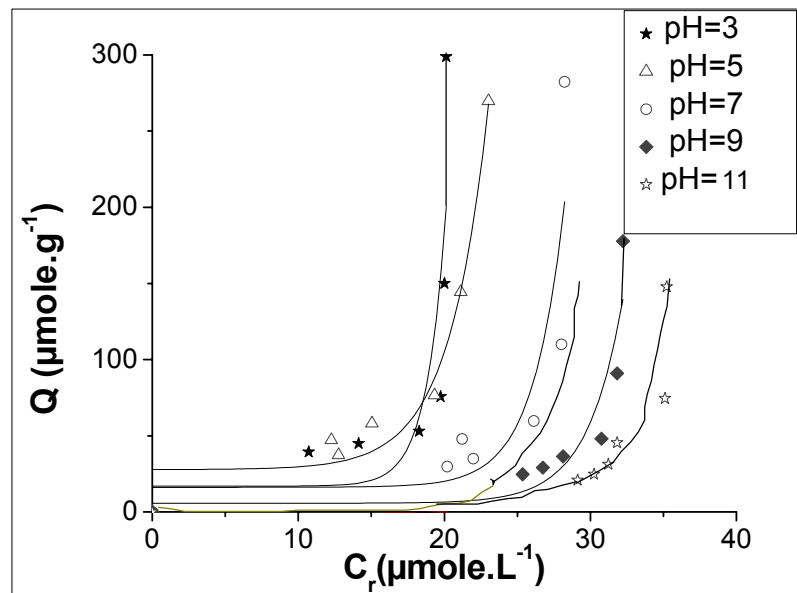


Figure 5.12: Isothermes d'adsorption du PCP sur capsules gélifiées à base d'argile pontée au fer à différents pH

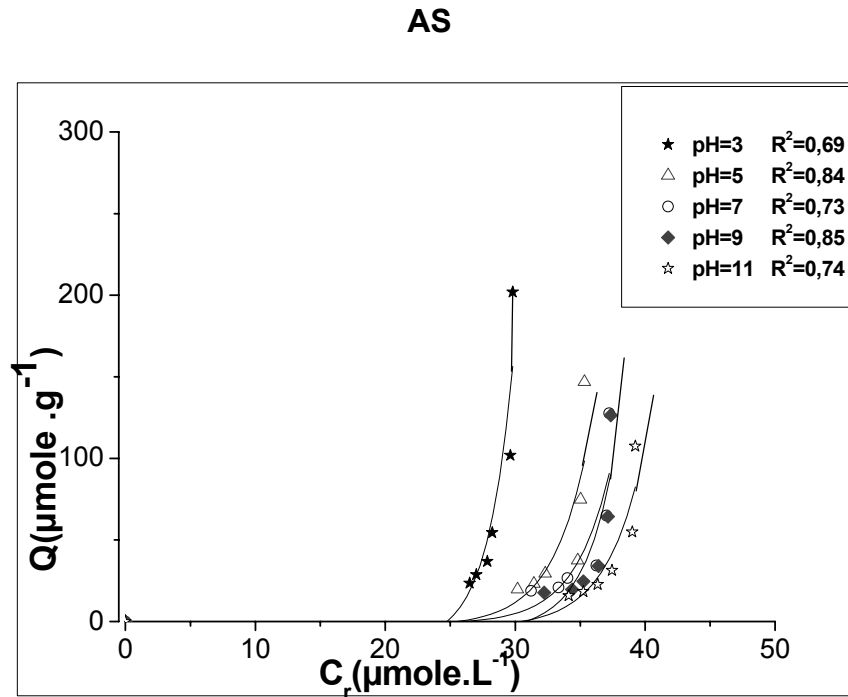


Figure 5.13 : Isothermes d'adsorption du PCP sur capsules gélifiées à base d'alginate seul à différents pH

De façon globale, l'examen de ces différentes isothermes montre clairement qu'elles s'approchent de l'isotherme de classe **S1** selon la classification de Giles [134].

Ces courbes isothermes montrent des différences plus ou moins marquées entre les capacités de rétention., selon la nature de la capsule adsorbante.

L'étude comparative de ces différents isothermes montre la supériorité des capsules gélifiées de montm-Fe_x(OH)_y-CTAB-AS où des taux d'adsorption élevés, de l'ordre de 300 μmoles.g⁻¹, ont été obtenus à des concentrations résiduelles de l'ordre de 20 μmoles.L⁻¹.

L'étude de l'influence du pH du milieu sur l'adsorption (Figure 5.14-5.16) montre de façon générale, que l'adsorption du PCP aux faibles concentrations résiduelles Cr, est meilleure à pH acide.

Ceci s'explique par le fait que les molécules du PCP se dissocient partiellement dans l'eau et donnent deux espèces: la forme non dissociée C_6Cl_5OH et la forme anionique appelée pentachlorophénolate $C_6Cl_5O^-$.

Le processus de fixation des molécules de PCP peut s'expliquer probablement par les interactions de type attraction électrostatique entre les charges négatives du l'ion pentachlorophenolate $C_6Cl_5O^-$ et les charges positives des sites d'adsorption situés sur la surface des capsules gélifiées.

Par ailleurs, les forces de type d'interactions polaires pourraient avoir lieu entre la surface des capsules gélifiées et les chaînes hydrocarbonées aromatiques.

La rétention des molécules du PCP pendant une durée de 30 h à $T=20^\circ C$ est dûe probablement à la grande hydrophobie acquise par la présence d'un grand nombre de groupements hydroxyliques et carboxyliques existants dans la chaîne de l'alginate de sodium comme le montre le mécanisme que nous proposons ultérieurement dans la partie discussion générale des résultats.

Ces conclusions ont été formulées par certains auteurs [111,138] qui ont montré, eux aussi, que les molécules de PCP s'adsorbent bien sur capsules gélifiées.

Pour plus de détail et de discussion, nous avons jugé qu'il était intéressant d'exploiter encore plus tous nos résultats expérimentaux en utilisant une modélisation mathématique des différents phénomènes étudiés que nous représentons dans la partie suivante.

5.4. Modélisation mathématique

Il est impérativement intéressant de vérifier si certains modèles mathématiques de la littérature scientifique permettent la description mathématique ces résultats expérimentaux.

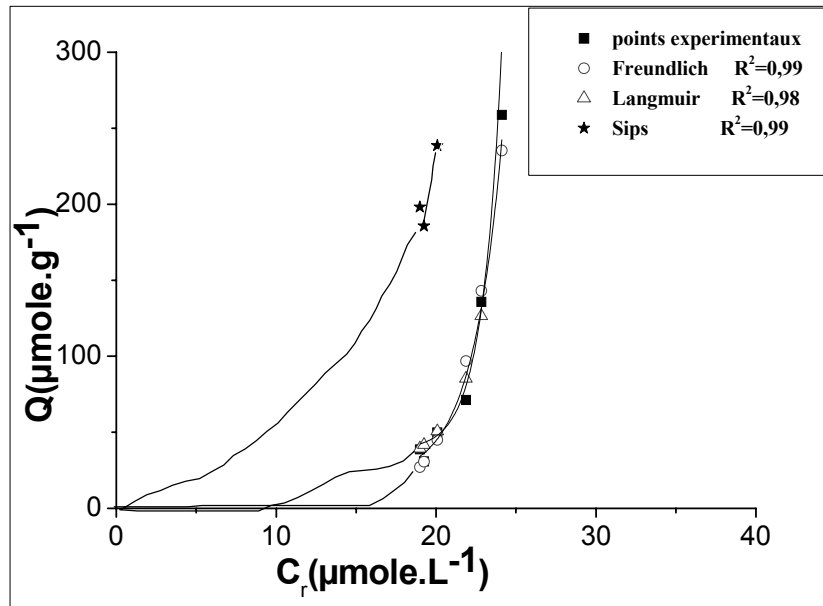
En effet, l'étude expérimentale de l'adsorption du pentachlorophenol PCP sur les différents supports préparés, nous a permis de traiter des résultats d'adsorption à l'aide de trois modèles: modèle de Sips, modèle Freundlich et modèle de Langmuir que nous représentons dans le Tableau (5.2) suivant

Tableau 5.2 : Modèles de Langmuir; Freundlich et Sips (ou Langmuir-Freundlich combiné) et leurs formes linéaires.

Modèle	Equation	Forme linéaire	paramètres
Langmuir	$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{k_1 Q_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e}$	Q_{\max} k_1
Freundlich	$Q_e = k_f C_e^{1/n}$	$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	k_f $1/n$
Sips	$Q_e = Q_{\max} \frac{k_{lf} C_e^{1/n}}{1 + k_{lf} C_e^{1/n}}$	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{1 + k_{lf} Q_{\max} C_e^{1/n}}$	Q_{\max} k_{lf} $1/n$

Nous nous limiterons à représenter uniquement les résultats obtenus à pH=3 (donnant les meilleurs résultats) dans les Figures (5.17-5.18) suivantes. Les autres résultats à différents pH sont donnés dans la partie APPENDICE F .

montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{-AS}$



montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{-AS}$

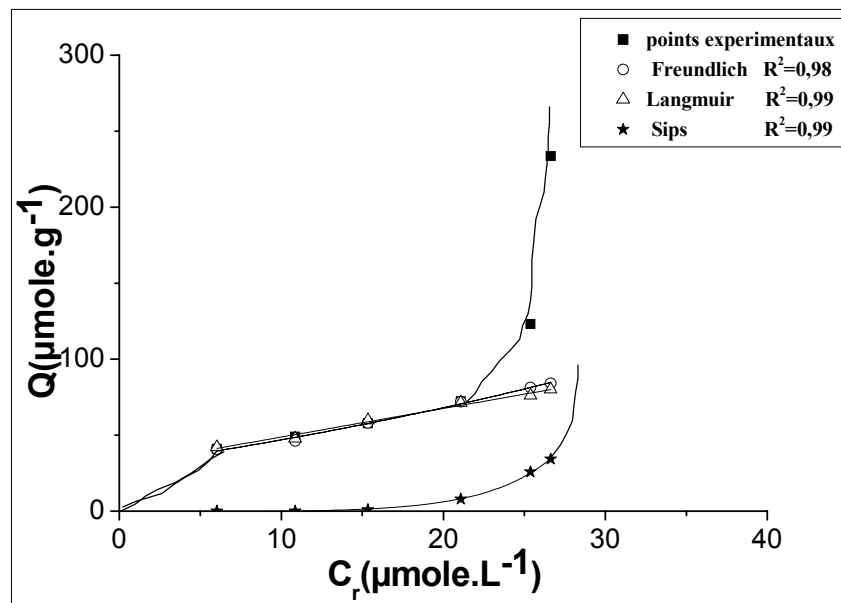
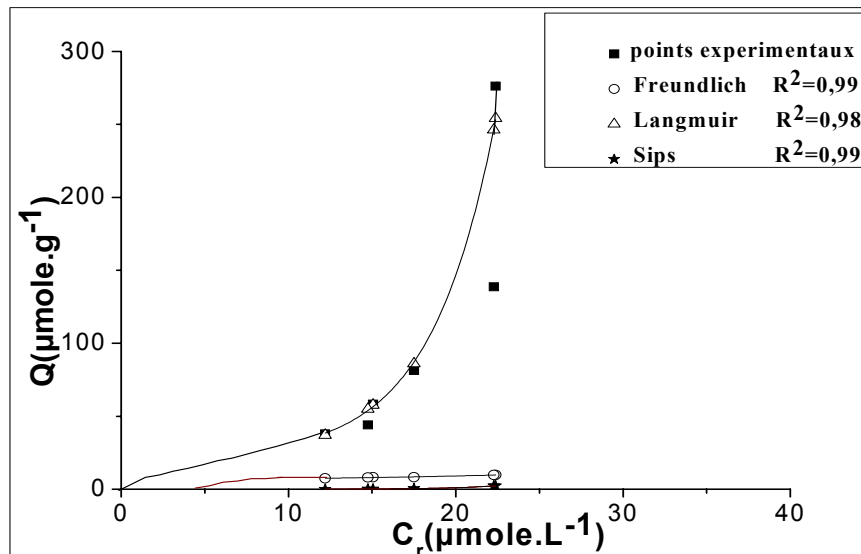


Figure 5.14 : Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type CIM selon Sips, Langmuir et Freundlich.

montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB-AS



montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB-AS

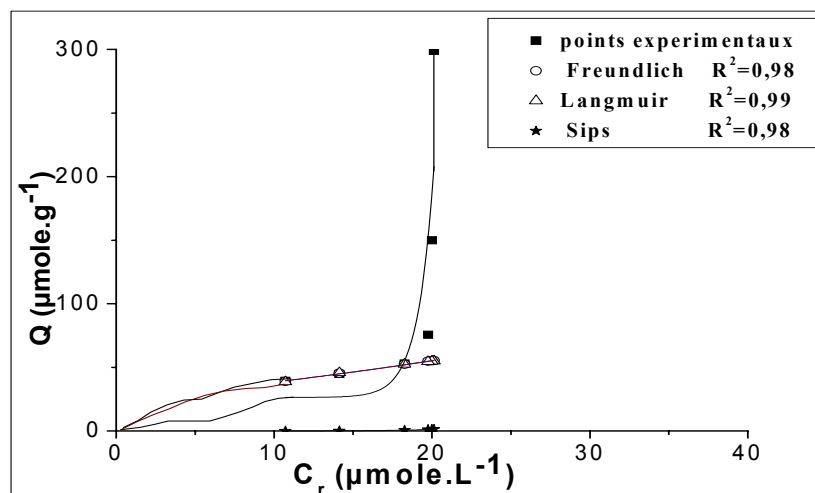


Figure 5.15 : Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type COIM selon Sips, Langmuir et Freundlich.

L'application de ces trois modèles nous a permis, non seulement, de trouver une meilleure corrélation avec nos points expérimentaux, mais aussi, de calculer les paramètres liés à chaque modèle que nous représentons dans le Tableau 5.2 suivant :

Sips		Langmuir		Freundlich		pH	Typ e de capsules adsorbantes
Qmax (μ mole / g)	K _{if} R^2	Qmax (μ mole / g)	b (g/ μ mole)	K 1/n	R^2		
344	$9,66 \cdot 10^{-10}$ 0,9061	42	0,0397 0,9615	$1,3 \cdot 10^{-3}$ 3,9 0,9929		3	montm-Al _x (OH) _y -AS
588	$5,66 \cdot 10^{-11}$ 0,9169	13	0,0398 0,9879	$7,5 \cdot 10^{-11}$ 9 0,9835		5	
145	0,95 1	2	0,0425 0,9973	$3,4 \cdot 10^{-35}$ 26 0,9967		7	
30	$1,1 \cdot 10^{-10}$ 0,9863	2	0,0390 0,9163	$1,2 \cdot 10^{-32}$ 24 0,9770		9	
33	$7 \cdot 10^{-11}$ 0,8645	0.2	0,0316 0,9584	n.d 107 0,9850		11	
909	$9 \cdot 10^{-09}$ 0,9094	43	0,0383 0,9926	2,3 0,45 1		3	montm-Al _x (OH) _y - CTAB-AS
0	$4,4 \cdot 10^{-9}$ 1	87	0,0230 0,9228	2,8 1,07 0,9882		5	
$1,5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-8}$ 0,9502	29	0,0299 0,9947	7,64 0,25 0,9913		7	
145	$1 \cdot 10^{-12}$ 0,9235	11	0,0251 0,9091	$2,5 \cdot 10^{-6}$ 4,8 0,9917		9	
156	$7 \cdot 10^{-12}$ 0,9984	10	0,0227 0,9463	$5 \cdot 10^{-8}$ 5,7 0,9979		11	
181	$5,6 \cdot 10^{-7}$ 0,9673	149	0,0436 0,9533	9,4 0,66 0,9994		3	montm-Fe _x (OH) _y -AS
164	$1 \cdot 10^{-8}$ 0,9602	93	0,1011 0,8792	1,8 1,2 0,9908		5	
56	$2 \cdot 10^{-10}$ 0,9738	11	0,033 0,9755	$3,5 \cdot 10^{-3}$ 3,1 0,9880		7	
80	$2,7 \cdot 10^{-11}$ 0,9600	7	0,379 0,9949	$6,8 \cdot 10^{-11}$ 8 0,9853		9	
98	$1 \cdot 10^{-10}$ 0,8413	11	0,0260 0,9898	$1,03 \cdot 10^{-5}$ 2 0,9953		11	
232	$7 \cdot 10^{-10}$ 0,9973	105	0,0544 0,9770	10,3 0,55 0,9924		3	montm-Fe _x (OH) _y - CTAB-AS
127	$8 \cdot 10^{-9}$ 0,8520	66	0,0337 0,9658	0,15 2 0,9832		5	
95	$3,5 \cdot 10^{-10}$ 0,8853	19	0,0297 0,9595	$1,4 \cdot 10^{-8}$ 7 0,9671		7	
111	$4,5 \cdot 10^{-11}$ 0,9119	10	0,0282 0,9960	$1,2 \cdot 10^{-7}$ 6 0,9694		9	
15	$4,7 \cdot 10^{-12}$ 0,9596	6	0,0269 0,9710	$5 \cdot 10^{-5}$ 1 0,9859		11	

Tableau 5.3 : Les paramètres des modèles de Sips, Langmuir et Freundlich

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont très élevés et s'approchent de l'unité (1). Celle-ci confirme, en effet, la bonne corrélation de ces résultats avec les points expérimentaux. De plus, les modèles de Langmuir et de Freundlich s'approchent visiblement des résultats expérimentaux.

Les valeurs du paramètre de Freundlich ($1/n < 1$) indiquent de façon générale que l'adsorption du PCP est beaucoup plus importante en milieu acide ($\text{pH}=3$) sur les capsules gélifiées de type montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB-AS et montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB-AS que pour les autres.

Les valeurs ($1/n > 1$) suggèrent que les liaisons d'adsorption sont fragiles et plutôt de type physique. Les molécules de PCP ne s'accrochent aux capsules que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient plus facile. Ainsi, la quantité adsorbée augmente et les premières molécules fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale ce qui se traduit par une couche bien adsorbée.

Par ailleurs, nous remarquons des différences notables au niveau des capacités maximales d'adsorption Q_{max} . De plus, nous constatons que les capsules gélifiées de type COIM adsorbent deux fois plus que celles à base de CIM notamment avec les capsules de type montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB-AS.

Les modèles de Sips et de Langmuir nous ont permis aussi de déterminer les taux de rétention qui sont de l'ordre de $200 \mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}$ à des concentrations résiduelles de $25 \mu\text{moles}\cdot\text{L}^{-1}$.

DISCUSSION GENERALE

A la fin de cette étude dont le but principal est la préparation de nouveaux supports adsorbant hydrophobes, il apparaît de façon claire et évidente que les différentes capsules gélifiées adsorbantes préparées sont très efficaces mais n'adsorbent pas le pentachlorophenol avec la même capacité.

Globalement, la supériorité des capsules gélifiées à base des capsules COIM est bien marquée. De plus, elle met en évidence l'importance du rôle joué à la fois par la taille des capsules et par le rapport d'argile pontée/alginate de sodium (AP/AS).

L'analyse des capsules par le spectroscopie IRTF confirme à la fois l'existence de l'alginate AS et la co-adsorption des molécules de CTAB dans les différentes matrices d'argiles pontées encapsulées .

Il a été montré, par ailleurs, dans l'étude cinétique et les tests d'adsorption que le pH influe considérablement sur la rétention de la molécule modèle PCP.

Globalement, pour une valeur de $\text{pH} < \text{pKa}$, les molécules du PCP existent sous forme neutre et l'adsorption est favorisée contrairement aux valeurs de pH élevées où l'adsorption est favorisée pour les espèces anioniques. Ainsi donc, plus le milieu est acide et plus l'adsorption est élevée .

Par ailleurs, nous avons montré que la taille joue un rôle très important dans la fixation des molécules de PCP. En effet, les capsules de tailles plus grosses adsorbent davantage de PCP que celles de diamètre plus petits.

Les résultats de l'étude cinétique du PCP sur ces différents types de capsules gélifiées montrent, en général, que le temps de contact (ou le temps de pseudo-equilibre) adsorbant-adsorbat est très rapide avec des valeurs qui avoisinent 5 à 7 heures de contact.

Concernant l'influence du rapport AP/AS, nous avons constaté, une tendance globale à l'augmentation de l'adsorption du PCP dans le même sens que le rapport AP/ AS, quelquesoit la nature des capsules gélifiées. Plus ce rapport est élevé et plus la rétention du PCP est rapide et importante ; ceci confirme la grande affinité de ces nouveaux supports gélifiées envers les chlorophénols et les composés organiques en général.

Si on compare les différentes isothermes obtenues, il apparait de façon précise que l'évolution dans l'adsorption est dûe à un effet compétiteur lié, à la fois, à la nature des capsules gélifiées et à l'influence du pH de milieu.

Afin de mieux comprendre les différences d'adsorption, selon le type des capsules gélifiées, il faut reprendre la structure physico-chimique ainsi que la microporosité et la charge de la surface des différents capsules utilisées comme nous le suggérons dans le mécanisme proposé suivant

Du point de vue mécanisme, on peut penser, en se basant sur la structure chimique de l'alginate de sodium, qui est riche en groupements hydroxyle (OH) et en groupements carboxylate (COO^-) qu'il y'aurait création de nouveaux sites actifs supplémentaires sur la surface des capsules gélifiées et qui permettraient de retenir encore plus davantage de soluté PCP par le polymère alginate de sodium .

D'autre part et pour des valeurs de $\text{pH} < \text{pKa}$, nous pensons tout de même que la rétention des molécules de PCP sur les différentes capsules gélifiées se ferait grâce aux attractions électrostatiques entre les charges négatives de $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ et les charges positives des sites actifs de ces capsules.

CONCLUSION

Dans cette présente étude, plusieurs types de billes ou capsules sphériques gélifiées à base de mélange d'argiles pontées et de gel d'alginate ont été préparées. Le but principal étant l'utilisation de ces nouveaux supports gélifiés dans l'adsorption des micropolluants organiques et/ou inorganiques susceptibles de polluer les eaux.

Nous avons montré, dans ce présent travail, qu'il était possible de préparer, à partir de différents mélanges (argile pontée-gel d'alginate), plusieurs classes de billes sphériques gélifiées de tailles différentes.

Dans le procédé de préparation, il est important de citer les principaux facteurs qui gouvernent l'immobilisation de produits solides dans un gel d'alginate par encapsulation. Ces paramètres sont :

- la taille de la capsule (diamètre de la sphère)
- le rapport AP/AS
- le temps de contact entre capsules et PCP.

Les résultats de caractérisation obtenus dans cette étude montrent que ces billes sphériques gélifiées se caractérisent généralement par des taux de gonflement élevés.

L'étude des efficacités de ces différentes billes dans l'adsorption du PCP nous a permis de tirer un certain nombre de conclusions que nous présentons de la façon suivante:

- Le temps de pseudo-équilibre d'adsorption est atteint au bout de (5-7) heures pour l'ensemble de capsules. Ce temps de contact capsule-PCP a été poursuivi jusqu'à environ 50 heures de contact afin d'examiner sa stabilité dans le

temps. Celui-ci a montré qu'au delà de 30 heures, toutes les billes sphériques préparées commencent à perdre leurs formes sphériques et leurs cohérences, entraînant en conséquence, la désorption totale des molécules de PCP initialement adsorbées.

Pour toutes les capsules préparées, les maximum de taux d'élimination sont obtenus aux conditions suivantes : ($\Phi=2,5\text{mm}$, $r=2$, et le temps de contact 30 heures, $\text{pH}=3$.)

Les capacités d'adsorption Q_{max} (obtenues selon les modèles de Sips et Langmuir) ainsi que les constantes d'adsorption de Freundlich (K_f et $1/n$) pour l'ensemble des billes sphériques ont été déterminées dans des conditions opératoires identiques ($\Phi=2,5\text{mm}$, $r=2$ et le temps de contact 30 heures) .

Enfin, cette étude se voulait un premier pas important dans un domaine vierge qui est celui de la nouvelle technologie d'encapsulation de matériaux adsorbants, mais la complexité de ce sujet laisse le chemin ouvert à une poursuite de travaux dans ce nouveau domaine très prometteur notamment dans :

- les essais d'adsorption sur billes sèches et solides.
- l'étude de l'influence d'autres facteurs (la température, la concentration initiale de l'adsorbat,.....etc).
- les essais d'adsorption dynamique sur lit fixe de capsules dans des colonnes.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

PCP	: Pentachlorophenol
CTAB	: Cetyl Trimethyl Ammonium de Bromide
CIA	: Complexe inorgano-argileux
COIA	: Complexe organo-inorgano- argileux
AS	: Alginate de sodium
CIM	: Complexe inorgano montmorillonitique
COIM	: Complexe organo- inorgano -montmorillonitique
AP/AS	: Rapport Argile Pontée / Alginate de Sodium
UV-VIS	: Ultra Violet –Visible
montm-Na	: Montmorillonite homoinique sodique
PCBA	: solution intercalante à base d'aluminium.
PCBF	: solution intercalante à base de fer.
$Fe_x(OH)_y$: polycation hydroferrique
$Al_x(OH)_y$: polycation hydroaluminique
S	: taux de gonflement
d_{app}	: densité apparente et
d_r	: densité réelle
ε	: porosité
V.P.T	: volume poreux total
IRTF	: Infra rouge à transformé de Fourier

APPENDICE B

PRODUITS ET APPAREILS

B.1. produits

- * Chlorure de sodium NaCl cristallisé purs (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- * Chlorure d'aluminium hydraté $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (95.0-101%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- * Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- * Alginate de sodium (marque PANREAC QUIMICA).
- * Chlorure de calcium hydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%) (Marque FLUKA QUIMICA).
- * Bromure de cétyle triméthyle ammonium (marque FLUKA QUIMICA).
- * Nitrate d'argent AgNO_3 (>99%) (Marque SELECTRA).

B.2.Appareils

- * Balance analytique de marque SARTORIUS.
- * Agitateur mécanique de marque ; HEIDOLPH (type : RZR).
- * Centrifugeuse (BAUJAHR de type : 00702.)
- * Pompe péristaltique (ACHTUNG)
- * pH mètre (EUTECH PH 510.)
- * Secoueur (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).
- * Etuve (ICHOR salgatoryan).
- * Agitateur magnétique.
- * Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE).
- * Spectrophotomètre UV/VIS marque (SHIMADZU-1700).
- * Spectrographe infrarouge marque (SHIMADZU, série : FTIR-8900).
- * Pycnomètre marque (WITEG, type : DIN 12797).

APPENDICE E

LES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PCP SUR LES CAPSULES GELIFIEES

E.1.montm-Al_x(OH)_y-AS

			La quantité adsorbée ($\mu\text{mole.g}^{-1}$) Pour différents modèles			
pH	m(mg)	$C_r(\mu\text{mole.L}^{-1})$	Expérimental	Langmuir	Freundlich	Sips
3	10	22, 1587	278, 4132	302, 08	266, 724	239, 84
	20	19, 6031	151, 98	144, 97	164, 455	170, 51
	40	16, 35	84, 125	76, 41	80, 363	74, 715
	60	15, 11	58, 15	61, 93	58, 869	47, 479
	80	15, 20	43, 5	62, 86	60, 262	49, 198
	100	15, 5	34, 5	66, 08	65, 097	55, 226
5	10	24, 123	258, 77	306, 49	235, 387	417, 34
	20	22, 828	135, 77	126, 56	124, 963	367, 00
	40	21, 867	71, 23	85, 48	96, 922	324, 41
	60	20, 0855	49, 85	50, 765	44, 957	238, 45
	80	18, 991	38, 747	39, 43	27, 101	198, 09
	100	19, 254	30, 75	41, 77	30, 687	185, 70
7	10	24, 225	257, 75	73, 75	258, 785	145
	20	23, 125	134, 375	121, 09	75, 057	145
	40	22, 75	68, 125	61, 81	48, 559	144, 99
	60	22, 45	45, 91	44, 043	34, 097	144, 99
	80	22, 41	34, 4875	42, 39	32, 515	144, 99
	100	22, 35	27, 65	71, 22	30, 274	144, 99
9	10	26, 325	236, 75	0	233, 872	13, 988
	20	25, 224	123, 88	10, 8	83, 421	11, 803
	40	24, 825	62, 93	50, 703	56, 779	11, 018
	60	24, 731	42, 115	45, 293	51, 812	10, 834
	80	24, 522	31, 847	36, 522	42, 218	10, 428
	100	23, 975	26, 025	23, 984	24, 496	9, 385
11	10	32, 235	177, 65	0	0	22, 942
	20	30, 125	99, 375	0	0	19, 38
	40	31, 45	46, 375	43, 76	0	21, 70
	60	31, 32	31, 133	26, 181	0	21, 486
	80	31, 24	23, 45	21, 01	0	21, 352
	100	31, 19	18, 841	18, 632	0	21, 26

E.2.montm-Al_x(OH)_y-CTAB-AS

			La quantité adsorbée ($\mu\text{mole.g}^{-1}$) Pours différents modèles			
pH	m(mg)	Cr($\mu\text{mole.L}^{-1}$)	Experimental	Langmuir	Freundlich	Sips
3	10	22,3809	276,195	254,193	9,7525	142,89
	20	22,279	138,605	246,305	9,732	143,235
	40	17,5	81,25	86,08	8,723	142,264
	60	15,05	58,25	57,629	8,147	135,822
	80	14,75	44,0625	54,98	8,0736	129,00
	100	12,2	37,8	37,144	7,408	116,85
5	10	24,91	250,9	116,59	89,978	5,68
	20	24,87	125,65	116,16	98,822	5,62
	40	20,75	73,125	79,348	73,878	1,63
	60	15,85	56,916	49,86	55,243	0,252
	80	13,5	45,625	39,139	46,460	0,08
	100	12,8	37,2	36,918	43,866	0,056
7	10	26,125	238,75	103,01	17,646	2,32
	20	26	119,955	100,95	17,626	2,25
	40	25,15	62,125	87,512	17,475	0,419
	60	21,001	48,331	48,710	16,686	0,146
	80	19,25	38,437	39,141	16,318	0,127
	100	17,5	32,5	31,67	15,9248	0,033
9	10	36,125	138,75	97,99	76,032	0
	20	35,75	71,25	88,09	72,314	0
	40	32,065	44,7875	41,566	43,006	0
	60	30,45	32,583	32,684	33,445	0
	80	30,25	24,6875	31,79	32,4071	0
	100	30,05	19,95	30,93	31,390	0
11	10	38,25	117,5	62,72	76,403	0
	20	38,19	59,05	61,98	75,711	0
	40	37,25	31,875	52,102	65,527	0
	60	32,45	29,25	26,61	29,455	0
	80	31,175	23,531	23,035	23,348	0
	100	30,325	19,675	21,019	19,891	0

E.3.montm-Fe_x(OH)_y-AS

			La quantité adsorbée ($\mu\text{mole.g}^{-1}$) Pour différents modèles			
pH	m(mg)	Cr($\mu\text{mole.L}^{-1}$)	Experimental	Langmuir	Freundlich	Sips
3	10	26,6037	234,762	80,14	84,05	162,06
	20	25,387	122,69	76,203	81,386	161,43
	40	21,09	65,873	71,5	71,921	159,75
	60	15,35	58,125	59,836	58,193	102,55
	80	10,85	47,435	47,92	46,176	41,86
	100	9,025	42,25	42,142	40,840	2,5446
5	10	26,5239	233,63	67,44	123,126	55,93
	20	25,4603	123,065	66,88	116,802	55,296
	40	23,6507	72,275	65,287	106,216	53,43
	60	15,125	57,75	55,98	59,708	30,17
	80	12,052	48,937	50,85	44,559	23,98
	100	7,75	40,975	40,67	25,226	19,35
7	10	28,345	216,55	147,39	58,080	61,68
	20	28,231	108,845	138,72	57,404	59,67
	40	27,927	55,1825	119,67	55,626	49,069
	60	24,225	42,958	40,58	36,801	46,817
	80	23,147	33,566	32,934	32,242	42,77
	100	22,251	27,749	28,136	28,749	37,130
9	10	29,322	206,78	182,71	121,02	55,99
	20	28,75	106,25	116,85	102,67	55,99
	40	26,320	59,2	43,18	49,118	55,99
	60	25,881	40,198	38,33	42,691	55,99
	80	25,130	31,0875	31,916	33,387	55,99
	100	24,131	25,869	25,759	23,797	55,99
11	10	35,24	147,6	112,75	858,261	34,180
	20	34,122	79,39	99,017	78,580	25,839
	40	29,273	51,8175	32,83	53,314	21,09
	60	25,991	40,015	21,483	39,458	15,35
	80	26,005	29,993	21,518	39,51	10,85
	100	26,137	23,863	21,85	40,021	9,025

E.4.montm-Fe_x(OH)_y-CTAB-AS

			La quantité adsorbée ($\mu\text{mole.g}^{-1}$) Pour différents modèles			
pH	m(mg)	Cr($\mu\text{mole.L}^{-1}$)	Experimental	Langmuir	Freundlich	Sips
3	10	20,125	298,75	55,01	55,423	122,111
	20	20,008	149,96	54,84	55,242	118,36
	40	19,751	75,662	54,41	54,8449	111,80
	60	18,265	52,981	52,48	52,498	71,536
	80	14,132	44,835	45,74	45,483	29,84
	100	10,72	39,28	38,77	38,972	36,67
5	10	23,025	269,75	229,88	174,41	87,32
	20	21,125	144,375	164,03	143,828	86,68
	40	19,321	76,697	123,88	117,778	84,68
	60	15,05	58,25	68,31	67,329	77,43
	80	12,25	47,187	46,66	42,469	71,875
	100	12,75	37,25	50,00	46,448	64,715
7	10	28,231	282,03	98,81	265,31	40,826
	20	28,015	109,92	94,409	253,49	39,455
	40	26,125	59,867	65,98	153,18	28,097
	60	21,225	47,958	34,502	35,204	8,191
	80	21,991	35,011	35,88	45,762	10,275
	100	20,2	29,8	28,57	24,762	5,92
9	10	32,225	177,75	94,81	91,626	14,65
	20	31,82	90,9	83,21	85,054	14,64
	40	30,75	48,125	62,148	69,545	14,31
	60	28,125	36,458	36,503	41,134	14,31
	80	26,750	29,0625	29,238	30,625	14,04
	100	25,35	24,65	23,871	22,320	13,77
11	10	35,225	147,75	102,22	0	1,324
	20	35,102	74,49	95,81	0	1,272
	40	31,823	45,442	33,64	0	1,163
	60	31,225	31,291	29,69	0	0,675
	80	30,25	24,687	24,71	0	0,113
	100	29,125	20,875	20,47	0	0,016

APPENDICE D

LES RESULTATS DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DU PCP SUR LES CAPSULES GELIFIEES.

D.1-Influence de diamètre

D.1.1.montm-Al_x(OH)_y-AS

Temps(heures)	Φ=1,5mm		Φ=2mm		Φ=2,5mm	
	C _r (μmole.L ⁻¹) ₁)	R (%)	C _r (μmole.L ⁻¹) ₁)	R(%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)
0	50	0	50	0	50	0
0,25	43,65 47,6	12,7	45,5	9	46	8
0,5	38	24	45,25	9,5	42,55	14,8
0,75	37,5	25	40	20	37,5	25
1	32,5	35	32,5	35	35	30
2	30,87	38,5	22,55	54,9	35,05	29,9
3	25,1	49,8	20	60	17,15	64,9
4	24,6	50,8	19,75	60,5	15,05	69,9
6	24,5	51	19,5	61	15,5	69
7	24	52	19	62	15,5	69
8	23,65	52,7	19,225	61,55	15,0	70
15	23,5	53	19	62	15,15	69,7
18	23,5	53	19,225	61,55	15,05	69,9
24	23,75	52,5	19	62	15,5	69
26	23,5	53	18,19	62,1	15,025	69,95
28	23,5	53	19	62	15,5	69
30	23,65	52,7	19,05	61,9	15,6	68,8

D.1.2.montm-Al_x(OH)_y-CTAB-AS

Temps(heures)	Φ=1,5mm		Φ=2mm		Φ=2,5mm	
	C _r (μmole.L ⁻¹)	R (%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)
0	50	0	50	0	50	0
0,25	47,6	10	49,1	7,4	45	4
0,5	40	21	48,1	20,2	45,05	9,9
0,75	36	30	44,3	39,43	43,2	10
1	30	35	48	59,06	40	29,9
2	29,1	44,7	18,73	63,91	32,5	49,3
3	20	65	17,75	70	17,5	59,6
4	15,5	65	16,5	72	15,05	69,9
6	15,5	65	15	75	14,75	74,5
7	15,75	68,5	15	75	14	78
8	15,5	69,9	14,505	75,4	14,5	78,6
15	15	69,8	14	74,9	13,5	78,5
18	15,01	70	14,5	73,99	12,8	78,48
24	15,25	69	14,55	74,96	12,7	79,01
26	15,6	70	14,5	74,97	12	78,56
28	15,5	70	14,495	74,96	12,05	79
30	15,525	69,9	14,355	74,96	12,2	79

D.1.3.montm-Fe_x(OH)_y-AS

Temps(heures)	Φ=1,5mm		Φ=2mm		Φ=2,5mm	
	C _r (μmole.L ⁻¹)	R (%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)
0	50	0	50	0	50	0
0,25	47,5	5	46,73	6,54	47,05	5,9
0,5	45,05	9,9	36,11	27,78	45	10
0,75	32,6	34,8	43,5	13	37,5	25
1	25	50	29,68	40,64	32,5	35
2	25,5	49	26,665	46,67	27,5	45
3	24,5	51	19,56	60,88	20	60
4	22,5	55	15,235	69,53	17,5	65
6	20	60	15,079	69,842	17,75	64,5
7	20,5	59	12,99	74,02	15	70
8	21	58	14,06	71,88	9	82
15	20	60	13,505	72,99	7,75	84,5
18	20,5	59	13,505	72,99	7,705	84,59
24	20,65	58,7	14,065	71,87	7,51	84,98
26	20,505	58,99	14,2	71,6	7,5	85
28	20,96	58,08	14,25	71,5	7,15	84,97
30	20,51	58,98	14,05	71,9	7,505	84,99

D.1.4.montm-Fe_x(OH)_y-CTAB-AS

Temps(heures)	Φ=1,5mm		Φ=2mm		Φ=2,5mm	
	C _r (μmole.L ⁻¹)	R (%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)
0	50	0	50	0	50	0
0,25	47,6	4,8	49,1	1,8	45	10
0,5	40	20	48,1	3,8	45,05	9,9
0,75	36	28	44,3	11,4	43,2	13,6
1	30	40	48	4	40	20
2	29,1	41,8	18,73	62,54	32,5	35
3	20	60	17,75	64,5	17,5	65
4	15,5	69	16,5	67	15,05	69,9
6	15,5	69	15	70	14,75	70,5
7	15,75	68,5	15	70	14	72
8	15,5	69	14,505	70,99	14,5	71
15	15	70	14	72	13,5	73
18	15,01	69,98	14,5	71	12,8	74,4
24	15,25	69,5	14,55	70,9	12,7	74,6
26	15,6	68,8	14,5	71	12	76
28	15,5	69	14,495	71,01	12,05	75,9
30	15,525	68,95	14,355	71,29	12,2	75,6

D.1.5.AS seul

Temps(heures)	Φ=1,5mm		Φ=2mm		Φ=2,5mm	
	C _r (μmole.L ⁻¹)	R (%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)
0	50	0	50	0	50	0
0,25	45,535	8,93	38,71	22,58	45	10
0,5	42,9	14,127	16,93	66,14	45,05	9,9
0,75	36,6	26,66	16,5	67	40	20
1	16,005	67,83	25,75	48,5	32,5	35
2	17,5	65	25,075	49,85	22,5	55
3	17,52	64,96	25,71	48,85	22,5	55
4	27,5	45	25,06	49,88	22,55	54,9
6	27,55	44,9	26	48	22,45	55,1
7	27	46	26,05	47,9	22,505	54,99
8	27	46	26,05	47,9	22,65	54,7
15	27,505	44,99	26	48	22,5	55
18	27,5	45	26,05	47,9	22,5	55
24	26,5	47	26,02	47,96	22,45	55,1
26	27,5	45	26,1	47,8	22,45	54,99
28	27,5	45	26	48	22,55	54,9
30	27,5	44,77	26,25	47,5	22,8	55

D.2-Influence de rapport

D.2.1.montm-Al_x(OH)_y-AS

Temps (heures)	r=0,5		r=1,5		r=2	
	C _r (μmole.L ⁻¹)	R (%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)
0	50	0	50	0	50	0
0,25	47,11	5,78	42,015	15,97	35,1	29,8
0,5	47,15	5,69	42,155	15,69	35	29,99
0,75	47,238	5,523	42,15	15,7	17,55	64,9
1	46,26	7,48	41,8	16,4	17,75	64,5
2	45,063	9,874	41,5	17	17,5	65
3	42,509	14,982	40,7	18,6	17	66
4	40,3	19,4	40,375	19,25	16,875	66,25
6	38,94	22,12	39,19	21,62	16,82	66,35
7	39,126	21,748	38,841	22,318	16,75	66,5
8	38,676	22,648	36,63	26,737	16	68
15	38,676	22,648	36,857	26,286	15,65	68,69
18	38,12	23,759	37,212	25,575	15,5	69
24	38,125	23,75	37,25	25,5	15,175	69,65
26	38,22	23,56	37,485	25,03	15,25	69,5
28	38,23	23,54	37,5	25	15,5	69
30	38,155	23,69	37,2	25,6	15,375	69,25

D.2.2.montm-Al_x(OH)_y-CTAB-AS

Temps(heures)	r=0,5		r=1,5		r=2	
	C _r ($\mu\text{mole.L}^{-1}$) ₁)	R (%)	C _r ($\mu\text{mole.L}^{-1}$) ₁)	R(%)	C _r ($\mu\text{mole.L}^{-1}$)	R(%)
0	50	0	50	0	50	0
0,25	42,20	15,59	38,98	22,03	32,5	35
0,5	41,22	17,56	38,705	22,59	17,5	65
0,75	40,67	18,668	38,72	22,56	15,05	69,9
1	40,73	18,54	38,22	23,56	14,575	70,85
2	40,655	18,69	35,71	28,572	14,71	70,58
3	40,20	19,59	35,1	29,8	41,5	17
4	39,666	20,668	35,32	29,36	13,5	73,0
6	39,73	20,54	32,88	34,24	12,7	74,6
7	39,51	20,98	32,2	35,6	12,8	74,4
8	39,705	20,59	32,155	35,69	12,7	74,6
15	39,875	20,25	27,88	44,24	12	76
18	40	20	28	43,998	12	76
24	39,25	21,5	28,365	43,27	12,05	75,9
26	39,325	21,35	28,04	43,92	11,99	76,02
28	39,485	21,03	28,045	43,91	11,85	76,3
30	39,5	21	28,055	43,89	11,95	76,1

D.2.3.montm-Fe_x(OH)_y-AS

Temps(heures)	r=0,5		r=1,5		r=2	
	C _r ($\mu\text{mole.L}^{-1}$) ₁	R (%)	C _r ($\mu\text{mole.L}^{-1}$) ₁	R(%)	C _r ($\mu\text{mole.L}^{-1}$)	R(%)
0	50	0	50	0	50	0
0,25	43,16	13,68	41,349	17,302	32,5	35
0,5	43,57	12,86	41,07	17,842	32,5	45
0,75	43,93	12,128	41,0618	16,762	27,35	45,3
1	42,37	15,26	41,07	17,856	20	60
2	42,151	15,698	40,49	19,02	17,5	65
3	41,825	16,35	39,567	20,862	16,75	66,5
4	41,71	16,58	38,5	23	17,05	65,9
6	40,384	19,232	35,42	29,148	15	70
7	37,884	24,232	35,28	29,43	8,75	82,5
8	37,611	24,778	35,063	29,874	7,75	84,5
15	38,119	23,762	35,64	28,718	8	84
18	37,98	24,025	35,641	28,718	8	84
24	37,81	24,365	35,53	28,922	7,51	84,98
26	37.875	24,25	35,56	28,875	7,8	84,4
28	38	24	35,982	28,036	8	84
30	38	24	35,55	28,9	7,87	84,25

D.2.4.montm-Fe_x(OH)_y-CTAB-AS

Temps(heure s)	r=0,5		r=1,5		r=2	
	C _r (μmole.L ⁻¹)	R (%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)	C _r (μmole.L ⁻¹)	R(%)
0	50	0	50	0	50	0
0,25	49,9	0,2	37,76	24,46 2	35,05	29,9
0,5	40,65	18,7	35,04	29,19 2	25,35	49,3
0,75	40,746	18,50 8	34,317	31,36 6	20,35	59,3
1	40,119	19,76 2	33,169	33,66 2	47,2	59,6
2	40,119	19,76 2	32,317	35,36 6	15,05	69,9
3	40,134	19,73 2	30,134	39,73 2	12,75	74,5
4	38,523	22,95 4	30,15	39,7	11	78
6	36,412	27,17 6	30,51	38,98	10,75	78,5
7	36,08	27,84	30,5	39	10,625	78,75
8	36,8	26,4	30,5	39	10,49	79,01
15	36,077	27,84 5	30,605	38,79	10,2	79,6
18	36,079	27,84 2	30,605	38,79	10,375	79,25
24	36,27	27,46	30,75	38,5	10,32	79,36
26	36,48	27,02 5	31	38	10,4875	79,02 5
28	36,35	27,3	30,82	38,36	10,4	79,2
30	36,2	27,6	30,75	38,5	10,31	79,36 5

APPENDICE C

LA COURBE D'ETALONNAGE

A partir d'une solution concentrée de pentachlorophénol, une série de solutions de concentration comprise entre 0 à 50 $\mu\text{mole. L}^{-1}$ est préparée, des mesures de l'absorbance UV sont effectuées à 320 nm.

Les résultats obtenus sont donnés en termes de courbes d'étalonnage exprimant les absorbances mesurées à 320 nm en fonction de concentration de la solution PCP .

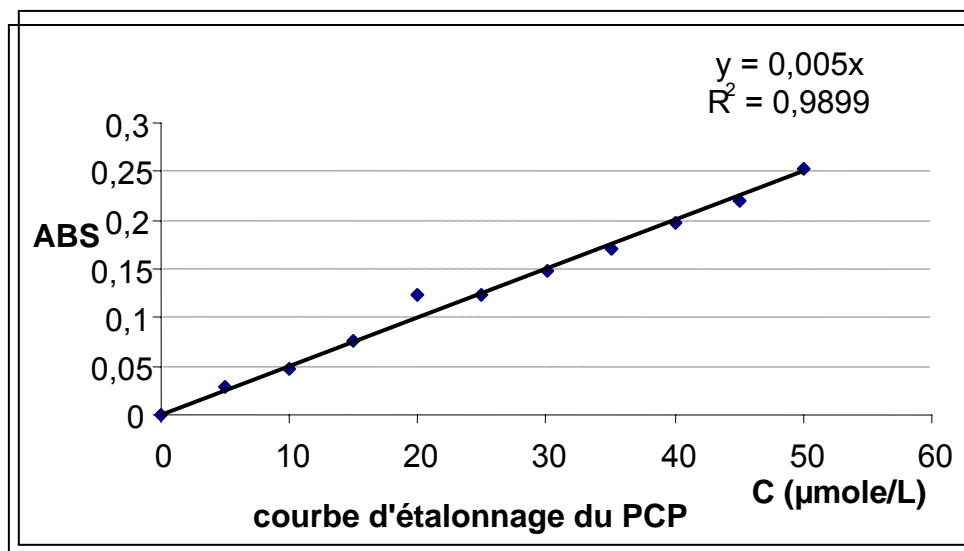
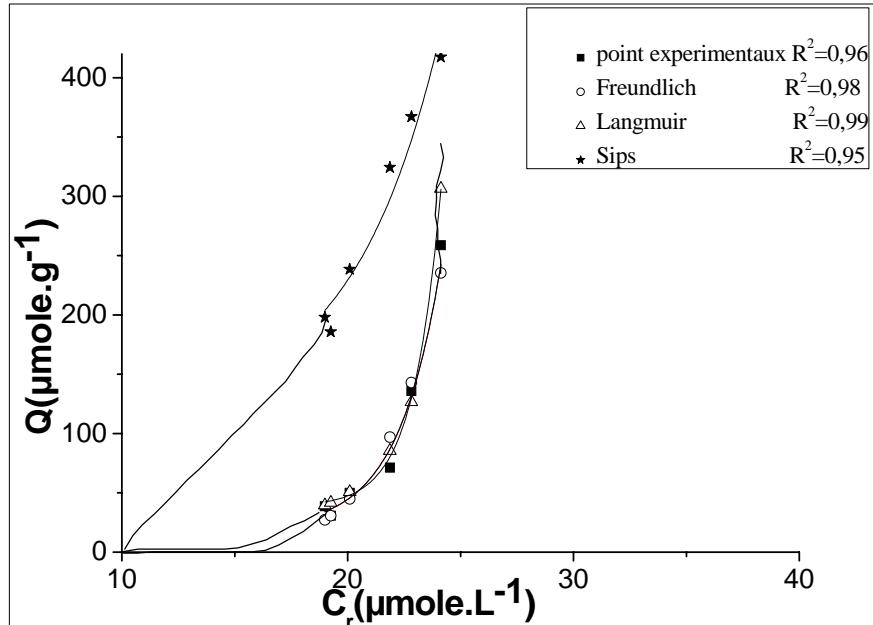


Figure C.1 : courbe d'étalonnage du PCP

APPENDICE F

MODELISATION DES ISOTHERMES A DIFFERENTS pH

pH=5



pH=7

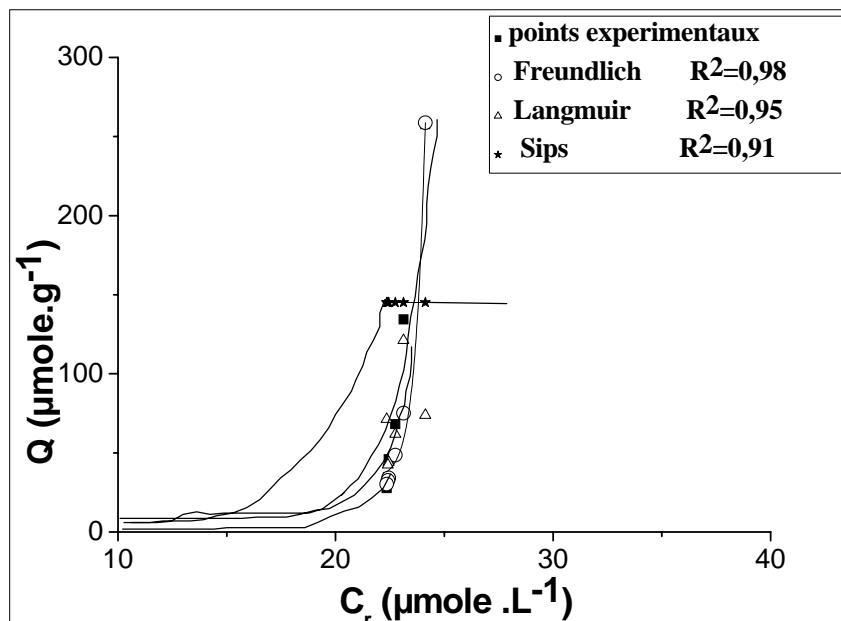
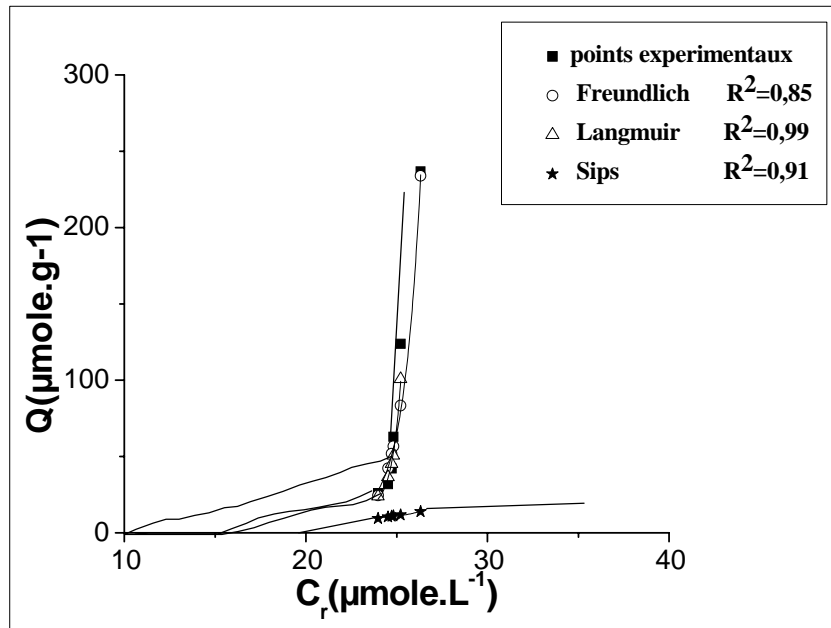


Figure F.1 :Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type montm- $Al_x(OH)_y$ -AS selon Sips, Langmuir et Freundlich

pH=9



pH=11

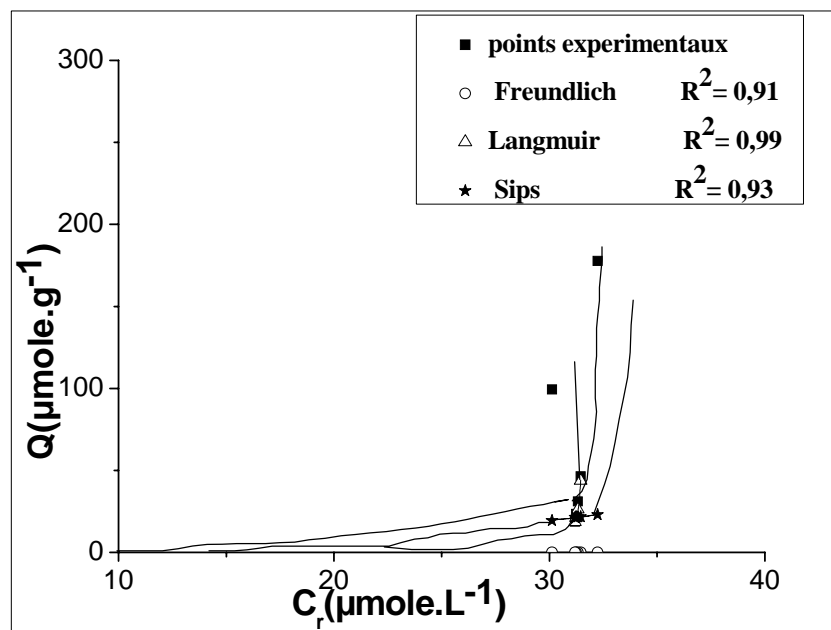
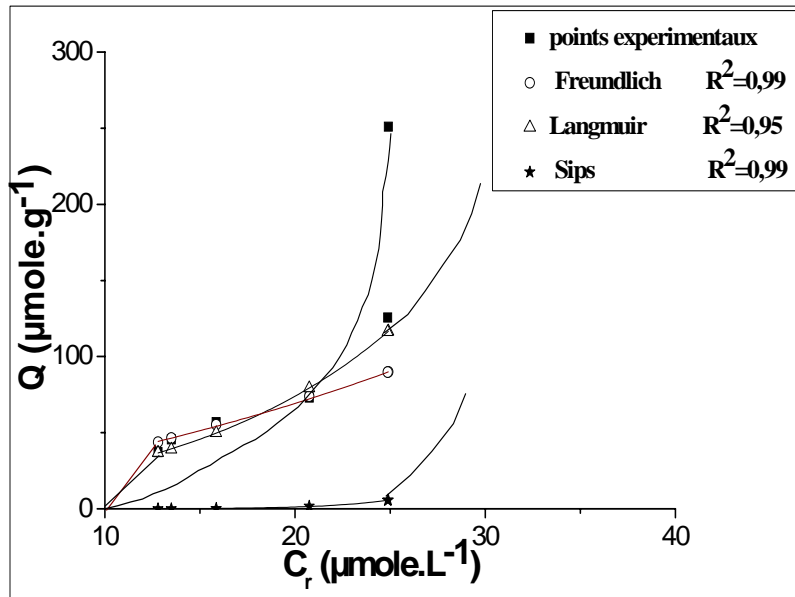


Figure F.2 : Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type montm- $Al_x(OH)_y$ -AS selon Sips, Langmuir et Freundlich

pH=5



pH=7

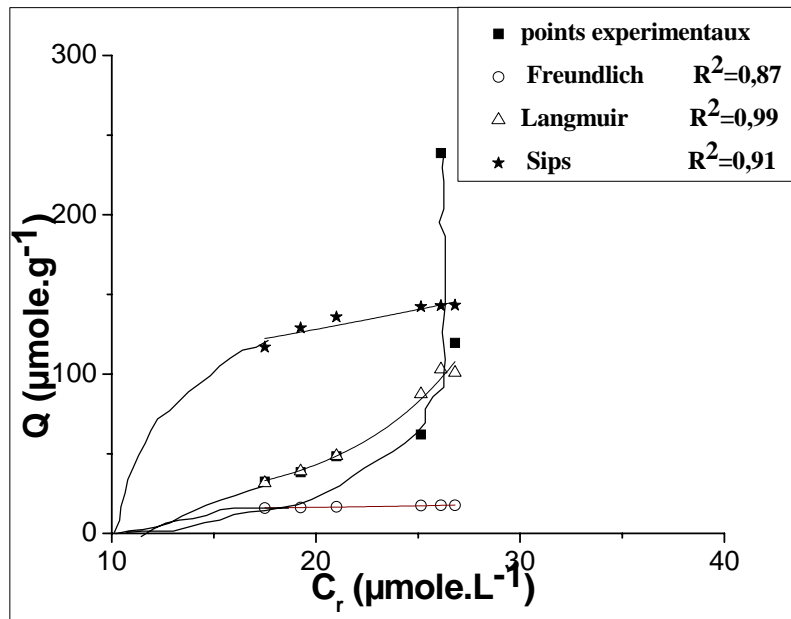
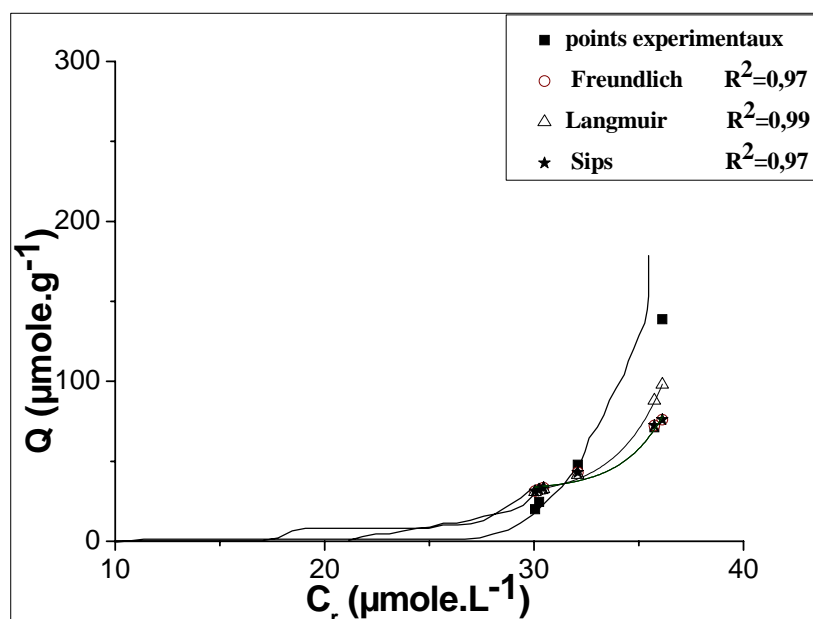


Figure F.3 :Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type montm- $Al_x(OH)_y$ -CTAB-AS selon Sips, Lamgmuir et Freundlich

pH=9



pH=11

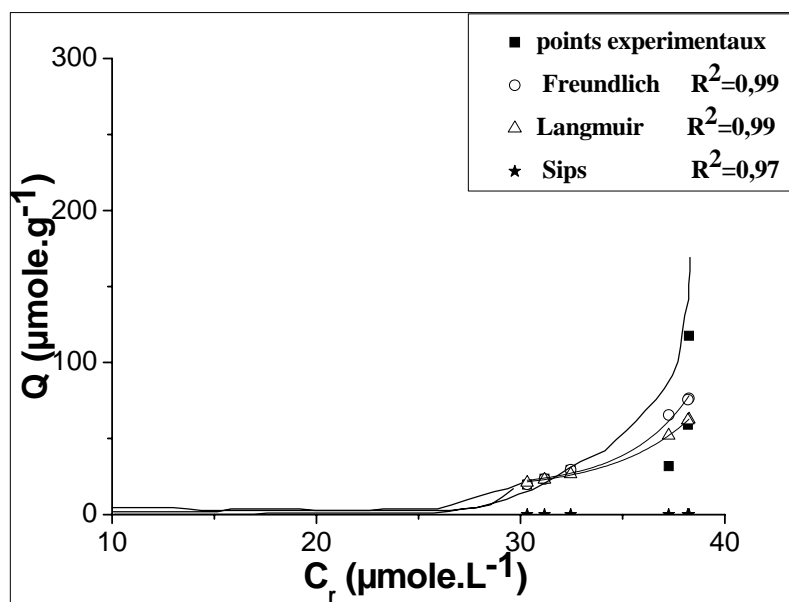
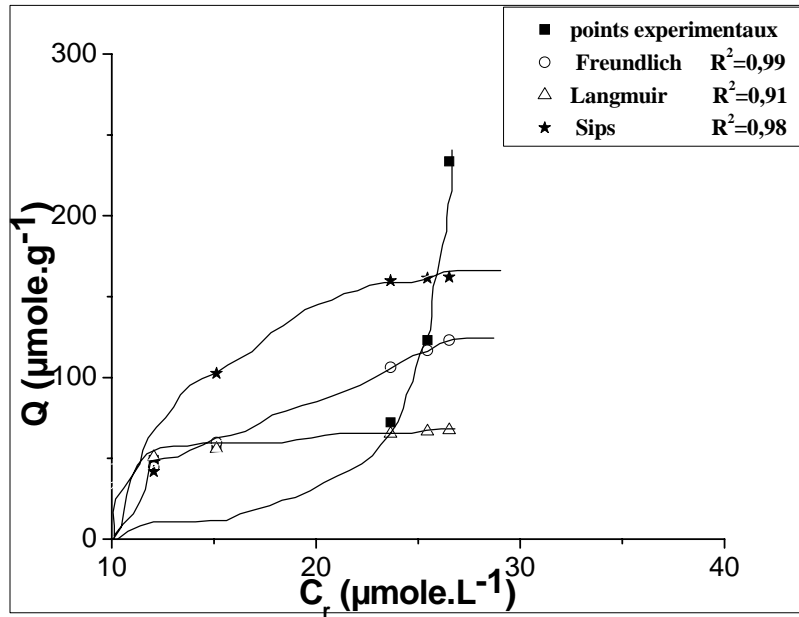


Figure F.4 :Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -CTAB-AS CIM selon Sips, Langmuir et Freundlich

pH=5



pH=7

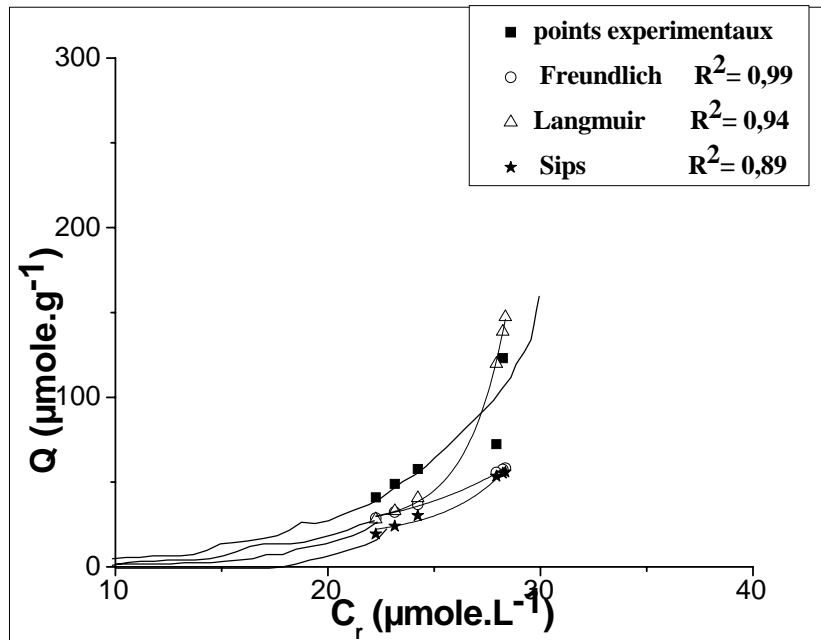
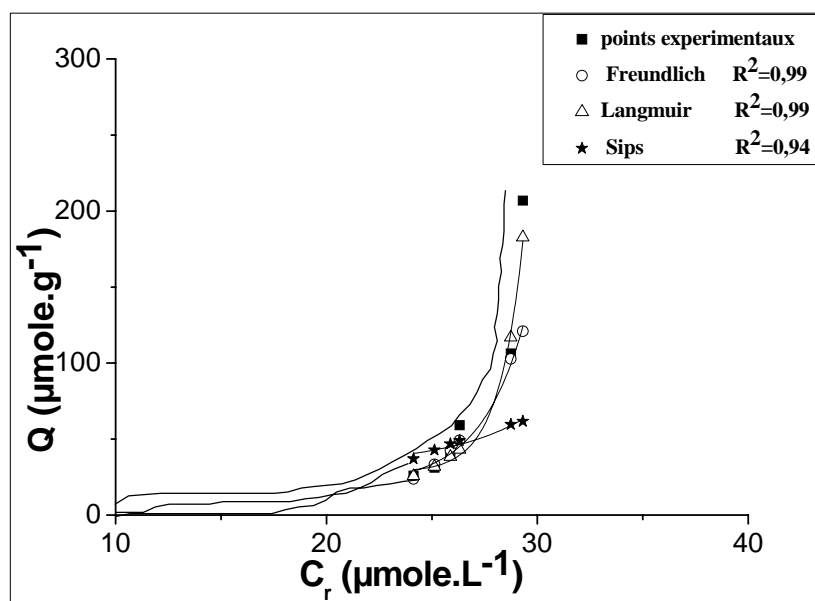


Figure F.5 :Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type montm- $Fe_x(OH)_y$ -AS CIM selon Sips, Lamguir et Freundlich

pH=9



pH=11

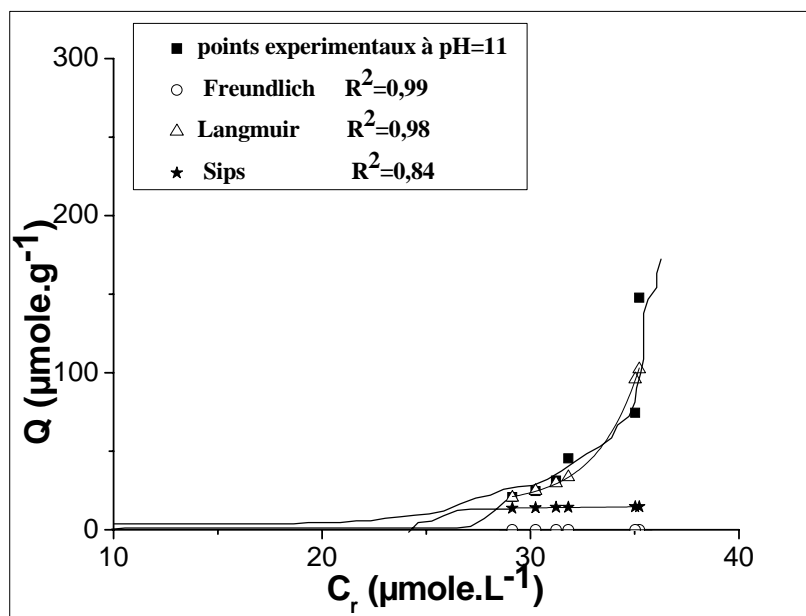
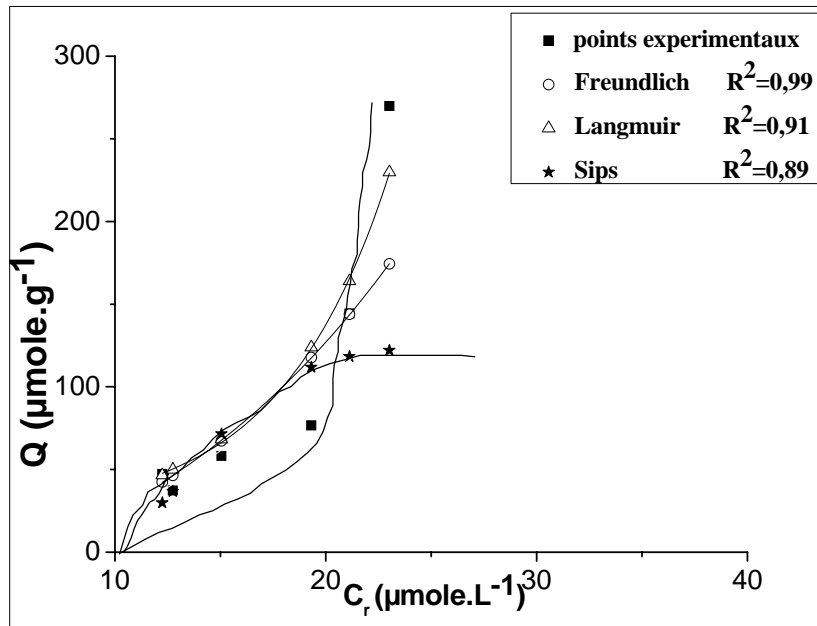


Figure F.6 : Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{-AS}$ selon Sips, Langmuir et Freundlich

pH=5



pH=7

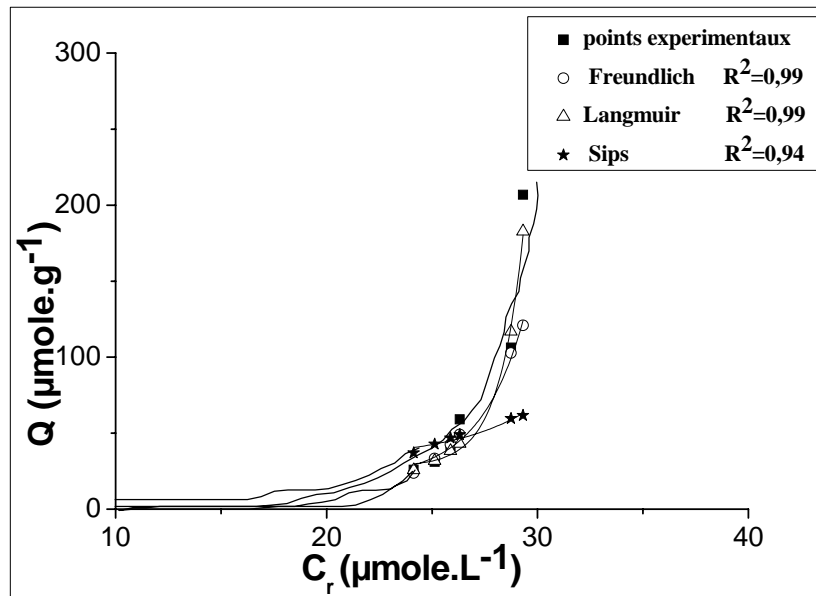
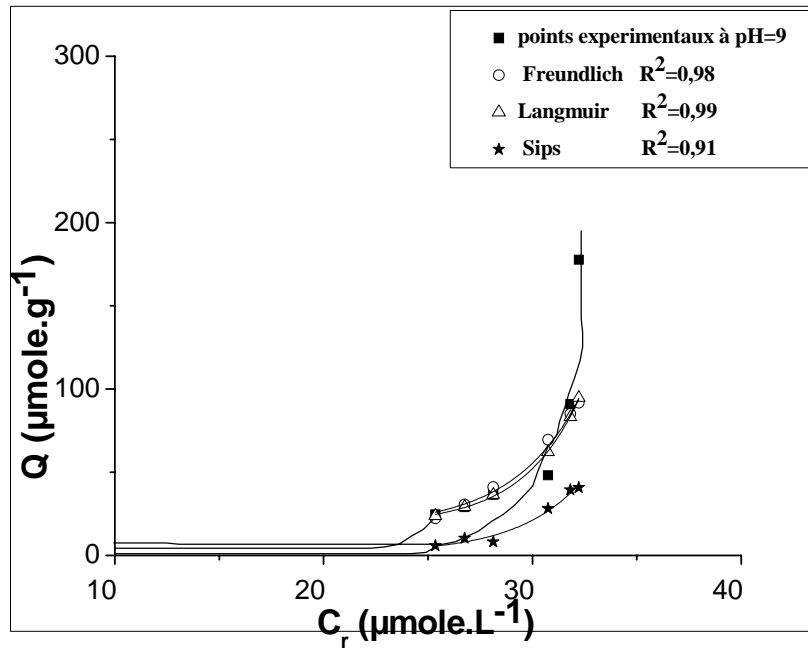


Figure F.7 :Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ -CTAB-AS selon Sips, Langmuir et Freundlich

pH=9



pH=11

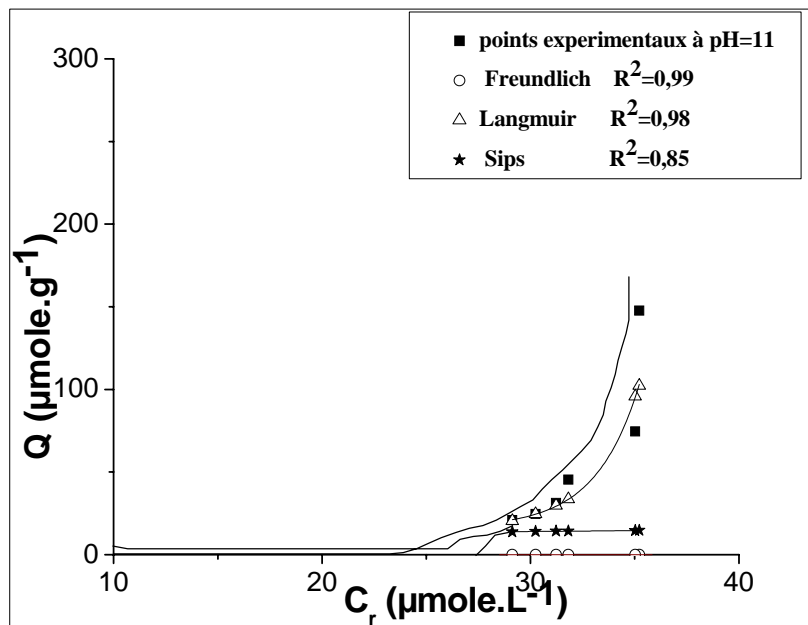


Figure F.8 : Modélisation des Isothermes d'adsorption du PCP sur les capsules de type montm- $Fe_x(OH)_y$ -CTAB-AS selon Sips, Langmuir et Freundlich

REFERENCES

1. Benchabane A, « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles polymères Effets de l'ajout de polymères » ; thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I 2006.
2. Barbour S.L. and Fredlund D.G. « Mechanism of osmotic flow and volume change in clay soils »; Canadian Geotechnical Journal, V. 26, (1989), pp.551–562.
3. Bisihich D.L , Dreel R. and Rietveld B.V . «Refinement of non hydrogen atomic position in kaolinite »; Clays and Clay Miner., V. 37 (1989), pp.289-296.
4. Jozja. N., «Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. »" Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
5. «Livret des substances utiles non métalliques de l'Algérie : Wilaya de Mostaganem»Office nationale de la recherche géologique et minière (ORGM), Edition du service géologique de l'Algérie. Boumerdes.1998.
6. Abdelwahab C., Ait Amar H., Obregonov T.Z. and Gaid. A. «Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria», Analysis, (1988), pp.16- 292.
7. Fripiat J.J., Servais A. and Leonard A. «Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite », Bull. Soc. Chim. Fr, (1962), pp.617-644.
8. Brindley G. W., and Ray S. «Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols», Amer.Mineral.,V.49 (1964) pp 106-115.
- 9.. Yariv S. and Heller L. «Sorption of hexylamine by montmorillonite», Isr. J. Chem., V .8,(1970), pp. 935-945.
10. Mc Bride M. B., Pinnavaia J. J and Mortland M. M. «Adsorption of aromatic Molecules by clays in aqueous suspension», Adv. Environ. Sci. Tech.,V.. 8, (1977), pp. 145-154.
11. Karichhoff S. W., Brown D. S and Scott T. «A Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments», Water Res., V. 13, (1979), pp.241-250.
12. El Dib M. A, Moursy A. S. and Badawi M. I., «Role of adsorbents in removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters», Water Res., V. 12. (1978), pp. 1131-1137.

13. Mortland M., Shaobai S. and Boyd S. A., «Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols», *Clays Clay Miner.*, V.34, (1986), pp.581-585.
14. Wolfe T. W., Demirel T. and Baumann E. «Adsorption of organic pollutants on montmorillonite treated with amines», *J. Water Pollut. Control. Fed.*, V. 58. (1986), pp.68-76.
15. Stockmeyer M. R., «Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites » *Appl. Clay Sci.*, V. 6, (1991), pp.39-57.
16. Jaynes W. F. and Boyd S. «Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethyl ammonium exchanged clays», *Soil Sci. Soc. Am. J.*, V. 39. (1991), pp.43-48.
17. Bottero J. Y., Khatib K., Thomas F., Jucker K., Bersillon J. L. and Malliviale J., «Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays in the presence of background organics », *Water Res.*, V. 28, (1994), pp.483-490.
18. Boyd S. A., Sheng G., Treppen B. J. and Johnson C. T., «Mechanisms of the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectites clays » *Environ. Sci. Technol.*, V.35, (2001), pp.4227- 4234.
19. Lawrence A , Kukkadapu R.K. and Boyd S. A. «Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite», *Appl. Clay Sci.*, V.13, (1998), pp.13-20.
20. Sang M. K. and Dixon J. B. «Preparation and application of organo-minerals adsorbents of phenol, benzene and toluene », *Appl. Clay Sci.*, V. 18, (2001), pp.111-122.
21. Rodriguez D.C. and Pinzon J.A. «Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites», *Appl. Clay Sci.*, V. 18, (2001), pp. 173-181
22. Nahhal J. Y., Undabeytia T., Polubesova T., Mishael Y.G., Nir S. and Rubin B. «Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation » *Appl. Clay Sci.*, V.18, (2001), pp.309-326.
23. Carrizosa M. J., Koskinen W.C., Hermosin M. C. and Cornejo J. «Dicamba adsorption-desorption on organoclays», *Appl. Clay Sci.*, V.18, (2001), pp.223-231.
24. Herwig U., Klumpp E., Nares H. D. and Schmuger M. J. «Physicochemical interaction between atrazine and clay minerals», *Appl. Clay Sci.*, V. 18, (2001), pp.211-222.
25. Lagaly G. «Pesticide-clay interactions and formulations», *Appl. Clay Sci.*, V. 18,(2001), pp.205-209

26. Pal O. R. and Vanjara A. K. «Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays», *Sep. Purif. Technol.*, V. 24, (2001), pp.167-172.
27. El Guendi, M. S. «Adsorption kinetics of cationic dyestuffs onto natural clay» *Ads. Sci. Technol.*, V. 13, (1995), pp.295-303.
28. Lebek J. and Wardyslaw W. «Adsorption of some textiles dyes on post Vanillin lignin during its precipitation», *Cell. Chem. Technol.*, V. 30, (1996), pp.213-221.
29. Choi Y. S. and Cho J. H. «Color removal dyes from wastewater using vermiculite », *Environ. Technol.*, V. 17, (1996), pp.1169-1180.
30. Lee S.H., Song, D. I. and Jeon Y.W. «An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite», *Environ. Technol.*, V. 22, (2001), pp. 247-254.
31. Wibulswas R., «Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite », *Sep. Purif. Technol.*, V. 39 (2004) pp.3-12.
32. Rytwo G., Yotam G, Shmuel A. and Dultz.. S «Interactions of pendimethalin With organo-montmorillonite complexes.» *Appl. Clay Sci.*, V.28, (January 2005), pp.67-77.
33. Barbara W., Peter K., Erwin Klumpp, Hans-Dieter N. and Holger M. «Sorption and biodegradation of 2,4-dichlorophenol in the presence of organoclays.» *Appl. Clay Sci.*, V. 28, (January 2005), pp.55-66.
34. Giora R., Ynon K., Ilan B. and Yotam G. «Use of CV-and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water». *Appl. Clay Sci.* V.36, (April 2007), pp.182-190.
35. Koyuncu H. «Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and active bentonite. » *Appl. Clay Sci.* (2007.), pp.1-8.
36. Houari M., Hamdi B., Brendle J., Bouras O., Bollinger J.C and Baudu M.. «Dynamic sorption of ionisable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite. » *Hazard. Mater* . V.147, 25 (August 2007), pp.738-745.
37. Liang-guo Y., Xiao-quan S., Bei W. and Shuzhen Z. . «Effect of lead on the sorption of phenol onto montmorillonite and organo–montmorillonite.» *Hazard. Mater*, V.308,1 (April 2007), pp.11-19.
38. Panagiota S., Kiriaki L., Dimitrios G., Thomas S.G., Yiannis Deligiannakis «Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents

for environmental remediation» J. Colloid Interf. Sci V. 316, (2007), pp.298-3098.

39. Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly .G. & Gargas. N. «Pillared Clays and pillared layered solids », IUPAC, Pure. Appl. Chem., V. 71, (1999), pp.2367-2371.
40. Plee. D., Borg. F., Gataineau L. and Fripiat J. J «High-resolution solid-state ^{27}Al And ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays », J. Am. Chem. Soc., V. 107. (1985), pp.2362-2369.
41. Rich C.I. «Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates », Clays. Clay Miner., V.16, (1968), pp.15- 30.
42. Slaughter M. and Milne I. M. «Formation of chlorite-like structures from montmorillonite», in Clays Clay Miner., Proc. Seventh National Conference- Washington, D. C, 1958, Ed. Pergamon press, New York, (1960), pp.114-124.
43. Shen M. J. and Rich C. I. «Aluminum fixation in montmorillonite», Soil Sci. Soc.Am.Proc.,V.. 26, (1962), pp.33-36.
44. Hsu P. H. and Bates, T. F., «Formation of X-Ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides », Mineral. Mag.,V.. 33, (1964), pp.749-768.
45. Hsu P.H. «Heterogeneity of montmorillonite surface and its effects on the nature of hydroxyaluminum interlayers», Clays.Clay.Mineral., V. 16, (1968), pp.303-311.
46. Brindley G.W. and Semple R.E. «Preparation and properties of some hydroxyaluminum beidellite», Clay. Miner., V. 12 (1977), pp.229-237.
47. Lahav. N., Shani U. and Shabtai J «Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite», Clays Clay Miner., V. 26, (1978), pp.107-115.
48. Chin K. and Brindley G. W « Formation, composition and properties of hydroxy-Al and hydroxy-Mg montmorillonite, »Clays Clay Miner., V. 28. (1980), pp.435-443.
49. Tzou M. S. «Clay catalysis pillared by metal hydroxy-polymers», Dissertation.(1983),
50. Tzou M. S. and Pinnavaia T. J «Chromia-pillared clays», Catal. Today, V. 2, (1988), pp.243-259.
51. Swahney B. L. «Vapor phase sorption and polymerisation of phenols by smectites in air and nitrogen», Clays Clay Miner., V. 33, (1985), pp.123-127.
52. Plee. D., Gataineau L. and Fripiat J. J. «Pillaring processes of smectites with

andwithout tetrahedral substitution», *Clays Clay Miner.*,V.35, (1987), pp.81-88.

53. Singh S. S. and Kodama H. «Reactions of polynuclear hydroxyaluminum cations with montmorillonite and the formation of a 28Å-pillared complex», *Clays Clay Miner.*,V.36, (1988), pp.397-402.
54. Suzuki. K., Toshiaki M., Kawase. M. K., Hiroshi. S. and Shozo. I «Preparation of delaminated clay having a narrow micropore distribution in the Presence of hydroxy-Al cations and polyvinyl alcohol», *Clays Clay Miner.*, V.36,(1988), pp.397-402.
55. Bellaloui A., Plee D. and Meriaudeau P., «Gallium containing pillared interlayered catalytic properties», *Appl. Catal.*,V. 63, (1990), pp.7-10.
56. Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G. and Gangas N., «Pillared Clays and pillared layered solids» , *Appl. Chem.*,V. 71, (1999) pp.2367-2371.
57. Yuan H. M., honghui L. and Enze M. «Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay» *Catal. Today*, V. 2, (1988), pp.321-338.
58. Choudary B. M., Prasad A. D., Bhuma V. and Swapna S. «Chromium pillared clay as a catalyst for benzylic oxidation and oxydative deprotection of benzyl ethers and benzylamines: a simple and convenient procedure», *J. Org. Chem.*, V. 57, (1992),pp.5841-5844.
59. Issaadi R., Garin F., Chitour C. E. and Maire G. «Catalytic behaviour of combine palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports», *Appl.Catal. A: general* V. 207, (2001), pp.323-332.
60. Einaga. H. «Hydrolysis of titanium (IV) in aqueous solution», *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1979), pp.1917-1919
61. Khalaf H., Bouras O., and Perrichon V. «Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite», *Microporous Mater.*, V.8,(1997), pp.141-150.
62. Bouras, O., Khalaf H., Berrezeg. A. and Ghribi D. «Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif», *J. Alg. Chem. Soc.*, V. 8, (1998), pp.57-66.
63. Chihiro O., Hisao.Y., Masakasu H., Kehnzi S. & Tadashi. H. «Adsorptive and photocatalytic performance of TiO₂ pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity», *Appl. Catal. B: Environ.* (2002).

64. Frini N., Crespin M., Trabelsi. N., Messad D., Van Damme H. and Bergaya. F. «Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions» , Appl. Clay Sci., V. 12, (1997), pp.281-292.
65. Barrault J., Bouchoule C., Echachoui. K., Srasra N. F., Trabelsi M. and Bergaya F. «Catalytic wet peroxide (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays » , Appl.Catal. B: Environ., V. 15, (1998), pp.269-274.
66. Kadir E. «Electrical conductivity and dielectrical behaviour of modified sepiolite».Appl.Clay Sci. V. 25, (2004), pp.17-22.
67. Bentayeb A., Amouris M., Olivies J., Dekayir A. and Nadiri A «XRD and HRTEM. Characterization of pyrophyllite from marroco and its possible applications ». Appl. Clay Sci, V. 22, (2003), pp.211-221.
68. Vicente M.A, Belver. C., Trujillano. V, R.,Rives, C.Alvarez. A., Lambert J.F., KoriliS.A.,Gandia L.M and.Gil A. «Preparation and characterisation of Mn-and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn-and Cu-complexes. » Applied Catalysis A: General V. 267, (July 2004), pp.47-58.
69. Ayari F. Srasra E.and Trabelsi M. «Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds sur argile purifiée »J.phys .lr France V.122 (2004) pp.229-234
70. Blanc R. and Escoubes M. «Variation des propriétés d'adsorption d'eau de la montmorillonite lithium en fonction de traitement thermique »Journal of thermal analysis and calorimetry (2005) pp.21-31.
71. Nguyen. D.,Block. K, and Teresa J.Bandoz «Adsorption of hydrogen sulphide On montmorillonites modified with iron » .Chemosphere V.59 (2005) pp.343-353.
72. Timofeeva M.N. and Khamkhaseava. S. «Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing» App. Cat. Envir. V. 59, (2005), pp.243-248.
73. Manju K. and Sugunan S. «Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites » Chem. Eng. J., V.115, (2005) pp.139-146.
74. Carriazo. J.Guélou E and Barrault. J . «Synthesis of pillared clays containing Al, Al- Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: characterization and catalytic activity »Catalysis Today V.107-108 (2005) pp.126-132.
75. Zehra. B, Seki Y. and .kadi M «Equilibrium studies for thimethopri on adsorption onmontmorillonite KSF» .Hazard Mater. V.133, (2006), pp.233-242.
76. Sabadie J et Coste C.M «Dégradation catalytique, Herbicides sur bentonite homoionique: aspects particuliers » Water Res. V. 25 (2006), pp.403

77. Gaillard P., Calvere R and Terce M «Adsorption et désorption de la tertbutryne par une montmorillonite calcique et des acides humiques seuls ou en mélange». *Water. Res*, V 17, (2006). pp.41
78. Molin C.B , Casas. J.A , Zazo J.A and Rodriguez J.J. «A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation». *Chem. Eng J.*; V. 118; (2006); pp.29-35.
79. Steven V. and André M.. «Influence of the pH on the aluminium speciation in freeze-dried poly (hydroxo aluminium) intercalated bentonites. » *Appl Clay Sci* V. 33 (August 2006), pp.260-268.
80. Steven V. and André M. «Influence of the synthesis method of Al-hydroxy Intercalated clays on their fulvic acid sorption capacity.» *Appl Clay Sci.* V. 32, May (2006), pp.283-290.
81. Yuskel B. «Adsorption of Langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption. » *Micro. and Miso. Mater.* V.87 (2006), pp.2003-2006
82. Belkhadem F, Maldondo A, Siebenhaar B., Clacens J.-M., Perez M.J Zurita, A. Bengueddach and Figueras F.. «Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange» . *Appl. Clay. Sci* (2007)
83. Arfaoui J, L. Khalfalh Boudali, A. Ghorbel and G. Delahay «Influence of the nature of titanium source and of vanadia content on the properties of titanium pillared montmorillonite. » *Appl. Clay. Sci* (2007). pp.85-94.
84. Najjar W., Perathoner S., Centi G. and Ghorbel A. «Activity and stability of (Al-Fe) pillared montmorillonite oxidation of p-coumaric acid. » *Studies in Surface Science and Catalysis.* V. 170, (2007), pp.1425-1431.
85. Atsushi I., Masashi T. ; Takahiro A., Hidek T. and Mahiko N. «Al-pillared montmorillonite clay minerals: Low-pressure CO adsorption at room temperature. » *J. Colloid inter Sci* V. 313, (September 2007), pp.747-750.
86. Bouchenafa-Saib N., Khouli K and Mohammedi O. « Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium. » *Desalination*, V. 217, (Novembre 2007), pp.282-290.
87. Zielke R. C. and Pinnavaia J. J. «Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite», *Clays Clay Miner.*, V. 36, (1988), pp.403-408.
88. Michot L. J., Barres O., Hegg E. L. and Pinnavaia, J. J. «Co-intercalation of Al₁₃ polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay », *Langmuir*, V. 9, (1993), 1794-1800.

89. Shu H. T., Li D., Scala A. A. and Yi Y.M. «Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials », *Sep. Purif. Technol.*, V. 11, (1997), pp.27-36.
90. Jiang J. Q., Cooper C. and Oukir S. «Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption», *Chemosphere*, V.47, (2002), pp.711- 716.
91. Wu P.X., Liao Z.W, Zhang H. F.and Guo J.G «Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water». *Environ. Inter.*, V. 26 , (May 2001), pp.401-407.
92. Wei Tan, Yihe Zhang, Yau-shan Szeto and Libing Liao. «Anovel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxyl-aluminium ligomeric cations. »*Comp. Sci. and Tech.*V.10.(Octobre2007).pp.1-4
93. Bouras O., Bollinger J.C., Baudu M. et Khalaf H. «Elimination du pentachlorophenol et du diuron dans les eaux par emploi de montmorillonite pontées mixtesorganophiles» 4^{eme} Congrès International GRUTTE , pp.23 novembre (2001) Limoges. France.
94. Bouras O. Bollinger J., Baudu M. and Khalaf. H.«Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays» *Appl .Clay. Sci.*V.37, (September2007), pp.240-250.
95. Stein A and.Rhee S.K. « Polyssaccharides and polyamides in the food industry,properties, production and patents»Weinhein (2005)
96. Payet L., Ponton A. Agnely F. ,.Colinart P. and Grossiord J.L.«Rheologie»; V.2, (2002) pp.46-51
97. Thaned. P , Srisagnl S. and Satit. P «Modulation of drug release from glycerylplamitostearate-alginate beads via heat treatment » *Int. J. pharm* (2006)
98. Diliiana .S. «Arsenic oxidation of cenibacterium arsenoxidation: potential application in bioremediation of arsenic contaminated water» These de doctorat. Université Louis Pasteur Strasbourg I et Université de Sofia“. Octobre 2004.
99. Leon F, Filipink D. and Majalon M. «Transition metal complexes with alginate biosorbent » *J. Mol struct* (2006) pp.1-6
100. Nicolas E. Simpson, Grout S.C , and Blackband. S.J «NMR properties of Alginate microbeads»*Biomaterials.*V.24 (2003), pp.4941-4948
101. Bayranoglu G., Tuzu I.. Celik G., and Yinlmiz. M. «Biosorption of mercury (II), Cadmium (II) and Lead(II) ions from aqueous system by micro algae *Chlamydomnas reinhardtii* immobilized in alginate beads»*Int.J.*

Miner.Process V.81 (2006) pp.35-43

102. Brunet. J. «Les polysaccharides des algues : éléments de photochimie et de pharmacologie» Technique et Documentation Lavoisier (1987) pp.23-30
103. Minghou M., Yu Jun .Cv, Zuhong .X and Yucau. G, «Studies on the M :G ratio in alginate » Hydrobiologia,V.116, ,(1984), pp.554-556
104. Bonnemay. «Les colloïdes”, Paris: P.U.F; 1957
105. Hirst et Rees, Hauget C. «La structure de l’acide alginique ».V. 5. J.Chem.Soc (1962), pp.1182-1187
106. Cook M., «Alginate dentaire et matériels d’impression: chimiquement, structure et Propriétés » .J. Biomed. Master. Res , V. 20 , (1986); pp.1-24
107. Gaudio P.D., Colombo P., Russo P. and Fabio S. «Mechanisms of formation and disintegration of alginate beads obtained by prilling»;Int. J.pharm,V.302 (2005);pp.1-9.
108. Degrange M. « Cours du CES de biomatériaux». Paris .1989.
109. Khengar and Ettinger . « Removal time: a factor in the accuracy of irreversible hydrocolloid impressions».J. Oral Rehabil.; (1977), pp.369-376.
110. Jodra Y. and Migangos F. «Phenol adsorption in immobilized activated carbon with alginate gels »Sep. Sci. Technol , V. 38, (2003). pp.1851-1867
111. Yong B., Bunshi F. and Nori F., «Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon» . Hazard. Mater (2005).
112. Hyun G. and Myong Y. «Activated carbon containing alginate adsorbent for simultaneous removal of heavy metals and toxic organics»Hazard. Mater V.201(2004) PP.1-8.
113. Takeshi .G., Keiei M., Kur-Ichi K. «preparation of alginate-chitosan hybrid gel and adsorption of divalent metal ions». Chemosphere , V. 5 ,(2004), pp.135-140.
114. Veglio F., Esposito A. and Reverberi A. P «Copper adsorption on calcium alginate beads equilibrium pH related models».Hydrometallurgy , V.65, (2002) pp.43-57.
115. Takeshi G., Keiei M. Kur-Ichi K. «Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads »Chemosphere , V.55(2004) pp.57-64.
116. Nuria F., Jodra P. and Isabel V. «Chromium(VI) uptake by grape stalks Wastes encapsulated in calcium alginate beads ; equilibrium and kinetics studies» . Chemical speciation and bioavailability V. 16 .(2004), pp.25-33.

117. Xiang Y.G, Zhong-Cheng H. and Roger K. «Effects of adsorption on mass transfer in immobilization matrices» *The Chemical Engineering Journal and Biochemical Engineering journal* .V. 54, (1994), pp.1-8 .
118. Jodra Y. and Migangos F. «Ion exchange selectivities of calcium alginate gels for heavy metals ». *Water Science and Technology*. V. 43, (2001) , pp.237-244
119. Paudey A.K.; Paudey S.D; Virendra M. and Sautha-Dur ««Role of humic acid entrapped calcium alginate beads in removal of heavy metals ». *J. Hazard. Mater* ,V.98 , (2003) pp.177-181
120. Juan W. and Han-Qing Y. «Biosorption of 2,4 –dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions ». *Bioresource Technology* V.98(2006) pp.253-259.
121. Raugsayatorn N.; Upathan E.S and Lanza G.R. «Cadmium biosorption by cells of *spirulina plateusis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel» . *Environ. Inter*, V. 30, (2004) pp.57-63.
122. Fatin-Rouge N., Dupont A.; Vdonne A, J-Dejeu; Patrick.F, and Alain.F. «Removal of some divalent cations from water by membrane –filtration assisted with alginate». *Water Res.*, V. 10(2006) pp.1303-1309.
123. Flore A., Ngomsik J., Cabiul.V and Cote.G. «Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant» . *Water Res.* V., 10(2006), pp.1818-1850 .
124. Papageorgiou S. K. ; Katsaros K. F.; Kouvelos E. P.; Nolan J.W; Le Deit. H. And Kanellopoulos N.K. «Heavy metal sorption by calcium alginate beads From *Laminaria digitata* ». *Hazard. Mater.* V.137, (2006) pp.1765-1772.
125. Lazardis.N. , Charalambous ch . « Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solution by composite alginate – goethite beads». *Water Res.*, V. 39; (2005) pp.4385-4396.
126. Ronby R and Rabek J.J «Singlet oxygen, reaction with organic compounds And polymers »; Wiley, New York (1978).
127. Yue PI «Modelling of kinetics and reactor for water purification by photo oxidation» *Chem-Eng. J* (1993).
128. Claus B. and Robert P. «chimie de l'environnement» ; 1^{ere} édition de Boek (1997), pp.347.
129. «Chlorophenols and their impurities : a health hazard evaluation preliminaire rapport» , bureau des dangers chimiques, santé et bien

être.Canada(1986)

130. Cornu L. and illet C. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INRS Version N2-3- Février 2005.
131. Kumar Y., Popat K.M, Brahmabhatt H. .G anuly B. and Bhattacharya A. «Pentachlorophenol removal from water using surfactant enhanced filtration through lo pressure thin film composite membranes» J. Hazard.Mater V.154 (2008) pp 426-431.
132. Exon,. J.H« Areview of chloronated phenols» V.and Hum. Toxicol, V.26 (1984) pp.508
133. Lian-Min S. and Meunier F.; «Adsorption, Aspects théorique» Technique de l'ingénieur.F.27., (2003), pp.300
134. Giles C.H.,.Pdsilva A and .Easton A.J, Colloid, V .47, (1974) pp.775-765.
135. Robert.L «Technique d'ingénieur Génie des procédés» J2730-2-1989.
136. Bouras O. «Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation »Thèse de doctorat, université de Limoges,France.(2003).
137. Annadurai G., Juang R.-S and Lee D.-J. «Factorial design analysis for adsorption of Dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate». Adv. Environ. Res., V.6 (2002); pp.191-198.
138. Zheng.S, Yang Z., Hyun .D. and Park Y.H «Removal of chlorophenol from ground water by chitosan sorption ». Water Res .V.38 (2004), pp.2315-2322.