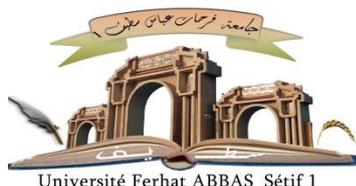


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie chimique

Par

BAHAH SALAH

THÈME

ETUDE ET ELUCIDATION DES DIMENSIONS FRACTALES DANS LES ARGILES.

Soutenu le 29/02/2020 devant le Jury:

BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
NACEF Saci	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de these
ZAGHOUANE	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BOUDIAF Hassina			
BAHLOUL Ahmed	Professeur	Univ. El Bachir El Ibrahim B. B. A.	Examineur
HALATI Abdelhak	M. C. A.	Univ. El Bachir El Ibrahim B. B. A.	Examineur
BAKIRI Zahir	M. C. A.	Univ. Salah Bounider constantine 3	Examineur
CHEBLI Derradji	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

DEDICACES

À mes parents

À ma femme

À mes Enfants

À mes frères et sœurs et toute ma famille

À tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC) de l'Université Ferhat Abbas (Sétif 1).

Je voudrais avant tous remercier mon ancien directeur de thèse décédé en 2016 Monsieur **Djelouli Brahim** pour m'aidait à travers ses connaissances scientifiques mais aussi ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien mon travail tout au long de premier années de mon travaille avec lui (Rabi yarahmo).

Mes remerciements vont plus particulièrement à Monsieur Nacef Saci, Professeur à l'Université Sétif 1, d'avoir dirigé ce travail. Son aide constante et sa compétence m'ont été d'un grand profit tout au long de ces années de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude pour ses aides précieuses pour la rédaction de ce manuscrit.

Un grand Merci à tous ceux qui sont contribués d'une manière symbolique ou significative, aux résultats de mes articles. Je pense particulièrement à Monsieur **Bougattoucha Abdallah**, à Monsieur **Riahi Farid** et à Monsieur **CHEBLI Derradji** pour leurs aides précises dans les articles.

Mes remerciements vont plus particulièrement au **Pr. BOUTAHALA Mokhtar** pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury de ma thèse.

J'adresse mes remerciements aux **Pr. BAHLOUL Ahmed, Pr ZAGHOUANE BOUDIAF Hassina, Dr. HALATI Abdelhak, Dr. CHEBLI Derradji et Dr. BAKIRI Zahir** de m'avoir honorés de leurs présences en acceptant d'évaluer mon travail.

Je remercie également monsieur Hachemi Salah pour son aide et tous les techniciens du Laboratoire de génie des procédés.

Pour conclure, je remercie très sincèrement ma famille.

Liste des figures

Liste des figures

- Figure I-1.** Représentation schématique d'une phase de type HDL
- Figure I-2** Divers domaines d'applications des HDLs
- Figure I-3** Schéma montrant les éléments de base des structures minérales argileuses
- Figure I-4** Structure générale des phyllosilicates
- Figure I-5** Structure multi-échelle de la montmorillonite
- Figure I-6** Diagramme de sketch de la structure de la kaolinite
- Figure I-7** Schéma montrant la structure de l'illite
- Figure I-8** Le schéma haut montre une représentation simplifiée de l'unité tétraédrique et octaédrique en silice.
- Figure I-9** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite d'après Grim, 1968
- Figure II-1** Termes de base de l'adsorption
- Figure II-2** Principe de a) la physisorption et b) la chimisorption d'une molécule sur une surface
- Figure II-3** Classification des isothermes d'adsorption des vapeurs combinant les propositions de l'IUCPA
- Figure II-4** Représentation schématique du remplissage des pores dans le cas d'une isotherme de type IV
- Figure II-5** Classification des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC
- Figure II-6** Groupes principaux de la classification de Giles pour les isothermes d'adsorption en solution.
- Figure II-7** Classification des isothermes d'adsorption selon C.H. Giles (1960)
- Figure III-1** (a) Matériau homogène à toutes les échelles, (b) Objet fractal
- Figure III-2** Représentation schématique multi-échelle de la structure fractale des gels de kaolinite, d'après Pignon *et al.* (1998)
- Figures IV-1-a** Diffractogrammes des échantillons d'argiles cationiques
- Figures IV-1-b** Diffractogrammes des échantillons d'argiles anioniques.
- Figures IV-2-A** Spectres FTIR de : **a** Montmorillonite, **b**. Mt-Na, **c** Kaolin A, **d** Kaolin B
- Figures IV-2-B** Spectre FTIR de : **a** NiAlCO₃,(R=2) **b**. NiAlCO₃,(R=3), **c** NiAlCO₃,(R=4)
- Figure IV-2-B-d** Spectre FTIR de MgAlCO₃,(R=3).
- Figure IV-2B-e** Spectre FTIR de ZnAlCO₃,(R=3)
- Figure IV-3- a** Isothermes d'adsorptions désorptions de l'azote pour les argiles

Liste des figures

- cationiques.
- Figures IV-3-b** Isothermes d'adsorption désorptions de l'azote pour les argiles anioniques
- Figures IV-3-c** Droites obtenues selon la méthode t-plot pour les argiles étudiées
- Figure IV-4** Courbes de distribution de la taille des pores d'argiles : **a** anioniques. **b** Cationiques
- Figures IV-5** Images correspond de l'argile $MgAlCO_3(R=3)$ à différentes agrandissements
- Figures IV-6** Images correspond l'argile de $NiAlCO_3(R=2)$ à différents agrandissements
- Figures IV-7** Images correspond l'argile de $NiAlCO_3(R=3)$ à différents agrandissements
- Figures IV-8** Images correspond l'argile de $NiAlCO_3(R=4)$ à différents agrandissements
- Figures IV-9** Images correspond l'argile de $ZnAlCO_3(R=3)$ à différents agrandissements
- Figures IV-10** Images correspond de l'argile de Montmorillonite à différentes Agrandissements
- Figures IV-11** Images correspond l'argile de Mt-Na à différents agrandissements
- Figures IV-12** Images correspond l'argile de Kaolin à différents agrandissements
- Figure IV-13** Histogramme de répartition par classe granulométrique pour $MgAlCO_3(R=3)$
- Figure IV-14** Histogramme de répartition par classe granulométrique pour $NiAlCO_3(R=2)$
- Figure IV-15** Histogramme de répartition par classe granulométrique pour $NiAlCO_3(R=3)$
- Figure IV-16** Histogramme de répartition par classe granulométrique pour $NiAlCO_3(R=4)$
- Figure IV-17** Histogramme de répartition par classe granulométrique pour $ZnAlCO_3(R=3)$
- Figure IV-18** Histogramme de répartition par classe granulométrique pour Kaolin
- Figure IV-19** Histogramme de répartition par classe granulométrique pour Mt
- Figure IV-20** Courbes granulométrique et Histogramme de répartition par classe granulométrique pour Mt-Na
- Figure IV-21** Relation entre potentiel zêta et pH pour différentes types d'argiles anioniques et cationiques
- Figure V-1-A** Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale

Liste des figures

- d'argiles anioniques par adsorption d'azote avec $P/P^{\circ} \in [0.05, 0.22]$. B) Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale d'argiles cationiques par adsorption d'azote avec $P/P^{\circ} \in [0.05, 0.22]$.
- Figure V-2** A. Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale d'argiles cationiques par adsorption d'azote avec $P/P^{\circ} \in [0.37, 0.82]$. (B) Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale d'argiles cationiques par adsorption d'azote avec $P/P^{\circ} \in [0.37, 0.82]$.
- Figure V-2-C** Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale du kaolin (B) par adsorption d'azote avec $P/P^{\circ} \in [0.01-0.21]$ $P/P^{\circ} \in [0.25-0.62]$ $P/P^{\circ} \in [0.66-0.98]$
- Figure V-3-a** Variations du Q (A) en fonction du $N(A) / N_{\max}$ pour différentes valeurs de D à $(P/P_0) 0.05-0.22$.
- Figure. V-3-b.** Variations du Q (A) en fonction du $N(A) / N_{\max}$ pour différentes valeurs de D à $(P/P_0) 0.05-0.22$.
- Figure. V-3-c.** Variations du Q (A) en fonction du $N(A) / N_{\max}$ pour D_s calculée à $(P/P_0) \in [0.05-0.25]$.
- Figure. V-4-a.** Variations du Q (A) en fonction du $N(A) / N_{\max}$ pour différentes valeurs de D à $(P/P_0) \in [0.36-0.82]$.
- Figure. V-4-b.** Variations du Q (A) en fonction du $N(A) / N_{\max}$ pour différentes valeurs de D_s à $(P/P_0) \in [0.36-0.82]$.
- Figure. V-4-c.** Variations du Q (A) en fonction du $N(A) / N_{\max}$ pour différentes valeurs de D_s à $(P/P_0) \in [0.25-0.62]$.
- Figure V-5-a :** Relation entre dimension fractale et taille de particule pour les argiles anioniques :A- Différentes structures ; B- Même structure et différents rapports molaires.
- Figure V-5-b :** Relation entre dimension fractale et taille de particule pour les argiles cationiques
- Figure V-6-a** Potentiel zêta des argiles anioniques et cationiques dans l'eau
- Figure V-6-b** Relation entre D_s et le potentiel zêta de $NiAlCO_3$ pour différents rapports molaires et Mt, Na-Mt.
- Fig. V-6-c** Relation entre D_s et le pH de $NiAlCO_3$ pour différents rapports molaires et Mt, Na-Mt.

Liste des figures

- Figure VI-1** Effet de pH sur le pourcentage d'élimination de : a. Cu^{2+} ; b. Pb^{2+}
- Figure VI-2** Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption
- Figure VI-3-a, VII-B-3-b et VII-B-3-c** Effet du temps de contact
- Figure VI-4-a** Modèles de pseudo premier ordre pour la concentration en cuivre (Cu^{2+})
25, 50 et 100
- Figure VI-4-b** Modèles de pseudo premier ordre pour la concentration en plomb (Pb^{2+})
25, 50 et 100 (mg/l).
- Figures VI-5-a** Modèle de pseudo second ordre pour Cu^{2+} .
- Figures VI-5-b** Modèle de pseudo second ordre pour Pb^{2+} .
- Figures VI-6** Modèles de diffusion interne à faibles concentrations.
- Figure VI-7-a** Isothermes d'adsorption des ions Pb^{2+} .
- Figure VI-7-b** Isothermes d'adsorption des ions Cu^{2+} .
- Figure VI-8** Model de Langmuir pour adsorption de Cu^{2+} .
- Figure VI-9** Model de Langmuir pour adsorption de Pb^{2+} .
- Figure VI-10** Model de Freundlich pour adsorption de Cu^{2+} .
- Figure VI-11** Model de Freundlich pour adsorption de Pb^{2+} .
- Figure VI-12** Model de Temkin pour adsorption de Cu^{2+} .
- Figure VI-13** Model de Temkin pour adsorption de Pb^{2+} .
- Figure VI-14** Model de Scatchard pour adsorption de Cu^{2+} .
- Figure VI-15** Model de Scatchard pour adsorption de Pb^{2+} .
- Figure VI-16** Effet de la température sur le pourcentage d'élimination de Cu^{2+} et Pb^{2+} .

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I-1	Quelques application des HDLs calcinés et non calcinés.
Tableau I-2	Classification des principaux types des minéraux argileux.
Tableau I-3	Répartition de la charge de la couche de kaolinite.
Tableau I-4	Caractéristiques des différentes familles d'argiles.
Tableau. II-1	Adsorption physique versus chimique.
Tableau II-2	Propriétés physicochimiques du cuivre et plomb.
Tableau II-3	Quelques modèles isothermes et leurs formes linéaires.
Tableau II-4	Modèles cinétiques de premier ordre, second ordre et modèles de diffusion intra particulaire et leurs formes linéaires.
Tableau. IV-1	Largeur à mi-hauteur (FWHM (β)), tailles des cristallites (nm) espace basal d_{003} et d_{001} pour les argiles anioniques et cationiques étudiés
Tableau IV-2	Principales bandes du spectre FTIR des d'argiles cationiques
Tableau IV-3-a	Paramètres de l'équation BET et de la porosité des argiles anioniques.
Tableau IV-3-b	Paramètres de l'équation BET et de la porosité des argiles cationiques.
Tableau IV-4	Résultats de tailles moyennes des particules obtenues par analyse d'image (logiciel imagJ).
Tableau IV-5	Valeurs des diamètres particuliers pour les argiles anioniques et cationiques
Tableau IV-6	pH des argiles anioniques et cationiques
Tableau IV-7	Stabilité des suspensions d'argiles avec relation de potentiel zêta
Tableau V-1-A	Paramètres de l'équation FHH et de la porosité des argiles cationiques.
Tableau V-1-B	Paramètres de l'équation FHH et de la porosité des argiles cationiques.
Tableau V-2	Valeurs des dimensions fractales et des pentes d'argiles anioniques et cationiques.
Tableau V-3	Changement de stabilité de suspension en fonction du potentiel zêta selon Riddck.
Tableau IV-1	Composition chimique du Kaolin (B) selon XRF.
Tableau VI-2-a	Paramètres de modèle de pseudo premier pour l'adsorption de Cu^{2+} .
Tableau VI-2-b	Paramètres de modèle de pseudo premier pour l'adsorption Pb^{2+} .
Tableau VI-3	Paramètres de modèle de diffusion interne pour l'adsorption de Cu (II) et de Pb (II)
Tableau VI-4	Constantes des isothermes d'adsorption de Pb^{2+} et Cu^{2+} sur le Kaolin B.

Liste des tableaux

Tableau VI-5 Comparaison de la capacité maximale d'adsorption de différentes argiles pour l'élimination des ions Pb (II) et Cu (II).

Tableau VI-6 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions Cu (II) et Pb (II) sur l'argile de kaolin (B).

Liste des abréviations

HDLs :	Hydroxydes doubles lamellaires
Mt :	Montmorillonite brute
Mt-Na :	Montmorillonite sodique
IUPAC :	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
Ds :	Dimension Fractale
SAXS :	Diffusion des Rayons X aux Petits Angles
SANS :	Diffusion des Neutrons N à faibles Angles
AAF :	Absorption Atomique de Flamme
BET :	Brunauer, Emmett et Teller
DRX :	Diffraction des rayons-X
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
IRTF :	Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier
PZ :	potentiel zêta
PSD :	Distribution des Tailles de Pores
FHH :	Frenkel-Halsey-Hill (FHH)
BJH :	Barret-Joyer-Hlenda

Sommaire

Dédicace	i
Remerciement	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	viii
Abréviations	xiii
Tables des matières	xiv
Introduction générale	1

Chapitre I

Partie A : Argiles anioniques

I-1. Structure et composition chimique des HDLs.....	5
I-2. Applications des HDLs	6
I-2-1. Application en catalyse et comme support de catalyseur	7
I-2-2. Applications dans le domaine médical	8
I-3. Préparation des HDLs	8
I-3-1. Co-précipitation.....	9
I-3-2. Méthode d'échange anionique.....	9
I-3-3. Méthode indirecte de reconstruction des HDLs par réhydratation	10

Partie B : Argiles cationiques

I-4. INTRODUCTION.....	11
I-5. Structure des minéraux phyllosilicates.....	11
I-5-1. Espace intercalaire	13
I-6. Classification des argiles cationiques.....	14
I-7. Principales familles des argiles	15
I- 7-1. Kaolin.....	15
I-7-2. Illite	16
I-7-3. Smectite.....	17
I-7-4. Minéraux inter stratifiés	19
I-8. Caractéristiques de phyllosilicates	19

Chapitre II

Adsorption

II-1. Introduction	25
II-2. Définition.....	25

II.3. Isothermes d'adsorption	26
II-3-1. Classification des isothermes de physisorption des gaz	26
II-3-2. Calcul de la surface spécifique par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)	30
II-4. Isothermes d'adsorption en phase liquide.....	31
II-5. Application : Adsorption des métaux lourds	34
II-5-1. Toxicité des métaux lourds	34
II-5-1-1. Cuivre	35
II-5-1-2. Plomb	35
II-6. Modèles mathématiques d'isothermes.....	35
II-7. Modèles cinétiques d'adsorption	37
II-7-1. Modèle de pseudo premier ordre.....	37
II-7-2. Modèle de pseudo second ordre	38
II-7-3. Modèle de diffusion interparticulaire	38
II-7-3-1. Modèle de diffusion interne	38

Chapitre III

Les fractales

III-1. Introduction	42
III-2. Théorie fractales.....	42
III-3. Concept d'objet fractal.....	42
III-4. Définition	43
III-4-1. Définition mathématique	43
III-5. Quel est l'intérêt de l'approche fractale ?	44
III-6. Différents types de fractales.....	44
III-6-1. Fractales déterministes.....	44
III-6-2. Fractales probabilistes.....	44
III-7. Fractals en mathématique.....	45
III-7-1. Dimension d'autosimilarité D_a	45
III-7-2. Dimension de boîtes D_b	46
III-8. Multifractals	46
III-9. Application de la géométrie fractale dans l'analyse des surfaces des particules	46
III-9-1. Fractales de surface.....	46
III-9-2. Techniques utilisées pour caractériser la surface fractale de matériaux solides.....	47
III-9-2.1. Diffusion des rayons X ou Neutron aux petits angles (SAXS) :	

(Small-angle X-ray scattering (SAXS)	47
III-9-2-2. Technique d'adsorption	49
III-10. Domaines d'applications	50

Chapitre IV

Synthèse, préparation et caractérisation des phases étudiées

IV-1. Introduction	54
IV-1. Méthodes de synthèses et de traitement des adsorbants	54
IV-1-1. Argiles anioniques.....	54
IV-1-2. Argiles cationiques.....	54
IV-2. Méthode d'adsorption du plomb	55
IV-2-1. Procédure générale	55
IV-3. Techniques de caractérisation	55
IV-3-1. Analyse par D.R.X.....	55
IV-3-2. Spectroscopie infrarouge FTIR	56
IV-3-3. Caractérisation des argiles par adsorption d'azote (Méthode BET)	56
IV-3-3-1. Adsorption physique de gaz.....	56
IV-3-4. Microscope électronique à balayage	57
IV-3-5. Caractérisation des interactions interparticulaires	57
IV-3-5-1. Mesure du potentiel zêta.....	57
IV-3-5-1-a. Technique de mesure.....	57
IV-3-6. Analyse élémentaire.....	57
IV-3-7. Granulométrie laser.....	58
IV-4. Méthode spectrophotométrie d'absorption atomique.....	58
IV-4-1. Principe	58

Chapitre IV

Interprétation des résultats de caractérisation

IV-5. Diffraction des rayons X	59
IV-6. Caractérisation par FTIR	62
IV-6-1. Caractérisation des argiles cationiques	63
IV-6-2. Caractérisation des argiles anioniques	66
IV-7. Surface spécifique (BET)	69
IV-8. Distribution de la taille des pores	73
IV-9. Caractérisation par Microscope Electronique à Balayage (MEB)	75
IV-10. Granulométrie des argiles.....	80
IV-11. Mesure de pH des argiles anioniques et cationiques	83
IV-12. Potentiels zêtas	84

Chapitre V

Résultats de l'analyse Fractale

V-1. Introduction.....	87
V-2. Hétérogénéité de surface.....	87
V-3. Relations entre la dimension fractale, la quantité adsorbée et la taille des pores	92
V-4. Relations entre la dimension fractale et la taille de particules (calculée à partir BET)	96
V-5. Relations entre dimension fractale et potentiel zêta	98

Chapitre VI-A

Chapitre VI : Etude de l'adsorption de Pb(II) et Cu(II) sur l'argile naturel du kaolin

VI-1. Introduction	105
VI-2. Paramètres influençant sur l'adsorption de Pb^{2+} par les argiles étudiées.....	106
VI-2-a. Effet du pH.....	106
VI-2-b. Effet de la masse d'adsorbant	107
VI-2-c. Effet du temps de contact	108
VI-3. Modèles cinétique d'adsorption	111
VI-B-3-1. Modèle basé sur la réaction.....	111
VI-3-1-a. Modèle de pseudo premier ordre (Lagergren)	111
VII-3-1-b. Modèle de pseudo-second ordre (Blanchard)	113
VI-3-2. Modèles basés sur la diffusion	115
VI-4. Isothermes d'adsorptions	117
VI-5- Effet de la température	123
VI-6-Paramètres thermodynamiques	124
VI-5- Conclusion générale.....	127

INTRODUCTION GENERALE

L'objectif de notre travail est dans un premier temps de mieux connaître les propriétés physico-chimiques et morphologiques des argiles étudiées, à savoir la texture du réseau poreux et leur hétérogénéité de surface par analyse fractale, en déterminant la relation entre la dimension fractale et toutes les autres propriétés. D'autre part, on cherche à connaître la manière ou la condition à laquelle on peut classifier l'ordre de l'hétérogénéité de surface selon ce terme de dimension fractale. On vise également un autre objectif qui consiste à vérifier l'effet de l'irrégularité de surface quantifiée par la dimension fractale sur la capacité d'adsorption.

L'étude de l'hétérogénéité de surface concerne deux catégories d'argiles, anioniques et cationiques. La première catégorie est aussi nommée hydroxydes doubles lamellaires de différents types, à bases de Mg/Al, Ni/Al et Zn/Al. Concernant la deuxième catégorie, nous avons étudié les argiles suivantes : le kaolin de Hamam Dbagh de la région de Guelma, le kaolin de la région de Bordj Bou Arreridj, la Montmorillonite naturelle de la région de Maghnia et la Montmorillonite sodique (modifiée).

Ces argiles sont classées dans la catégorie des matériaux lamellaires qui sont des solides poreux constitués d'un réseau hôte qui correspond à des feuillets minéraux et d'un espace inter-feuillet qui peut être occupé par différentes espèces chimiques. Ces solides sont caractérisés par une structure cristalline en feuillets d'épaisseur nanométrique et une surface spécifique relativement intéressante. Leurs propriétés physico chimiques et morphologiques, leurs diversités en éléments chimiques qui les constituent et leur état de surface, leur confère plusieurs applications dans différents domaines, que ce soit pour les argiles anioniques ou cationiques, **par exemple dans le domaine d'adsorption.**

La connaissance des propriétés des surfaces est nécessaire, notamment celles de la texture de celle-ci et ce pour étudier et modéliser les processus qui se déroulent à cette surface des matériaux. Ainsi, les interactions entre les surfaces des différentes argiles et les substances réactives mises en contact avec ces argiles conditionnent leurs propriétés physico-chimiques telles que le pouvoir adsorbant, la capacité d'échange ionique, etc. Ces propriétés qui ont un impact significatif sur la réactivité des matériaux sont liées à l'hétérogénéité énergétique superficielle résultant de l'état lamellaire des argiles, c'est-à-dire de la distribution hétérogène des sites actifs.

L'utilisation du concept fractal des matériaux complexes tels que les argiles est l'une des méthodes les plus importantes de caractérisation complémentaire aux méthodes spectroscopiques et autres.

Introduction générale

La caractéristique fondamentale du terme fractale désigne l'invariance des propriétés géométriques à différentes échelles [1].

La dimension fractale de la surface quantifie l'hétérogénéité de surface de séparation fluide-solide, c'est-à-dire la surface interne et externe du solide sur laquelle l'adsorption a lieu.

Selon plusieurs études, la nature poreuse de plusieurs argiles cationiques, ont révélé que les surfaces de ces matériaux sont fractales [1-3]. En effet, la connaissance de la grandeur de dimension fractale qui quantifie le degré d'irrégularité de surface (l'hétérogénéité de distribution des pores) est essentielle pour la compréhension de la réactivité des argiles.

Les données d'adsorption de gaz sur les argiles peuvent être utilisées comme moyens pour déterminer plusieurs informations sur ces caractéristiques comme la surface spécifique, la taille moyenne des pores et leurs distributions, le type de pores, les caractéristiques d'hétérogénéité énergétique, etc.

Ainsi, cette thèse est présentée en six chapitres. Les trois premiers chapitres concernent l'étude bibliographique. Le premier chapitre est divisé en deux parties dont la première est consacrée aux argiles anioniques et la deuxième concerne les argiles cationiques, en rappelant essentiellement leurs propriétés structurales et physico-chimiques, leurs classifications, les méthodes de synthèse et de préparations ainsi que les domaines d'applications.

Le deuxième chapitre a été dédié à l'étude des phénomènes d'adsorption, à savoir les mécanismes et les isothermes, leurs classifications en phase gazeuse et en phase liquide ainsi que les modèles de cinétique et des isothermes d'adsorption.

Dans le chapitre trois sont exposés les fractales en rappelant leurs aspects fondamentaux, à savoir : les concepts d'objet fractale, leur définition, les différents types de fractales, les méthodes ou les techniques utilisées pour déterminer le terme de la dimension fractale.

Le quatrième chapitre qui relève de la partie pratique concerne les méthodes de synthèse des argiles anioniques choisies, et les méthodes de purification et de traitement des argiles cationiques ; dont la caractérisation de ces deux types d'argiles a été présentée. De plus, le protocole de l'adsorption, des ions du plomb et du cuivre par les argiles choisies, a été présenté. Dans ce sens une application concernant l'adsorption du plomb et du cuivre sur le kaolin B a été réalisée dont les résultats sont mentionnés dans le chapitre six. L'ensemble des résultats de caractérisation ainsi que la discussion de ceux-ci, sont tous présentés dans ce chapitre.

Introduction générale

Le cinquième chapitre a été focalisé sur l'analyse fractale de toutes les argiles étudiées, dont la grandeur de dimension fractale a été calculée à l'aide des données des isothermes d'adsorption d'azote (N_2). Ce terme de dimension fractale nous a permis :

- De faire une étude comparative sur l'hétérogénéité de surface des argiles anioniques et cationiques. Pour les argiles anioniques, les effets de deux paramètres ont été étudiés, à savoir le rapport molaire et la structure. Notons que pour les argiles cationiques seule la nature de celle-ci a été analysée.
- Pour tenter de mettre en évidence les relations entre la dimension fractale d'une part et la taille de particules et la quantité adsorbée d'autre part.
- De chercher une éventuelle relation entre la dimension fractale et les différentes propriétés physico-chimiques et morphologiques caractérisées par les différentes techniques telles que la distance interlamellaire, la taille des particules, le potentiel zêta etc.

Dans le sixième et dernier chapitre on trouve les résultats de l'adsorption du plomb (Pb^{2+}) et du cuivre (Cu^{2+}) comme molécules sondes sur une argile kaolinitique, afin de connaître l'effet de l'hétérogénéité sur la capacité d'adsorption par cette argile, par l'application de quelques modèles d'isothermes d'adsorption habituellement destinés à modéliser les adsorbants de surfaces hétérogènes. Cette étude nous a permis également de déterminer la convenabilité entre l'hétérogénéité quantifiée par l'analyse fractale étudiée dans le chapitre V et celle déterminée à l'aide des coefficients de régressions calculés à partir des différentes isothermes d'adsorptions proposés dans le ce chapitre.

Références

- [1] **BEN OHOUD**, Mohsine. Étude comparative de l'organisation des matériaux argileux en termes de dimensions fractales. 1988. Thèse de doctorat. Orléans.
- [2] **DE STEFANIS**, A., **TOMLINSON**, A. A. G., **STERIOTIS**, Th A., et al. Study of structural irregularities of smectite clay systems by small-angle neutron scattering and adsorption. Applied Surface Science, 2007, vol. 253, no 13, p. 5633-5639.
- [3] **SAYED HASSAN**, Malak. Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz. 2005. Thèse de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.

Chapitre I

**Synthèse bibliographique sur les argiles
anioniques et cationiques**

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons, la structure et les propriétés des matériaux argileux anioniques et cationiques, leurs classifications, leurs méthodes de synthèses et leurs domaines d'applications.

I- GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDLs) :

I-1. Structure et composition chimique des HDLs :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), appartiennent à la famille des argiles anioniques et ils constituent une grande famille de matériaux de formule générale :



Où : M (II) et M (III) sont des cations di et trivalents, formant la couche de brucite, A^{n-} est l'anion intercalaire solvaté par des molécules d'eau, n la charge d'anion et m le nombre de molécules d'eau avec $m = 1 - 3/x \cdot (x)$.

La structure des HDLs est extrêmement flexible et permet l'utilisation d'une grande variété de M (II), tel que Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} or Co^{2+} , et M (III), comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} et Ga^{3+} pouvant composer les feuillets $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{+X}$, ainsi que différents anions A^{n-} , tel que SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- et OH^- de l'inter feuillets $[A^{n-} x/n \cdot mH_2O]^{+X}$ [1,2,3]. De plus il est possible d'intercaler d'autres types de molécules anioniques dans l'espace interfeuille [4]:

- Halogénures : fluorure, chlorure ;
- Oxo-anions : carbonate, nitrate, sulphate, bromate ;
- Oxo et polyoxo-métallates: chromate, dichromate, $(Mo_7O_{24})^{6-}$, $(V_{10}O_{28})^{6-}$;
- Complexes anioniques : ferro et ferricyanure, $(PdCl_4)^{2-}$;
- Anions organiques : carboxylates, phosphonates, alkylsulfates.

Ceci ouvre la possibilité d'obtenir d'autres configurations qui permettent d'avoir des propriétés différentes et qui peuvent être très intéressantes dans d'autres applications possibles en modifiant les interactions électroniques (adsorbat-adsorbant, échange anionique, etc.). Sachant que la structure des HDLs est constituée d'un empilement de feuillets de type brucite $(M, L) (OH)_2$, formés d'octaèdres $(M, L) (OH)_6$ à arêtes communes. (Figure. I-1) [5].

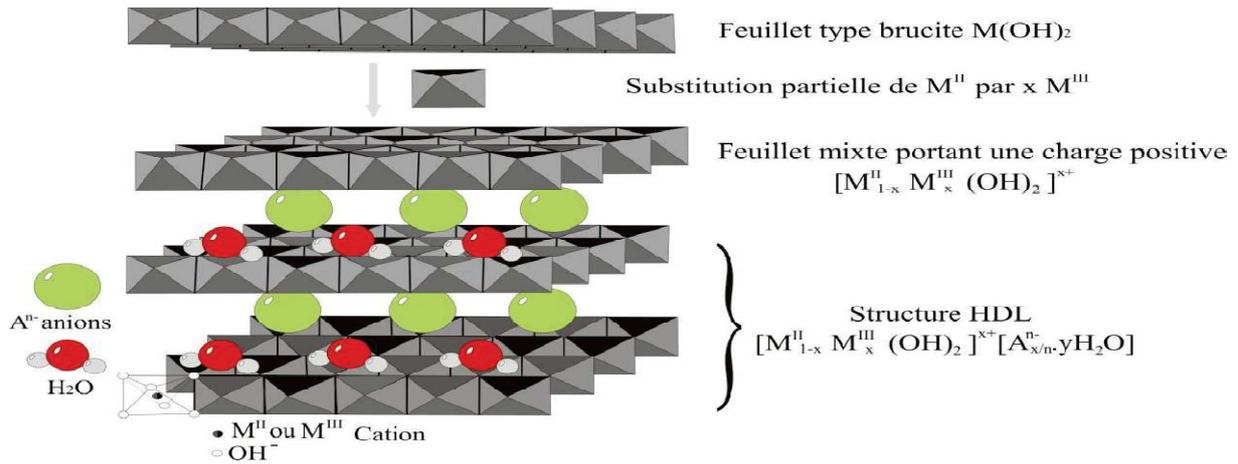


Figure I-1 : Représentation schématique d'une phase de type HDL [6]

La densité de charge des feuillets est proportionnelle au rapport :

$$x = \frac{M(III)}{M(II)+M(III)} \dots \dots \dots (I-1)$$

Où la valeur de x: qui caractérise la fraction du cation trivalent dans la structure est comprise entre 0.2 et 0.3[5].

La combinaison entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions de l'espace interfeuille se fait par l'intermédiaire des interactions électrostatiques. Ils s'établissent aussi des liaisons hydrogène entre ces anions, les molécules d'eau de l'espace inter feuillets et les groupements hydroxyles des feuillets [5].

La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents, génère une charge positive variable dans le feuillet. Afin d'assurer la neutralité électrique globale résultante, des espèces anioniques(A^{-n})et des molécules d'eau sont intercalées dans les espaces interfeuillets.

Les anions se trouvant dans l'espace inter feuillet des HDLs, qui présentent une grande affinité et assurant habituellement la neutralité électrique globale sont les ions carbonates ou chlorures. Les anions occupent statistiquement des sites bien définis [5,7,8];

I-2. Applications des HDLs :

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, morphologiques et leurs structures lamellaires, les hydroxydes doubles lamellaires, soit avant ou après leurs calcinations, trouvent place dans beaucoup de domaines d'applications, que ce soit dans le secteur industriel comme catalyseurs, stabilisateurs de PVC et retardateurs de flammes, ou dans le milieu médical et d'autres secteurs comme présenté dans la figure (I-2).

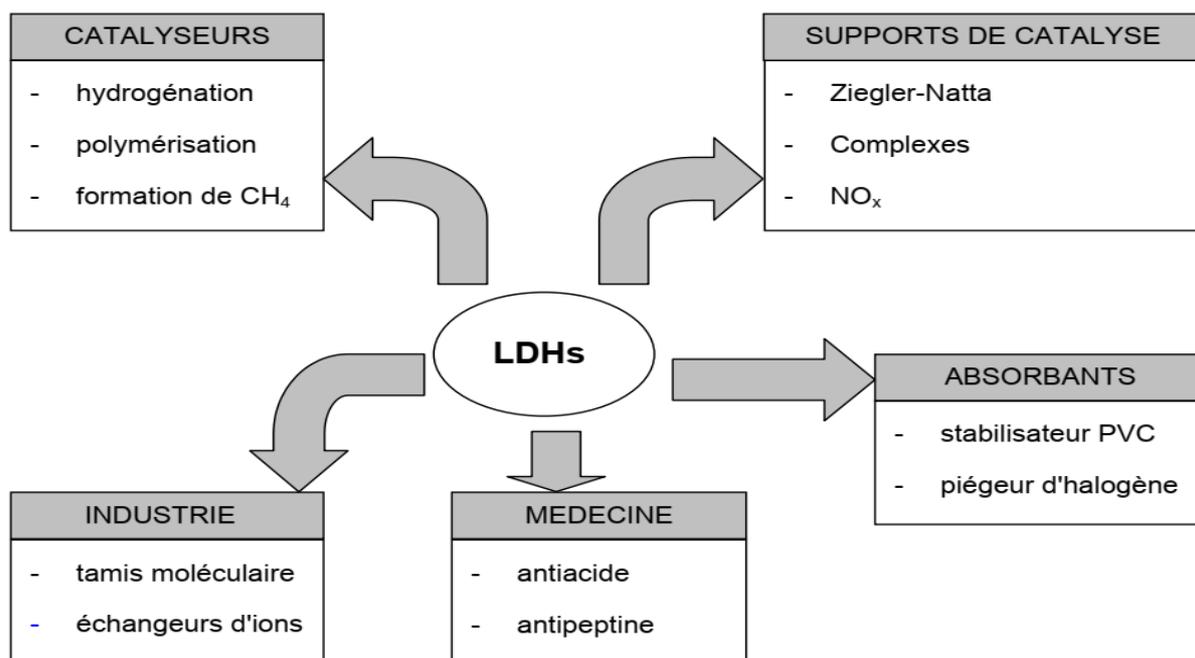


Figure I-2 : Divers domaines d'applications des HDLs[5]

I-2-1. Application en catalyse et comme support de catalyseur

La calcination des argiles anioniques (HDLs) à des températures supérieures à 400 °C, conduit à la déshydratation, la déshydroxylation et la destruction de la structure d'argiles, ce qui conduit à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement dispersés possédant des propriétés basiques anionique ou cationique importantes [9]. Intervient dans des réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de β -propiolactone. Elle est également utile pour la condensation d'aldols [5].

Les propriétés redox présentés par les oxydes mixtes issue de la calcination des HDLs, peut être exploité notamment, lors des réactions type "steam reforming" (reformage à la vapeur d'eau, le plus souvent du méthane) [10,11].

Ces argiles sont utilisées aussi comme support de catalyseur pour la condensation aldolique, l'estérification et encore la polymérisation d'oléfine [12].

Le tableau (1), donne quelques applications étudiées par différentes hauteurs, par plusieurs types d'HDLs calcinés et non calcinés.

Tableau I-1 : quelques applications des HDLs calcinés et non calcinés

Type d'argile	utilisation	Réf
HDL non calciné à base de Mg-Ni-Al	Oxydation du styrène	[13]
	Hydroxylation de phénol	[14]
HDL non calciné à base Co-Ni-Al	Condensation de Knoevenagel	[15]
HDL non calciné à base Ni-Al	Hydrogénation et de condensation de furfurool	[16]
	Conversion du furfural en en alcool furfurylique et en alcool	[17]
Oxydes mixtes obtenus à partir de Ni-Co-Al et Ni-Mg-Al	tétrahydrofurdurylique	[18]
	hydrogénation du furfural en acide levulinique	
Catalyseur à base de Cu/Fe		

I-2-2 Applications dans le domaine médical :

Les hydroxydes doubles lamellaires comme $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$, peuvent être utilisé comme antiacide [19], Aussi ils sont efficaces pour le traitement de l'ulcère gastrique [20]. Ces matériaux peuvent être utilisés encore comme moyen puissant pour adsorber les phosphates intestinaux, [19]. Ensuite, du fait de leurs capacités d'échange anioniques, ces matériaux peuvent être utilisés pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDL [21]. Le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité [21].

I-3. Préparation des HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) constituent une classe étendue de matériaux très faciles à synthétiser au laboratoire, plusieurs techniques de synthèse ont été utilisées avec succès dans la synthèse des HDLs. Ces matériaux peuvent être synthétisés de deux manières :

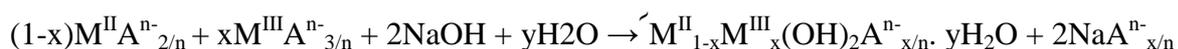
- Soit par la synthèse directe par divers procédés tels que la co-précipitation, la méthode à l'oxyde de sel, la synthèse hydrothermale, la synthèse électrochimique, la méthode de sol-gel, etc [22].
- Soit par synthèse indirecte comme la méthode de reconstruction et la méthode d'échange anionique.

Dans ce qui suit nous présentons seulement les méthodes les plus utilisées dans la synthèse de ces argiles.

I-3-1. Co-précipitation :

Cette méthode a été largement utilisée pour la synthèse directe des HDLs. A l'aide de cette méthode, plusieurs matériaux peuvent être obtenus et ce en faisant varier les cations di et trivalents avec leurs proportions et les anions interlamellaires [22]. Cette voie de synthèse est souvent la méthode de choix pour la préparation des HDLs contenant des anions organiques, difficiles à obtenir par d'autres techniques de synthèses. Avec cette méthode, des solutions aqueuses de M^{2+} et de M^{3+} , sont précipités simultanément, par ajout d'une espèce basique pris en proportions adéquates. Pour obtenir des phases d'argiles anioniques de bonne cristallinité, il est recommandé d'ajouter les réactifs lentement [5]. Le pH de précipitation doit être supérieur ou égal à celui auquel l'hydroxyde le plus soluble précipite [23].

La synthèse par co-précipitation se produit selon la réaction chimique suivante[24]:



I-3-2. Méthode d'échange anionique :

La méthode d'échange d'ions est particulièrement utile lorsque la méthode de co-précipitation est inapplicable, et du fait de leur grande capacité d'échange anionique, il est possible d'obtenir de nouveaux matériaux d'HDLs, par insertion d'anions désirés dans l'HDL de départ, en exploitant la faible liaison entre les anions échangés et les feuilles chargées positivement. Généralement, cette méthode est réalisée selon le mécanisme suivant [24] :



L'argile (HDL) contient des anions monovalents tels que les chlorures, les nitrates ou les perchlorates, qui ont une faible interaction électrostatique avec les couches d'HDL. L'affinité de ces derniers est gouvernée par plusieurs facteurs entre autre la capacité d'échange des anions insérés qui augmente avec l'augmentation de la charge et de la diminution du rayon ionique. L'ordre de l'affinité des anions monovalents et divalents est le suivant [25, 26] :



I-3-3. Méthode indirecte de reconstruction des HDLs par réhydratation :

Du fait de leur propriété de pouvoir se régénérer après calcination (effet mémoire) et de la formation des oxydes mixtes, il est possible d'intercaler l'anion désiré pour former une nouvelle phase d'hydrotalcite. La calcination de l'argile utilisée doit être faite à une température suffisante pour volatiliser l'anion intercalaire à remplacer et former les oxydes mixtes. L'insertion est réalisée expérimentalement en préparant des solutions contenant l'anion à intercaler en ajoutant ces oxydes formés après calcinations des HDLs [27].

I-4. INTRODUCTION

Généralement les argiles cationiques naturelles sont constituées de mélanges de différents minéraux, elles peuvent aussi être composées de différentes argiles, caractérisées par leurs tailles de particules qui sont de l'ordre de 0.2 μm . Ces argiles cationiques ont plusieurs propriétés intéressantes telles que la capacité d'échange cationiques, le pouvoir d'adsorption, la plasticité, et l'hydratation [28]. Ces minéraux argileux appartiennent majoritairement au groupe des phyllosilicates, qui sont des silicates en feuillets, formés en couches tétraédriques et octaédriques bidimensionnels. Ces deux types de couches sont constitués de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre.

I-5. Structure des minéraux phyllosilicates :

Les argiles présentent des formes très différentes selon les espèces minérales. Les phyllosilicates (Les silicates en feuillets) sont formés par des empilements de « lamelles », contenant principalement des couches d'oxydes de silicium tétra coordonnés (SiO_4)⁴⁻ (couche T) (figure 3 a), fréquemment Al^{3+} (AlO_4)⁵⁻, et plus rarement Fe^{3+} (FeO_4)⁵⁻. Sachant que la couche tétraédrique est formée par plusieurs tétraèdres, de sorte que les oxygènes basaux sont approximativement coplanaires et forment un réseau hexagonal ouvert, tandis que les oxygènes apicaux sont dirigés dans la même direction (figure 3b) [29].

L'autre type de feuille, appelé octaèdre («O»), consiste en octaèdres en aluminium ou en magnésium (Al^{3+} , Mg^{2+}) hexacoordonnées dont leurs sommets sont occupés soit par des oxygènes soit par des hydroxyles (Figure 3c) [29]. Dans ce cas, le lien entre les octaèdres se produit par le partage des arêtes (Figure 3d).

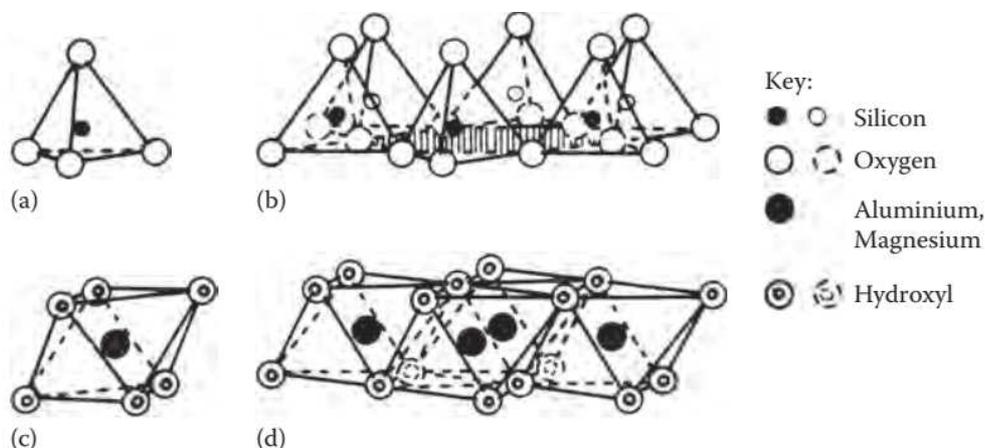


Figure I-3 : Schéma montrant les éléments de base des structures minérales argileuses[29].

Dans la **figure (I-3)**, (a) est un tétraèdre de silice avec l'ion silicium central coordonné à quatre atomes d'oxygène, (b) représente la liaison entre les tétraèdres de silice par le biais de la séparation des angles donnant une feuille tétraédrique avec les oxygènes basaux formant un réseau de cavités hexagonales (zone hachurée). (c) un octaèdre d'alumine avec l'ion d'aluminium central coordonné à six hydroxyles ; et (d), une feuille octaédrique d'alumine formée en reliant des octaèdres individuels par un partage d'arêtes [29].

Il existe deux types de feuillets selon l'agencement de ces couches dans les directions de l'espace (a, b et c) [30]:

- Les feuillets dits 1/1 dans lesquels une couche tétraédrique est liée à une couche octaédrique
- Les feuillets dits 2/1 dans lesquels deux couches tétraédriques encadrent une couche octaédrique

Le nombre des couches détermine l'épaisseur du feuillet.

Généralement il y a quatre niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes
- Les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans ;
- Les couches correspondent à des combinaisons de feuillets ;
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

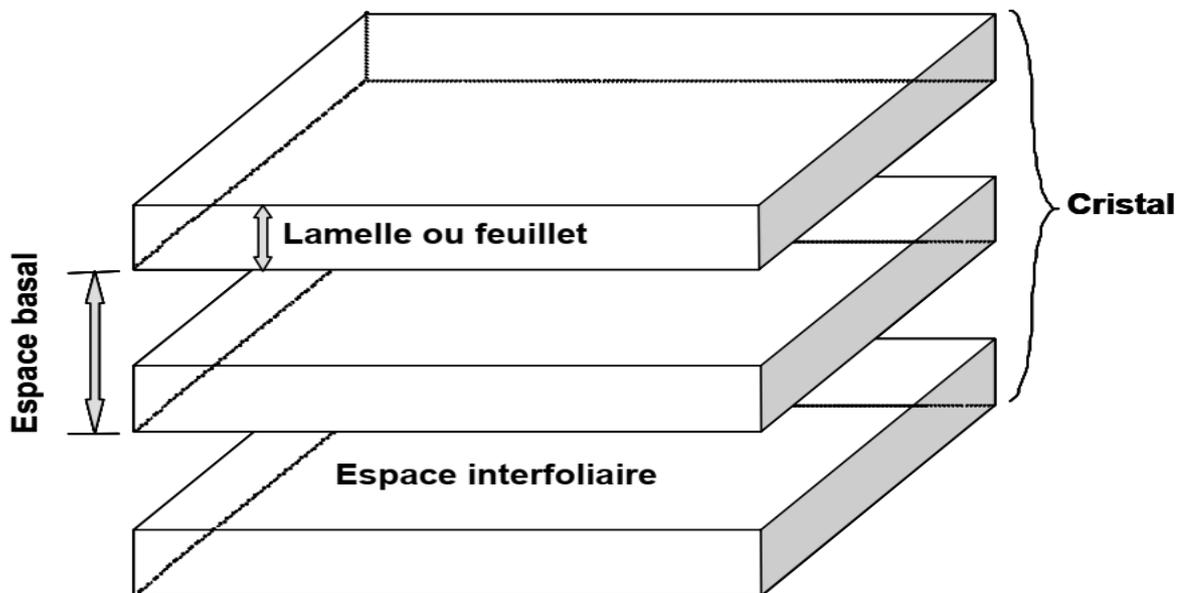


Figure I-4 : Structure générale des phyllosilicates [30].

Pour les particules d'argiles chaque particule se forme par un ensemble de cristallites, dont ces derniers sont composés des feuillets de plusieurs centaines de nanomètres d'extension

latérale sur quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, séparés par un petit espace, [figure 4](#)[\[31\]](#). L'ensemble de plusieurs particules de différentes tailles forment des agrégats eux-mêmes ont différentes tailles. [La figure 5](#) représente la structure d'une particule primaire formée par plusieurs lamelles (partie supérieur) et la structure d'un agrégat d'argiles de montmorillonite Mt et ATBN-Mt (ATBN=The polymer, Amine-terminated butadiene acrylonitrile) formés par plusieurs particules primaires (partie inférieur).

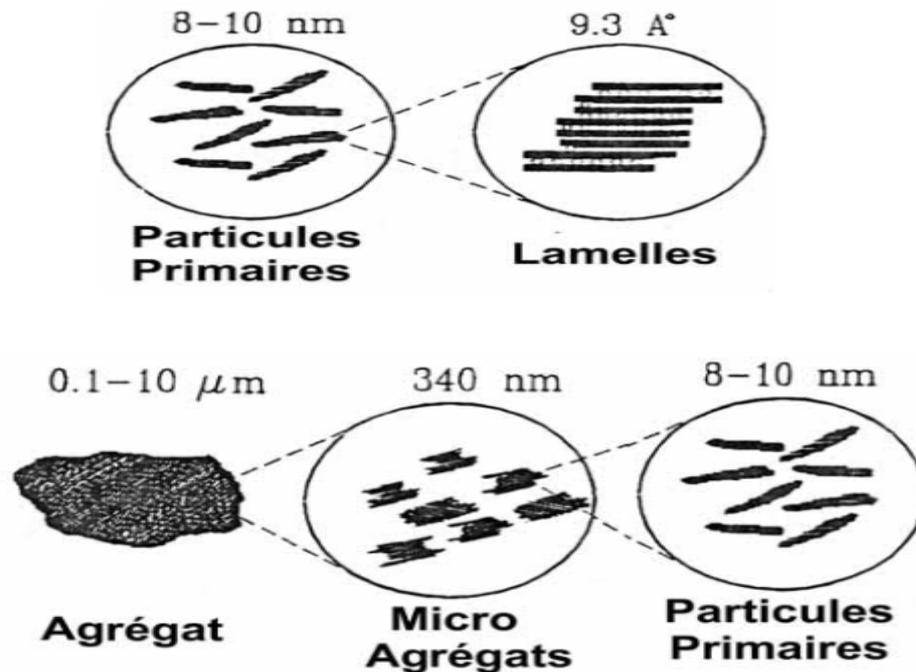


Figure I-5 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [\[32\]](#).

I-5-1. Espace intercalaire

Les substitutions par des ions de charge inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} en position tétraédrique et Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{3+} par Fe^{2+} en position octaédrique, produisent une charge négative nette dans ces couches. L'électro neutralisation est assurée par la présence d'une quantité limitée de cations inter couches, tels que les ions Na^+ ou Ca^{2+} ou Mg^{2+} [\[31, 33\]](#). Fondamentalement, trois types d'occupation de cations sont présents dans les espaces intercalaires [\[34\]](#):

- 1- Ceux qui sont associés à des ions hydroxyles, ce qui donne au minéral le nom de minéral Hydroxyle Intercalé (HI). L'espacement de base entre les couches de la structure 2 : 1, dans la direction cristallographique c , est de 14,2 Å.

Chapitre I : Synthèse bibliographique concernant les argiles anioniques et cationiques

- 2- Ceux qui sont accompagnés de molécules d'eau, ce qui leur donne le nom d'ions intercalaires hydratés. L'espacement de base entre les couches, dans la direction cristallographique c , est de 15,2 Å. Dans des conditions de température plus élevée que la normale ou très faible humidité, la couche de cations d'échange ne peut contenir qu'une couche d'eau, ce qui donne un espacement de 12,5 Å. Cet espacement a tendance à être plus présent dans les substitutions de cations mono-valentes telles que les ions Na^+ ou K^+ .
- 3- Ceux qui ne sont pas accompagnés par d'autres ions (anhydres), tels que l'illite et le mica qui ne contiennent que le potassium, l'espacement dans la direction cristallographique c est de 10 Å.

I-6. Classification des argiles cationiques

La classification présentée dans le tableau (2) prend en compte groupe, sous-groupe, espèces présente dans chaque sous-groupe et formules chimiques.

Tableau I-2 : Classification des principaux types des minéraux argileux [35]

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1 : 1	Kaolinite	Kaolinite	Dickite, Nacrite, Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Métahalloysite, halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2 : 1	Smectites	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		smectites trioctaédriques	saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2 : 1	Micas	micas dioctaédrique	muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		micas trioctaédrique	phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2:1:1	Chlorite	chlorite dioctaédrique	sudoite	$\text{Al}_4(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
		chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(\text{Mg},\text{Fe}\dots)_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})$

I-7. Principales familles des argiles

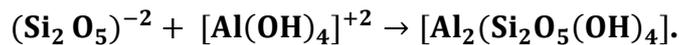
Selon la bibliographie il existe plusieurs types d'argiles de différentes propriétés, parmi les principaux types qu'on peut citer on trouve, la kaolinite, l'illite, vermiculite, smectite et les chlorites.

I-7-1. Kaolin

Le kaolin a une structure en feuillets de distance interlamellaire voisine de 7Å°, l'élément essentiel de ce matériau est la kaolinite, leur composition chimique comporte essentiellement les éléments de SiO₂, Al₂O₃ et d'autres élément selon leurs origines.

I-7-1. a. Couche de kaolin

Les feuilles tétraédriques et octaédriques s'assemblent pour former une couche d'unités de base octaédriques tétraédriques composites appelée "couche de kaolin". La formation de celle-ci s'effectué selon la réaction suivante [36] :



La figure 6 représente la couche 1 : 1 de kaolinite, ainsi que les feuilles tétraédriques et octaédriques de kaolinite. La formule structurale de la kaolinite est Si₄O₁₀[Al(OH)₂]₄[35]

Les couches adjacentes sont liées par liaison hydrogène entre la surface hydroxylée de la feuille octaédrique et les oxygènes basaux de la feuille tétraédrique provenant de la couche adjacente. Il n'ya pas de cations intercouches dans la structure 1: 1[37].Seuls les deux tiers des positions octaédriques sont remplis par un atome d'aluminium. Les atomes d'aluminium sont entourés de quatre oxygènes et de huit hydroxyles [38]. La répartition des charges dans la couche de kaolinite est indiquée dans le tableau 3 [36, 38, 39].

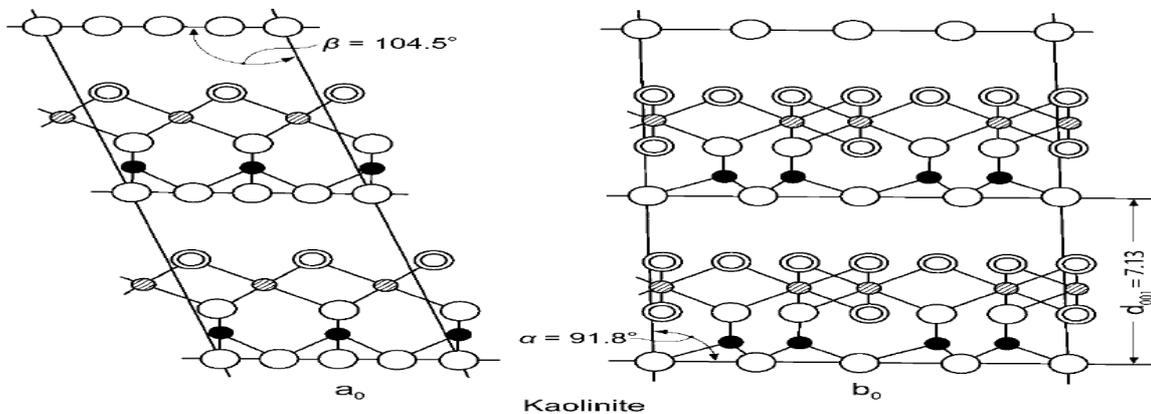


Figure I-6 : Diagramme de sketch de la structure de la kaolinite[38].

Tableau I-3 : Répartition de la charge de la couche de kaolinite[36,38,39]

6O^{-2}	-12	
4Si^{+4}	+16	
$4\text{O}^{-2} + 2\text{OH}^{-}$	-10	couche commune au tétraèdre et octaèdre
4Al^{+3}	+12	
6OH^{-}	-6	

I-7-2. Illite :

Illite est considérée parmi les minéraux dioctaédriques riches en K, constitués d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques et ainsi sont appelées structures 2: 1. L'ion de potassium K^{+} de l'espace intercalaire est nécessaire pour l'équilibre des charges accompagnant la substitution partielle d' Al^{3+} à Si^{4+} dans les tétraèdres et la substitution de cations divalents à Al^{3+} dans les octaèdres [40]. Les liaisons O – K – O relient deux couches tétraédriques opposées, cette liaison est forte et empêche le gonflement chez illite. Selon Eberl et Srodon (1984), [41] "illite" est un minéral dioctaédrique d'alumineum, de type mica potassique et en expansion, présents dans la fraction argileuse d'un échantillon géologique.

Généralement le matériel appelé illite doit respecter les conditions suivantes [42].

- Il est limité aux séries dioctaédriques
- Le critère de 10 \AA non extensible est nécessaire ;
- La charge intercouche est inférieure à celle des micas, < 1 pour $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$;

La formule chimique générale pour l'illite est [43] :



Où y est généralement nettement inférieur à 2.

La formule chimique générale pour l'illite est [44] :



où MI est les cations monovalents (K dans illite), MII est le Mg^{2+} et Fe^{2+} et MIII est le Al^{3+} et Fe^{3+} . Différentes manières d'empilement des couches.

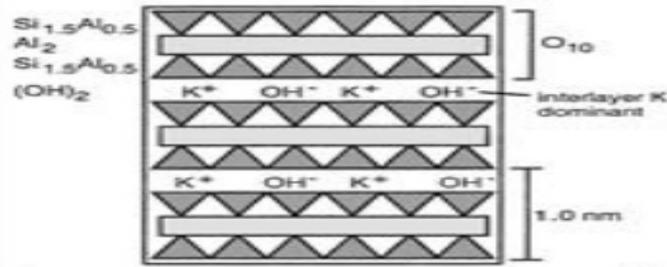
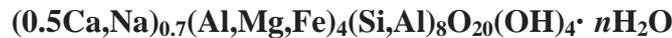


Figure I-7 : Schéma montrant la structure de l'illite. Le motif triangulaire représente les couches tétraédriques. Les barres grises pleines représentent les couches octaédriques [45].

Il a été observé que la plupart des échantillons appelés illites des polytypes 1M et 2ML ont une charge de couche de 0,75 à 0,90, ce qui correspond à la composition d'une cellule d'une demi-unité à base de O₁₀ (OH)₂ (figure I-7). La structure cristalline est apparemment désordonnée

I-7-3. Smectite :

La smectite est un groupe de minéraux argileux 2 :1 avec une couche octaédrique centrale d'hydroxyles et d'ions Fe, Mg ou Li encadrée par deux couches tétraédriques de SiO₄. Smectite a la formule générale [45] :



La smectite trioctaédrique a des sites octaédriques dominés par des métaux divalents (Fe²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), tandis que la smectite dioctaédrique présente des sites octaédriques dominés par des métaux trivalents (Fe³⁺, Al³⁺).

Les substitutions octaédriques dominantes dans ces argiles dioctaédriques laissent aux feuillets un grand pouvoir d'écartement, et ne permettent qu'une temporaire fixation d'ions K⁺[46]. Plusieurs couches d'eau peuvent s'insérer entre les feuillets, dont l'espacement dépasse souvent 20 Å en milieu humide ; inversement, en milieu sèche, les argiles subissent une diminution de l'espace interfeuillet à (10 Å).

Ces minéraux (figures 2.1 et 2.2) appartiennent au groupe appelé :[47].

- **Montmorillonite** - Si seulement dans les tétraèdres et Al dans les octaèdres.
- **Beidellite** - Si et Al dans les tétraèdres et Al dans les octaèdres.
- **Nontronite** - Si et Al dans les tétraèdres et Fe dans les octaèdres.
- **Hectorite** - Si dans les tétraèdres et Mg et Li dans les octaèdres.
- **Saponite** - Si et Al dans les tétraèdres et Mg dans les octaèdres.

les éléments d'une cellule élémentaire de base sont représenté par tétraèdre et de l'octaèdre(figure I-8).

Une caractéristique typique de ces minéraux est que les lamelles n'existent généralement pas isolés, mais se combinent pour former des empilements comme indiqué dans la partie inférieure de la figure I-8, avec 3 à 10 lamelles couplées et alignées- en fonction de la force de liaison, qui est différente pour différents cations adsorbés. Ces empilements représentent des particules d'argile plus ou moins tissées dans des bentonites non perturbées.

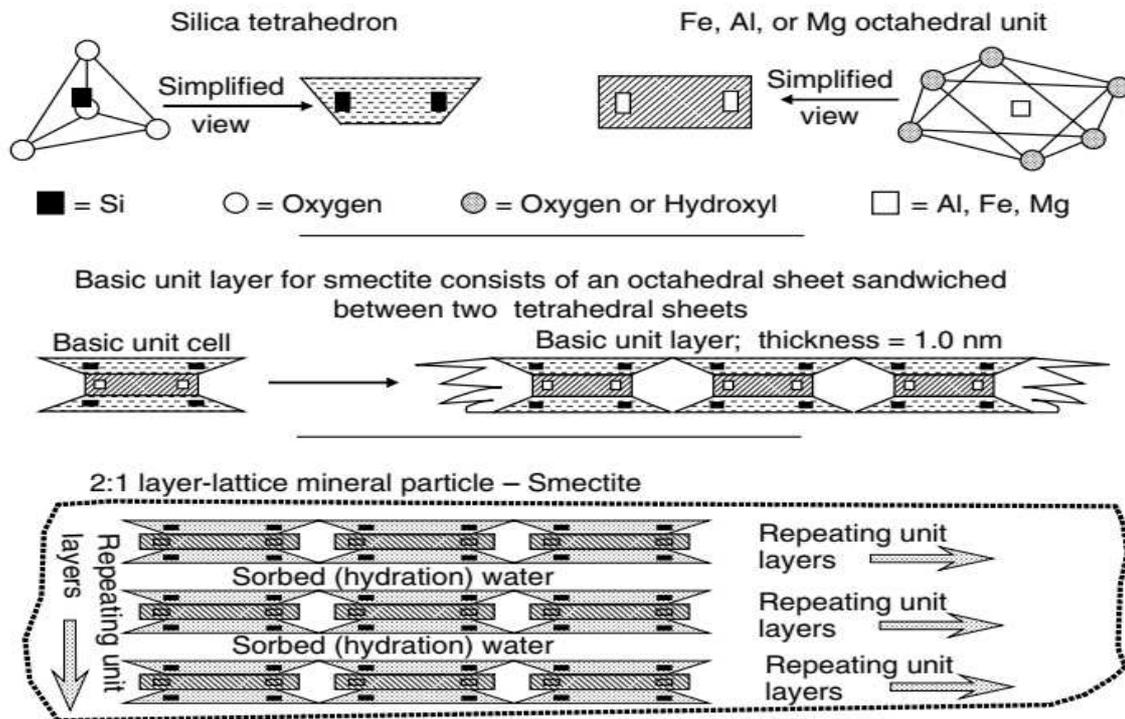


Figure I-8 : Le schéma haut montre une représentation simplifiée de l'unité tétraédrique et octaédrique en silice. La section du milieu montre la cellule élémentaire de base et la couche unitaire de base d'une épaisseur d'environ 1 nm (10 Å). La section inférieure montre l'empilement de couches unitaires avec l'intercalaire ou l'espace interlamellaire occupé par de l'eau d'hydratation [47].

Pour un composé de formule :



Où M^{+} est le cation compensateur. Si $y > x$, il s'agit d'une montmorillonite, et si $y < x$, il s'agit d'une beidellite. Pour les pôles purs (c'est-à-dire contenant uniquement des montmorillonites ou des beidellites), le paramètre x et y respectivement est nul [48].

Les forces de Van der Waals qui joignent les sommets des feuillets de silice sont faibles : cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans le feuillet en octaèdre. Pour cette raison, les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches comme montré dans la figure I-9. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d' « argiles gonflantes ».

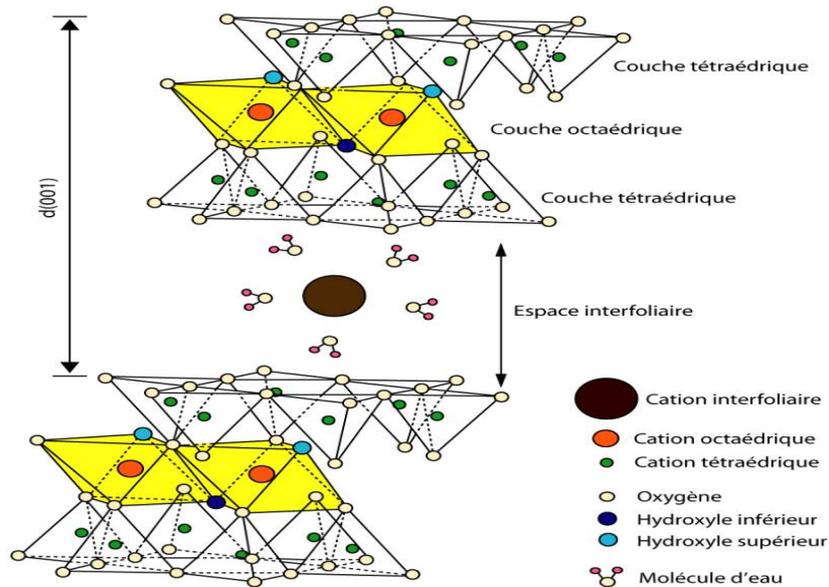


Figure I-9 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite d'après Grim, 1968[48].

I-7-4. Minéraux interstratifiés :

Ces matériaux sont obtenus par l'assemblage de plusieurs espèces de minéraux argileux par empilement soit ordonné ou aléatoire selon l'axe de **c**.

Les combinaisons possibles entre les différents minéraux sont extrêmement nombreuses, mais seulement quelques-unes représentent la majorité des inters stratifiés naturels [49].

I-8. Caractéristiques de phyllosilicates :

Les principales propriétés de quelques phyllosilicates sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I-4 : Caractéristiques des différentes familles d'argiles [49]

Nom	Type	Diametre de particule (μm)	Surface spécifique (m^2/g)	C.E.C en meq/100g
Kaolinite	1:1	0.1-4	10-30	3-15
Illite	2:1	0.1-1	100-175	25-40
Smectite (montmorillonite)	2:1	0.1	700-840	80-100
Vermiculite	2:1	0.1	760	100-150
Chlorite	2:1:1	0.1	20	5-15

Références bibliographiques

- [1] **HUTSON**, Nick D. et **ATTWOOD**, Brian C. High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. *Adsorption*, 2008, vol. 14, no 6, p. 781-789.
- [2] **CAVANI**, F., **TRIFIRO**, Ferruccio, et **VACCARI**, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 1991, vol. 11, no 2, p. 173-301.
- [3] **ROUSSELOT**, Isabelle, **TAVIOT-GUÉHO**, Christine, **LEROUX**, Fabrice, et al. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series Ca₂M³⁺(OH) 6Cl· 2H₂O (M³⁺: Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, and Sc³⁺) by X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, vol. 167, no 1, p. 137-144.
- [4] **RIVES**, Vicente et **ULIBARRI**, María Angeles. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination chemistry reviews*, 1999, vol. 181, no 1, p. 61-120.
- [5] **VAYSSE**, Christophe. Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés. 2001. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [6] **DJEBBI**, Mohamed Amine. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie: évaluation des applications médicales et environnementales. 2017. Thèse de doctorat.
- [7] **SOLIN**, S. A., **HINES**, D. R., **SEIDLER**, G. T., et al. Novel structural properties of Ni_{1-x}Al_x layer double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996, vol. 57, no 6-8, p. 1043-1048.
- [8] **KHALDI**, M., **BADREDDINE**, M., **LEGROURI**, A., et al. Preparation of a well-ordered layered nanocomposite from zinc-aluminum-chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange. *Materials research bulletin*, 1998, vol. 33, no 12, p. 1835-1843.
- [9] **GILES**, C. H., **MACEWAN**, T. H., **NAKHWA**, S. N., et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1960, p. 3973-3993.
- [10] **BASILE**, F., **FORNASARI**, G., **POLUZZI**, E., et al. Catalytic partial oxidation and CO₂-reforming on Rh-and Ni-based catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors. *Applied clay science*, 1998, vol. 13, no 5-6, p. 329-345.
- [11] **HOU**, Zhaoyin et **YASHIMA**, Tatsuaki. Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂. *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol. 261, no 2, p. 205-209.
- [12] **GRÉGOIRE**, Brian. Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. 2012. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Chapitre I : Synthèse bibliographique concernant les argiles anioniques et cationiques

- [13] **HUYEN**, Le Thi Kim, **DAT**, Nguyen Tien, et **THAO**, Nguyen Tien. Synthesis and characteristics of Mg-Ni-Al-CO₃ hydrotalcites for styrene oxidation. *Vietnam Journal of Chemistry*, 2018, vol. 56, no 2, p. 203-207.
- [14] **RIVES**, Vicente, **PRIETO**, Olga, **DUBEY**, Amit, et al. Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites. *Journal of Catalysis*, 2003, vol. 220, n°1, p. 161-171.
- [15] **COSTANTINO**, Umberto, **CURINI**, Massimo, **MONTANARI**, Francesca, et al. Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis: I. Knoevenagel condensation promoted by [Ni_{0.73}Al_{0.27}(OH)₂](CO₃)_{0.135}. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, vol. 195, n° 1-2, p. 245-252.
- [16] **MANIKANDAN**, Marimuthu, **VENUGOPAL**, Ashok Kumar, **PRABU**, Kandasamy, et al. Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, vol. 417, p. 153-162.
- [17] **SULMONETTI**, Taylor P., **PANG**, Simon H., **CLAURE**, Micaela Taborga, et al. Vapor phase hydrogenation of furfural over nickel mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General*, 2016, vol. 517, p. 187-195.
- [18] **YAN**, Kai et **CHEN**, Aicheng. Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu-Fe catalyst. *Fuel*, 2014, vol. 115, p. 101-108.
- [19] **OOKUBO**, Akira. Hydrotalcites as potential Adsorbents of Intestinal Phosphate. *J. Pharm. Sci.*, 1992, vol. 81, p. 1139-1140.
- [20] **MOSTARIH**, Rachid. Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates : étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrie. 2006. Thèse de doctorat.
- [21] **GRÉGOIRE**, Brian. Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. 2012. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [22] **CREPALDI**, Eduardo L., **PAVAN**, Paulo C., et **VALIM**, João B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2000, vol. 11, no 1, p. 64-70.
- [23] **CAVANI**, F., **TRIFIRO**, F., et **VACCARI**, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 1991, vol. 11, no 2, p. 173-301.
- [24] **DJEBBI**, Mohamed Amine. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales. 2017. Thèse de doctorat.
- [25] **MIYATA**, Shigeo. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay minerals*, 1983, vol. 31, no 4, p. 305-311.
- [26] **DAVO**, L. Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals. *Bull. Mineral*, 1980, vol. 103, p. 170-175.
- [27] **STANIMIROVA**, T. S., **KIROV**, G., et **DINOLOVA**, E. Mechanism of hydrotalcite regeneration. *Journal of materials science letters*, 2001, vol. 20, no 5, p. 453-455.

Chapitre I : Synthèse bibliographique concernant les argiles anioniques et cationiques

- [28] **GUGGENHEIM**, Stephen et **MARTIN**, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*, 1995, vol. 43, no 2, p. 255-256.
- [29] **THEENG**, Benny KG. *Clay Mineral Catalysis of Organic Reactions*. CRC Press, 2018.
- [30] **HUBERT**, Fabien. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré : implications minéralogique et pédologique. 2008. Thèse de doctorat. Poitiers.
- [31] **WACHÉ**, Rémi. Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles : Propriétés barrière des nanocomposites obtenus. 2004. Thèse de doctorat. L'Université de Bretagne Occidentale, Brest.
- [32] **AKELAH**, A., **SALAHUDDIN**, N., **HILTNER**, A., et al. Morphological hierarchy of butadieneacrylonitrile/montmorillonite nanocomposite. *Nanostructured Materials*, 1994, vol. 4, no 8, p. 965-978.
- [33] **MEUNIER**, Alain. *Clays*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [34] **VELDE**, Pierre et **BARRÉ**, Pierre. *Soils, plants and clay minerals: mineral and biologic interactions*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [35] **BOUZIDI**, Nedjima. Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. 2012. Thèse de doctorat.
- [36] **CHAKRABORTY**, Akshoy Kumar. *Phase transformation of kaolinite clay*. Springer India, 2014.
- [37] **KLOPROGGE**, J. Theo, **KOMARNENI**, Sridhar, et **AMONETTE**, James E. Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. *Clays and Clay Minerals*, 1999, vol. 47, no 5, p. 529-554.
- [38] **MURRAY**, Haydn H. *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*. Elsevier, 2006.
- [39] **WEAVER**, Charles Edward. *Clays, muds, and shales*. Elsevier, 1989.
- [40] **Bailey**, S.W. (Ed.) (1984) *Micas. Reviews in Mineralogy*, Vol. 13, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 584 pp
- [41] **Eberl**, D. D, **Srodon** J (1984) Illite. In: **Ribbe** PH (ed) *Micas. Reviews in Mineralogy* 13:495-544
- [42] **MEUNIER**, Alain, **VELDE**, Bruce, et **VELDE**, Bruce. *Illite: Origins, evolution and metamorphism*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [43] **VELDE**, Bruce. *Clays and clay minerals in natural and synthetic systems*. Elsevier, 1977.
- [44] **PUSCH**, Roland. *Waste disposal in rock*. Newnes, 2013.
- [45] **WORDEN**, R. H. et **MORAD**, S. *Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution*. Special Publication-International Association of Sedimentation, 2003, vol. 34, p. 3-42.
- [46] **KHATEM**, Rachid. Étude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques. 2017. Thèse de doctorat.

Chapitre I : Synthèse bibliographique concernant les argiles anioniques et cationiques

- [47] **PUSCH**, Roland et **YONG**, Raymond N. Microstructure of smectite clays and engineering performance. CRC Press, 2006.
- [48] **GAUTIER**, Mathieu. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. 2008. Thèse de doctorat.
- [49] **TRUCHE**, Camille. Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain. 2010. Thèse de doctorat.

Chapitre II

Etude bibliographique sur l'adsorption

II-1. Introduction

L'adsorption est un processus de transfert de matière largement utilisé pour retenir les molécules des phases fluides (gaz ou liquide : adsorbant), en présence d'une phase support solide (adsorbant) sur laquelle ces dernières substances sont fixées. Le contact entre les deux phases crée des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant régies par les conditions thermodynamiques (Température, pression partielle, etc.) dont la morphologie de la surface de l'adsorbant a une grande influence sur la capacité d'adsorption.

II-2. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface, il est définie comme l'enrichissement d'un ou plusieurs composants au voisinage d'une interface de deux phases comme par exemple les interfaces gaz-solide ou solide-liquide [1]. Elle se manifeste par l'attraction des molécules libres de l'adsorbant présentes dans le voisinage par les sites actifs de surface de l'adsorbant (figure II-1) [2]. En fonction de la force de l'interaction entre les deux phases adsorbant-adsorbant, nous distinguons deux types d'adsorption, à savoir la physisorption et la chimisorption, qui sont caractérisées respectivement par de faibles énergies (force de Van der Waals) et des fortes énergies (liaisons chimiques)[2, 3].

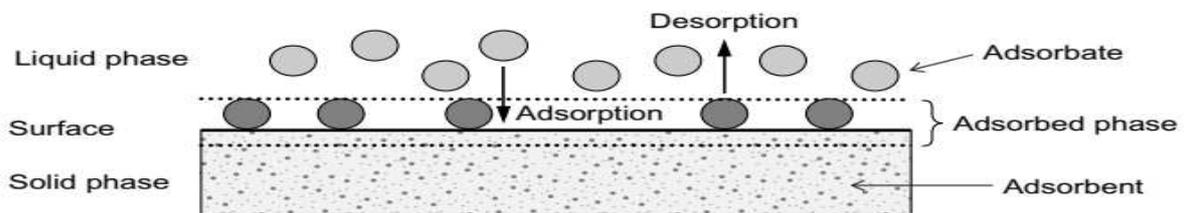


Figure II-1 : Termes de base de l'adsorption.

La figure (II-2) ci-dessous représente le principe de processus de physisorption et chimisorption

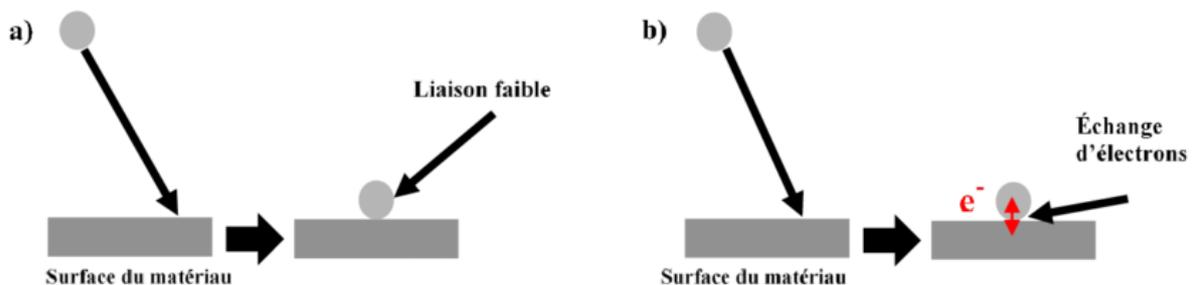


Figure II-2 : Principe de a) la physisorption et b) la chimisorption d'une molécule sur une surface[4].

Chapitre II : Etude bibliographique sur l'adsorption

Les caractéristiques les plus importantes de la sorption physique et chimique sont présentées dans le **tableau (II-1)**

Tableau.II-1 : adsorption physique versus chimique [5]

	Chimisorption	Physisorption
-domaine de température de l'adsorption	-Pratiquement très large. Cependant pour un couple adsorbant-adsorbé, l'adsorption ne s'effectue efficacement que dans un domaine de température réduit.	-Près ou en dessous du point de condensation du gaz
-Enthalpie d'adsorption	- Large plage, liée à la force de liaison chimique, typiquement 40–800 kJ / mol	- Liés à des facteurs tels que la masse moléculaire et la polarité ; de 5–40 kJ / mol
-Nature de l'adsorption	- Souvent dissociative et peut être irréversible	- Non dissociative et réversible
- Saturation d'adsorption	- Limitée à une seule couche.	- L'adsorption multicouche est possible.
- Cinétique d'adsorption	- Très variable ; est souvent un processus activé	- Rapide, car il s'agit d'un processus non activé

II.3. Isothermes d'adsorption :

L'analyse de l'isotherme permet la détermination de plusieurs paramètres caractérisant la surface d'adsorbant tels que la surface spécifique, la taille moyenne des pores et leurs distributions. La forme des isothermes dépend quant à elle de la surface du solide étudié et elle fournit des informations sur le processus d'adsorption.

I-3-1. Classification des isothermes de physisorption des gaz

La quantité de gaz adsorbée n^a sur une masse donnée d'adsorbant (m^s) dépend de plusieurs paramètres tels que la pression relative d'équilibre, la température et la nature du système gaz-solide. L'équation représentant l'isotherme d'adsorption, pour un système gaz-solide donné, s'écrit comme suit :

$$\frac{n^a}{m^s} = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T \dots\dots\dots(II-1)$$

Chapitre II : Etude bibliographique sur l'adsorption

Où : n^a : quantité de gaz adsorbée ; m^S : masse d'adsorbant ; P : pression d'équilibre ; P^0 : pression de saturation de l'adsorption à T constante.

En augmentant la pression relative, P/P^0 , jusqu'à saturation ($P/P^0 \approx 1$) on décrit l'isotherme d'adsorption. Lorsque la pression diminue, on obtient l'isotherme de désorption. L'allure de ces isothermes mesurées à la température de liquéfaction de l'adsorbat (77 K pour l'azote) est caractéristique de la texture du matériau. Les formes d'isothermes les plus rencontrées, selon la classification établie par Brunauer, Deming, Deming et Teller en neuf groupes, et étendue par l'IUPAC (l'International Union of Pure and Applied Chemistry) sont données par la figure (II-3).

On trouve parfois d'autres formes qui peuvent généralement être expliquées par la combinaison de deux (ou plus) des neuf formes proposées. On dit alors qu'une telle isotherme est composite. Les cinq types I, II, III, IV et V étaient similaires à ceux proposés à l'origine par Brunauer, Deming, Deming et Teller (1940), qui est généralement appelée classification de BDDT ou classification de Brunauer (1945).

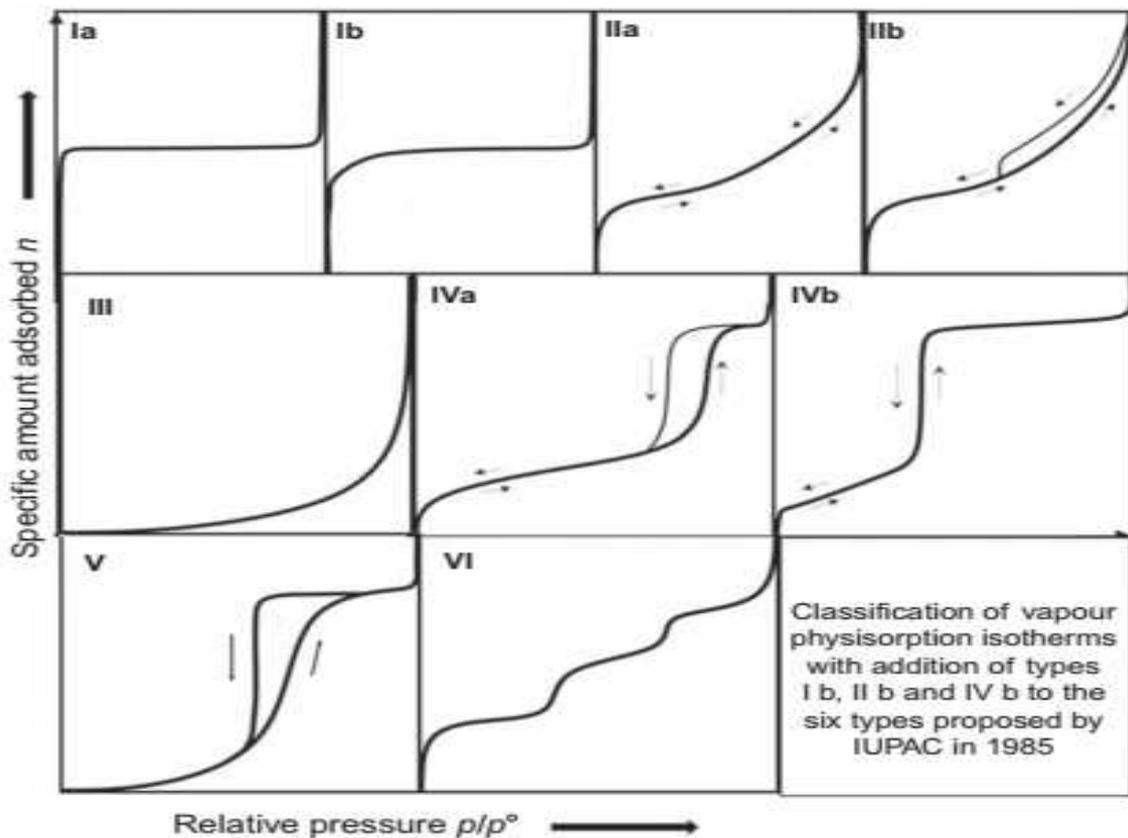


Figure II-3 : Classification des isothermes d'adsorption des vapeurs combinant les propositions de l'IUCPA [1,6].

Les six types constituant la classification de l'IUPAC, sont interprétés comme suit :

- **L'isotherme de type I (a et b)**, caractérisée respectivement par l'augmentation très rapide ou moyennement rapide de la quantité adsorbée dans le domaine de faible pression d'équilibre, type **Ia** et type **Ib**, suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante. Ces isothermes concernent les surfaces des solides microporeux ou même celles des solides non poreux mais recouvertes uniquement par l'adsorption d'une monocouche [7],
- **L'isotherme de type II**, caractérisée par l'apparition de l'épaississement de la couche adsorbée. L'énergie d'adsorption en première couche (E_1) est alors très supérieure, de 2 à 5 fois, à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat, $E_1 > E_L$ (point B de la fig. 1), qui représente le commencement de l'édification de l'adsorption multimoléculaire. Notons que cette isotherme est subdivisée en deux types, **IIa** et **IIb**, en absence et en présence d'effet d'hystérésis de type **H3** (voir classification suivante, page 34) [8],
- **L'isotherme de type III**, où l'énergie de la première couche (E_1) est voisine de celle de la liquéfaction (E_L). Sachant que dans ce cas il est alors difficile, voire impossible, de localiser le point B [8]. En outre, dans ce cas les forces d'interactions adsorbat-adsorbat sont relativement fortes et il n'y a pas d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant [9],
- **L'isotherme de type IVa**, à l'inverse de celle du **type IVb**, présente une hystérésis et peut résulter de la combinaison des isothermes d'adsorption de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V[8,9],

La figure (II-4) montre l'isotherme de type IV avec représentation schématique du remplissage des pores.

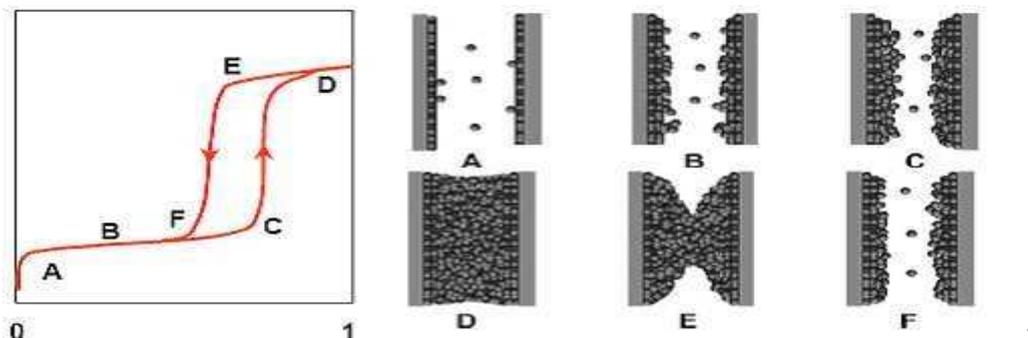


Figure II-4 : Représentation schématique du remplissage des pores dans le cas d'une Isotherme de type IV [9].

- L'**isotherme d'adsorption de type V** est caractérisée par les fortes interactions entre les molécules de l'adsorbat. L'existence d'une hystérésis au cours de la désorption met en évidence la présence de mésopores de différentes formes, dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure,
- Enfin, l'**isotherme de type VI** (figure II-3) qui correspond à une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse uniforme où à chaque marche correspond l'édification d'une couche [6,8].

D'autre part, les hystérésis des isothermes en physisorption multicouches sont associées à une condensation capillaire qui apparaissent en présence des adsorbants mésoporeux peuvent également être classé selon plusieurs types de boucles d'hystérésis distinctes, dont les principaux types sont ceux proposés par l'IUPAC, figure (II-5) [1,9] :

- Type H1, appelé à l'origine type A, est une boucle assez étroite avec des branches d'adsorption et de désorption très raides et presque parallèles. Concerne les solides ayant une distribution homogène de mésopores
- Type H2, anciennement type E, est large avec un plateau long et presque plat et une branche de désorption raide. Concerne les matériaux de mésoporosité interparticulaire
- Type H3 (anciennement type B) et type H4 qui ne se terminent pas par un plateau à un p/p^0 élevé et la limitation de la courbe de désorption limite est donc plus difficile à établir. Ces deux types montrent que les murs des pores non rigides. En outre L'hystérésis H3 indique la présence des pores en forme de fente et.

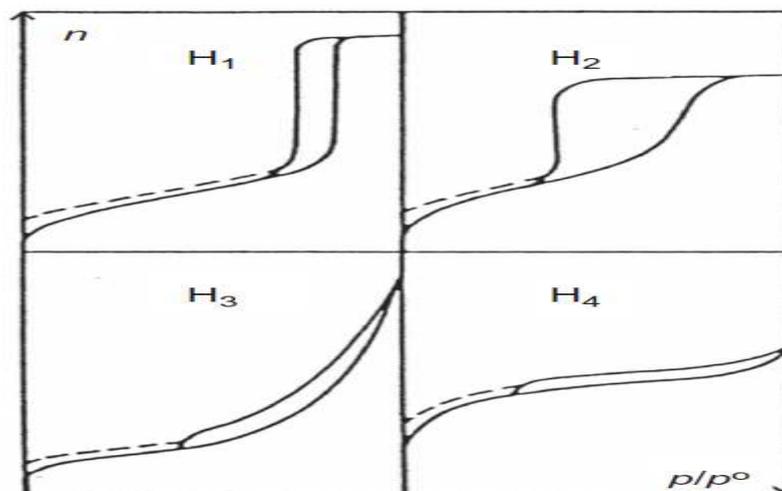


Figure II-5 : Classification des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC [1].

I-3-2. Calcul de la surface spécifique par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La surface BET est calculée par la relation suivante :

$$S_{BET} = n_m N_a \sigma \dots \dots \dots (II-2)$$

Où

- S_{BET} : Surface spécifique (m²/g) ;
- N_a : Nombre d'avogadro (6.023*10²³) ;
- σ : Surface occupée par une molécule d'azote (16.2*10⁻²⁰ m²) ;
- n_m : nombre de moles nécessaire pour la formation d'une monocouche (mol/g)

avec $n_m = V_m / 22400$

La relation (II-2) devient :

$$S_{BET} = 4.356 * V_m \dots \dots \dots (II-3)$$

Le volume V_m est déterminé par la forme linéaire de l'équation BET, qui est donnée sous la forme suivante :

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{V_{ads}(1-\frac{P}{P^0})} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P^0} \dots \dots \dots (II-4)$$

Où

- V_{ads} : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression p ;
- P^0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;
- V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant ;

- C : constante caractéristique du système gaz-solide avec $c = \exp(\frac{E_1 - E_L}{RT})$;
- E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ;
- E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue.

En traçant le graphe de $\frac{\frac{P}{P^0}}{V_{ads}(1-\frac{P}{P^0})}$ en fonction de $\frac{P}{P^0}$, la pente de la droite et l'ordonnée à

l'origine, $\frac{C-1}{CV_m}$ et $\frac{1}{CV_m}$ permettent de déterminer les constantes C , et V_m .

La surface spécifique S_{BET} est déterminé par le remplacement de V_M dans l'équation (II-3).

La droite BET est tracée dans le domaine de pressions relatives $0,05 \leq P/P^0 \leq 0,35$.

Volume microporeux (Méthode t-plot) :

Les micropores sont les pores dont le diamètre est compris entre 2 et 20 Å. Afin d'obtenir le volume microporeux de solides, De Boer et al. (39) ont développé la méthode t.

Chapitre II : Etude bibliographique sur l'adsorption

Cette méthode est basée sur la comparaison des données des isothermes d'adsorption d'un échantillon poreux et d'un échantillon non poreux de composition chimique et de surface identiques (isotherme de référence). Lorsque le volume de N₂ adsorbé est tracé en fonction de l'épaisseur statistique t (en nanomètres) de la couche de N₂ adsorbée (V_{ads} vs. t), une relation linéaire peut être obtenue. Si les isothermes de référence et d'échantillon sont identiques, comme c'est le cas pour les solides non poreux, une droite passant l'origine est obtenue [10]

Tandis que, tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux, s'interprète comme le signe de condensation capillaire ou de microporosité. La surface externe équivalente à un adsorbant non microporeux est obtenue par la pente de cette droite (notée S(t)), selon la relation suivante :

$$p(t) = \frac{S_{ext}}{(M/\rho)} \dots \dots \dots (II-5)$$

Où, M_{N₂}=28g/mol et ρ_{N₂} = 0,809g/cm³ .

S_{ext} : Surface externe (m²/g) calculée par la relation suivante :

$$S_{ext} = 0,0346.p(t)$$

Si on a S_{BET} - S_{ext} ≠ 0, la différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité. Les valeurs de l'épaisseur t peuvent être obtenues, pour chaque pression relative d'équilibre à l'aide des équations suivantes :

$$t (A^\circ) = \left[\frac{13.99}{\log\left(\frac{p^0}{p}\right) + 0.034} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (II-6)$$

Le volume microporeux est obtenu à partir d'une ligne droite extrapolée à une intersection positive en ordonnée selon la relation suivante :

$$V_{MP} = i * 0.001547 (cm^3) \dots \dots \dots (II-7)$$

Alors que surface microporeux est déterminé selon l'équation :

$$S_{mic} = S_{BET} - S_{ext} \dots \dots \dots (II-8)$$

II-4. Isothermes d'adsorption en phase liquide

En général, la détermination de la quantité adsorbée sur la surface des particules d'adsorbants q_e se fait d'une manière indirecte en calculant la différence entre la quantité introduite et celle restante dans le surnageant, en appliquant la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} * V \dots \dots \dots (II-9)$$

Avec :

- C_i : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;
- C_e : concentration du surnageant (mg/L) ;
- m : masse d'adsorbant introduite (g) ;
- V : Volume total de l'échantillon.

Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leurs formes (Giles 1960) [11]. La Figure (II-6) reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification de Giles, à savoir :

- **Type S** : correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules ;
- **Type L** : correspond à l'isotherme de Langmuir,
- **Type H** : correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante, même si la concentration est faible ;
- **Type C** : correspond à une isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption.

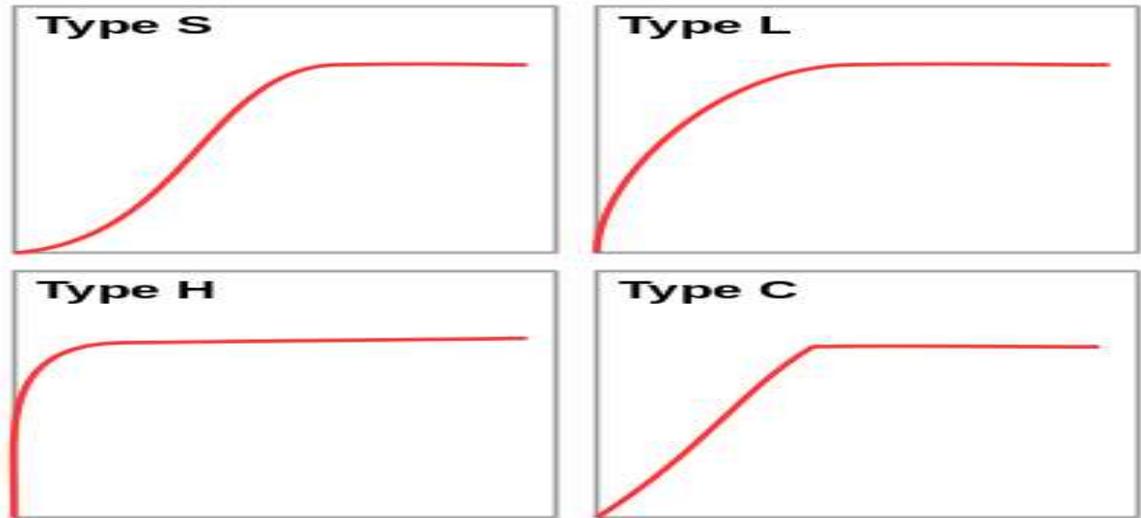


Figure II-6 : Groupes principaux de la classification de Giles pour les isothermes d'adsorption en solution. L'abscisse est la concentration C_A , l'ordonnée est la quantité adsorbée.

Des sous-groupes ont été définis pour rendre compte de la diversité des mesures expérimentales (figure II-7) [11].

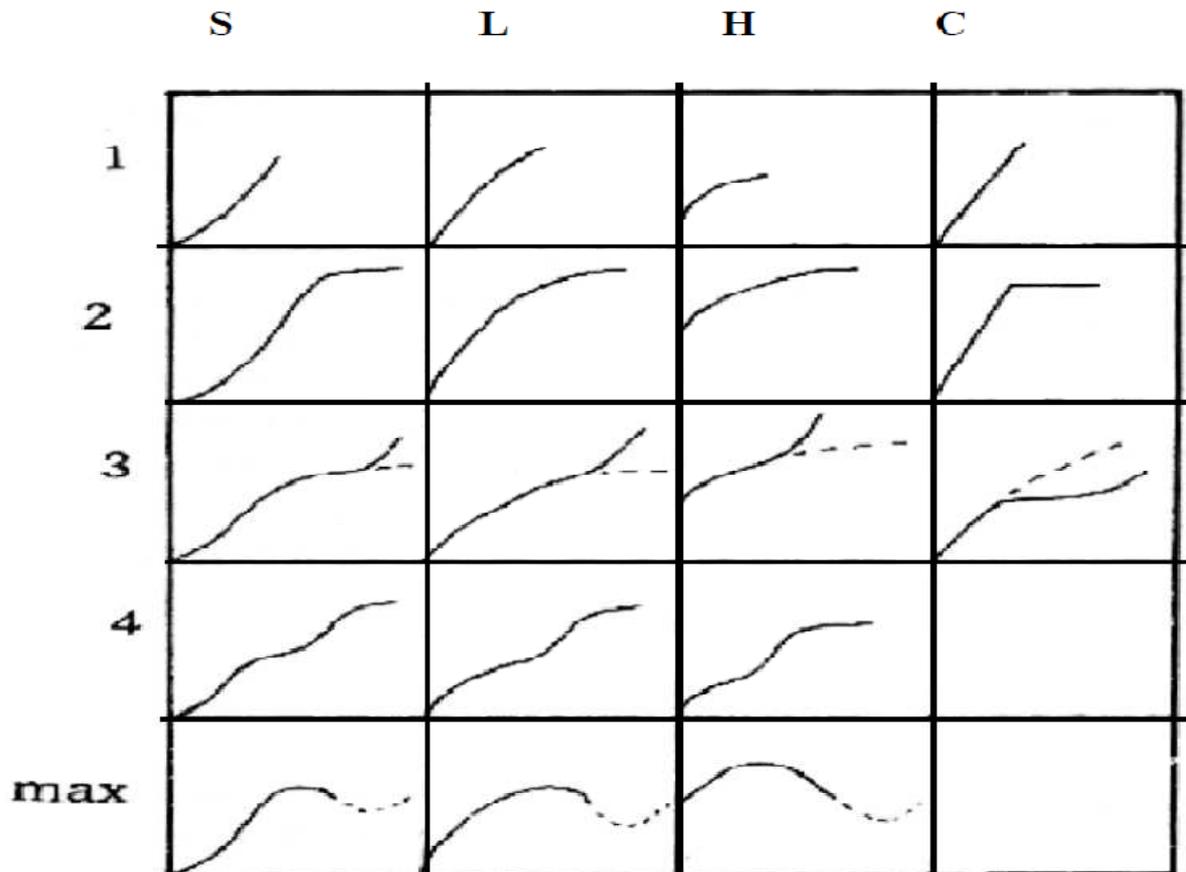


Figure II-7 : Classification des isothermes d'adsorption selon C.H. Giles (1960) [11].

II-5. Application : Adsorption des métaux lourds

Les industries utilisent différents types de produits chimiques dans le cadre de leur processus de fabrication. Les effluents rejetés par ces industries contiennent des polluants chimiques, qui peuvent être de nature organique ou inorganique. Certains d'entre eux sont mentionnés ici comme les métaux lourds. Les sols et les eaux usées pollués par des polluants organiques sont faciles à purifier car ils sont biodégradables. Cependant, les polluants inorganiques tels que les métaux (plomb, cadmium, zinc, arsenic, chrome, cuivre, etc.) se trouvant dans les eaux de rejets des industries chimiques sont souvent difficiles à traiter car ils ne sont pas biodégradables [12, 13].

Ces polluants, peuvent être traités à partir des eaux usées en utilisant diverses méthodes physico-chimiques, tels que l'adsorption, l'échange d'ions, la décantation chimique et l'osmose inverse, l'électrocoagulation sont les méthodes les plus fréquemment préférées[13]. Du fait de sa meilleure efficacité, l'adsorption présente un intérêt considérable dans l'élimination des métaux lourds en utilisant de nombreux adsorbants tels que charbon actif, zéolite, argiles, etc. Les performances de ces procédés d'adsorption dépendent de plusieurs paramètres, tels que l'affinité adsorbant-adsorbant, les surfaces spécifiques ainsi que l'hétérogénéité de surfaces des adsorbants. Cette hétérogénéité, qui peut être quantifiée par la dimension fractale, est liée à la distribution des pores et celle des sites actifs des adsorbants.

Notons qu'un colorant est une substance chimique colorée, naturelle ou synthétique, en général organique qui modifie la couleur du milieu dans lequel il est introduit et qui y est soluble [14]. Sachant que les métaux lourds, qui sont caractérisés par une densité plus élevée que celle de l'eau ont différentes toxicités [15, 16].

II-5-1. Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds, en plus d'être dangereux pour les organismes vivants lorsqu'ils dépassent les limites spécifiques, ont des caractéristiques d'accumulation dans la nature car ils ne sont pas biodégradables [13]. Ils peuvent causer de graves problèmes de santé, tels que des troubles des reins et des cellules cérébrales, perturbant ainsi leur fonctionnement normal [12, 17]. Les plantes absorbent les métaux lourds lorsqu'elles sont cultivées dans un environnement pollué par les métaux lourds. De cette façon, il en résulte une accumulation de métaux dans les tissus des êtres humains [12, 18]. Le plomb et le cuivre sont parmi les métaux provoquant le plus de risques.

II-5-1-1. Cuivre

Le cuivre est un métal malléable et ductile, presque d'une couleur rouge caractérisé par une excellente conductibilité thermique et électrique. Il se trouve surtout sous ses formes Cu(II) et Cu(III). Il peut causer des irritations nasales et oculaires ainsi que des maux de tête, des nausées et des diarrhées en cas d'une inhalation excessive de poussières contenant du cuivre [19].

II-5-1-2. Plomb

Le plomb est un métal gris-bleu grisant à l'air humide, facilement malléable et qui résiste à la corrosion. Généralement se trouve sous forme Pb^{2+} . Ses effets toxiques se manifestent sur le système nerveux et sur les reins, peut causer également le saturnisme et le cancer [19,20].

Le **tableau II-2** résume les principales propriétés physicochimiques du cuivre et plomb.

Tableau II-2 : Propriétés physicochimiques du cuivre et plomb [19].

Cuivre	
Propriétés	Valeurs
Masse molaire	63.54 g/mol
Pression de vapeur	0,0505 Pa à 1 084,45 °C
Solubilité dans l'eau	Non soluble à 20 °C
États d'oxydation	(+II et +IV)
Plomb	
Propriétés	Valeurs
Masse molaire	207,02 g/mol
Pression de vapeur	$4,21 \times 10^{-7}$ Pa à 327,6
Solubilité dans l'eau	Non soluble à 20 °C
États d'oxydation	(+II et +IV)

II-6. Modèles mathématiques d'isothermes

Pour caractériser les interactions adsorbant/adsorbat, nous devons étudier l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

Plusieurs modèles mathématiques, ont été utilisés dans notre étude pour caractériser ces interactions. Tels que les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Scatchard, Halsey et Fowler-Guggenheim qui sont les équations les plus fréquemment utilisées pour représenter les données sur adsorption de solutions. Ces isothermes ont été obtenues à 25 °C.

Les modèles isothermes, leurs formes linéaires et leurs coefficients sont présentés dans le [tableau II-3](#).

Chapitre II : Etude bibliographique sur l'adsorption

Dans le modèle de Langmuir, la surface d'adsorbant est caractérisée par des sites d'adsorption énergétiquement équivalents (homogène) et absence d'interaction mutuelle, et pas de transmigration de l'adsorbat dans le plan de la surface [25,26].

q_{\max} (mg / g) est la capacité d'adsorption maximale pour une monocouche, K_L (L / mg) est la constante d'isotherme de Langmuir liée à l'énergie libre de sorption. q_{\max} et K_L ont été obtenus à partir de la pente et de l'interception du graphique (C_e / q_e) en fonction de (C_e).

Cette isotherme peut être expliquée à l'aide d'un paramètre adimensionnel R_L donné dans [27].

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \dots \dots \dots \text{(II-10)}$$

Si la valeur de R_L est comprise entre 0 et 1, le processus d'adsorption est favorable, si R_L est supérieur à 1, le processus est défavorable [27,28].

Par contre, l'isotherme de Freundlich décrit l'étendue de l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant impliquant une adsorption multicouche. K_f (L/g) et n (sans dimension) sont les constantes d'isothermes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et à l'intensité, respectivement.

Tableau II-3 : Quelques modèles isothermes et leurs formes linéaires [21-25].

Model d'isthèrme	Equation	Forme linéaire	forme linéaire	N°: equation
Langmuir	$q_t = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e	(II-11)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$	(II-12)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T) + \frac{RT}{b} \ln(C_e)$	q_e vs. $\ln(C_e)$	(II-13)
Scatchard	$\frac{q_e}{C_e} = q_m k - q_e k$	$\frac{q_e}{C_e} = q_m k - q_e k$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e	(II-14)

Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement [21, 29], cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [21, 30-32].

Cette isotherme contient aussi un facteur qui tient explicitement compte des interactions adsorbant – adsorbat. En ignorant les valeurs extrêmement basses et élevées des concentrations, le modèle suppose que la chaleur d'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules de la couche diminuerait de manière linéaire plutôt que logarithmique avec couverture [33].

Chapitre II : Etude bibliographique sur l'adsorption

A_T est la constante de liaison à l'équilibre pour isotherme de Temkin (L / g). b_T la constante de l'isotherme de Temkin. R la constante du gaz parfait (8.314J/mol/K). T température à 298 K. B c'est une constante liée à la chaleur de sorption, où $B = \frac{RT}{b_t}$.

Le model de Scatchard a été appliquée afin d'obtenir une étude complète de l'affinité des sites de liaison. Q (mg / g) et b (L / mg) sont les constantes d'isothermes d'adsorption de Scatchard. Si la courbe (q_e / C_e) en fonction de (q_e) donne une ligne droite, l'adsorbant est constitué d'un seul type de site de liaison (surface homogène). Cependant, si le tracé diffère de la linéarité, l'adsorbant est constitué de plusieurs types de sites de liaison [34].

II-7. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'identifier aussi le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Dans notre travail, trois modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et les modèles basés sur la diffusion (modèles de diffusion interne et celle de diffusion externe).

Les modèles cinétiques, leurs formes linéaires et leurs coefficients sont présentés dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Modèles cinétiques de premier ordre, second ordre et modèles de diffusion intra particulaire et leurs formes linéaires [35,36].

Modèles cinétiques	Equation	Forme linéaire	plot	N°: equation
Premier ordre	$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t)$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$	$\ln(Q_e - Q_t) v. t$	(II-15)
Second ordre	$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$	$\frac{t}{q_t} v. t$	(II-16)
Modèle de diffusion interne	$q_t = K_i \cdot t^{0.5} + C$	$q_t = K_i \cdot t^{0.5}$	$q_t v. t^{0.5}$	(II-17)

II-7-1. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre affirme que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [35]. Les paramètres de ce modèle cinétique sont identifiés comme suit :

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g). Q_t : Quantité d'adsorbât à l'instant t. t : Temps de contact (min). k_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

II-7-2. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de pseudo second ordre caractérise la cinétique d'adsorption d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [35].

Avec :

k_2 : Constante de vitesse ($\text{g.mol}^{-1} .\text{min}^{-1}$). Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g). Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t.

II-7-3. Modèle de diffusion

Le processus de diffusion qui caractérise le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse sur une phase solide suit généralement comme mentionné dans la littérature selon quatre étapes. La première représente le transfert de soluté de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion interparticulaire (diffusion externe) suivi de la diffusion intraparticulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs du soluté concerné.

II-7-3-1. Modèle de diffusion interne

D'après le **tableau II-4**, q_t , k_i , t et c , sont les quantités de surface de l'adsorbât à l'instant t (mg.g^{-1}), le coefficient de diffusion interne ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$), temps de sorption (min) et la constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g) (tableau II-4).

Référence bibliographique

- [1] **ROUQUEROL**, Jean, Rouquerol, Françoise, Lewellyn, Philip, et al. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press, 2013.
- [2] **POIRIER**, Éric. Étude de l'adsorption d'hydrogène sur des nanostructures de carbone. 2000. Thèse de doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières.
- [3] **SAVARY**, A. et Robin, S. Étude de l'adsorption physique par spectroscopie infrarouge. Journal de Physique, 1964, vol. 25, no 6, p. 719-724.
- [4] **EL YOUNSI**, Imane. Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂. 2015. Thèse de doctorat.
- [5] **POULOPOULOS**, Stavros G. et Inglezakis, Vassilis J. Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications. Elsevier, 2006.
- [6] **PIEROTTI**, R. et Rouquerol, J. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl Chem, 1985, vol. 57, no 4, p. 603-619.
- [7] **BABAA**, Moulay-Rachid. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois. 2004. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy 1.
- [8] **GRILLET**, Yves et Rouquerol, Jean. Caractérisation des minéraux finement divisés par physisorption. Théories les plus employées et instrumentation./Characterization of finely grained minerals by physisorption. Most common theories and instrumentation. Sciences Géologiques, bulletins et mémoires, 1993, vol. 46, no 1, p. 105-123.
- [9] **RICHOU**, Marianne. Etude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR. 2007. Thèse de doctorat.
- [10] **ALLOUL**, Haytham. Surfaces moléculaires hétérogènes : un outil vers le control du mouillage et des morphologies d'auto-assemblage de nano objets. 2012. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [11] **GILES**, C. H., Macewan, T. H., Nakhwa, S. N., et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1960, p. 3973-3993.
- [12] **SHABIIMAM**, Khan MR Hegde RA, et al. Adsorption of lead by bentonite clay. International Journal of Scientific Research and Management, 2017, vol. 5, no 7, p. 5800-5804.
- [13] **VELI**, Sevil et ALYÜZ, Bilge. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of hazardous materials, 2007, vol. 149, no 1, p. 226-233.
- [14] **Wafaa**, Lemerini. Contribution à l'étude de l'effet de quelques colorants azoïques alimentaires sur l'activité de la carboxylestérase porcine. 2016. Thèse de doctorat. Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen.

Chapitre II : Etude bibliographique sur l'adsorption

- [15] **TCHOUNWOU**, Paul B., Yedjou, Clement G., Patlolla, Anita K., et al. Heavy metal toxicity and the environment. In : Molecular, clinical and environmental toxicology. Springer, Basel, 2012. p. 133-164.
- [16] **GUPTA**, Pratima et Diwan, Batul. Bacterial exopolysaccharide mediated heavy metal removal: a review on biosynthesis, mechanism and remediation strategies. Biotechnology Reports, 2017, vol. 13, p. 58-71.
- [17] **BAYSAL**, Asli, Ozbek, Nil, et Akman, Suleyman. Determination of trace metals in waste water and their removal processes. Waste-Water Treatment Technologies and Recent Analytical Developments (ed. FSG Einschlag, L. Carlos), 2013, p. 145-171.
- [18] **KUMAR**, Ponnusamy Senthil, Ramalingam, Subramaniam, Athyaselvabala, Vasanthakumar, et al. Removal of cadmium (II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, vol. 29, no 6, p. 756-768.
- [19] **ROBERT-Nadeau**, François et Van Coillie, M. Raymond. Evaluation des risques toxicologiques d'un terrain contaminé par des métaux.
- [20] International agency for research on cancer, et al. Agents classied by the IARC monographs. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>, 2012, p. 1-104.
- [21] **ALI**, S. Zulfiqar, Athar, M., Salman, M., et al. Simultaneous removal of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) from aqueous solutions by adsorption on Triticum aestivum—a green approach. Hydrol. Curr. Res., 2011, vol. 2, no 4, p. 118-125.
- [22] **DEMIRBAS**, Ayhan, Sari, Ahmet, et Isildak, Omer. Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. Journal of hazardous materials, 2006, vol. 135, no 1-3, p. 226-231.
- [23] **HALSEY**, George. Physical adsorption on non-uniform surfaces. The Journal of chemical physics, 1948, vol. 16, no 10, p. 931-937.
- [24] **Fowler R. H**, Guggenheim EA. Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, London, 431 (1939).
- [25] **ZARROUKI**, Mohamed. Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide: Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. 1990. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [26] **SELIM**, Khaled A., Eltawil, Rasha Smair, et Rostom, Merit. Utilization of surface modified phyllosilicate mineral for heavy metals removal from aqueous solutions. Egyptian journal of petroleum, 2018, vol. 27, no 3, p. 393-401.
- [27] **DEMIRBAS**, Ayhan, Sari, Ahmet, et Isildak, Omer. Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. Journal of hazardous materials, 2006, vol. 135, no 1-3, p. 226-231.
- [28] **HALL**, Kenneth R., Eagleton, Lee C., Acrivos, Andreas, et al. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1966, vol. 5, no 2, p. 212-223.

Chapitre II : Etude bibliographique sur l'adsorption

- [29] **TEMKIN**, M. I. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Chim.*, 1941, vol. 15, p. 296-332.
- [30] **BOCKRIS**, J. O. M. et Damjanovic, A. *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 3. London : Butterworths, 1964.
- [31] **CONWAY**, B. E. et Gileadi, E. Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage. *Transactions of the Faraday Society*, 1962, vol. 58, p. 2493-2509.
- [32] **BOUDART**, M. Heterogeneity of metal surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, vol. 74, no 14, p. 3556-3561.
- [33] **DADA**, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., et al. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 3, no 1, p. 38-45.
- [34] **ANIRUDHAN**, T. S. et Suchithra, P. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrotalcite. *Ind. J. Chem. Technol*, 2012, Vol.17, pp.247-259.
- [35] **AARFANE**, A., Salhi, A., Elkrati, M., et al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014, vol. 5, no 6, p. 1927-1939.
- [36] **BELAID**, Kumar et Kacha, Smaïl. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2011, vol. 24, no 2, p. 131-144.

Chapitre III

Etude bibliographique sur les fractales

III-1. Introduction

La géométrie fractale a été utilisée pour caractériser la structure de surface, les caractéristiques et les irrégularités des matériaux solides. Les dimensions fractales, D , sont des nombres utilisés pour quantifier ces propriétés. Avnir et al. (1984) [1] ont rapporté que les surfaces de la plupart des substances solides sont des fractales et se caractérisent par des dimensions non intégrales avec des valeurs comprises entre 2 et 3 : $2 < D < 3$.

Le terme "fractale" désigne une description appliquée aux surfaces [2], masse ou masse volumique apparente [3].

Dans ce chapitre nous donnons des notions et définitions sur la théorie fractale, la dimension fractale et les méthodes pour calculer cette grandeur.

III-2. Théorie fractales

La théorie des fractals est particulièrement appropriée pour caractériser des structures apparemment désordonnées comme celles des agrégats, surface poreu... ect

La géométrie fractale est donc arrivée comme un nouvel outil mathématique pour le traitement de systèmes désordonnés, quelle que soit leur échelle. La description de ces structures a nécessité l'introduction d'un paramètre permettant de quantifier leur degré d'irrégularité, la dimension fractale (D) [4].

III-3. Concept d'objet fractal :

La notion de géométrie fractale introduite par Mandelbrot permet de caractériser des objets présentant des irrégularités à toutes les échelles (Mandelbrot, 1982)[5]. En géométrie euclidienne, les objets, ont une dimension entière de 0 pour un point, 1 pour une ligne, 2 pour une surface et 3 pour un volume, par contre dans le cas de géométrie fractale, les objets ont une dimension réelle [6].

Un objet fractal possède généralement les propriétés suivantes [7]:

1. Similarité des détails à des échelles arbitrairement petites ou grandes
2. Trop forte irrégularité pour être décrit efficacement par la géométrie euclidienne
3. Exactement ou statistiquement auto similaire, c'est-à-dire que le tout est semblable à une de ses parties.
4. Sa dimension de Hausdorff est plus grande que sa dimension topologique

Il est néanmoins important de noter que ces propriétés ne sont pas nécessairement vérifiées par tous les objets fractals.

En règle générale, une fractale semble irrégulière ; mais plus important encore, une fois grossi, il semble toujours irrégulier. Un ensemble typique de la géométrie classique devient très simple s'il est suffisamment agrandi. L'une des façons de spécifier ce comportement sous grossissement consiste à utiliser un système de fonction itéré [8].

Un exemple comparatif entre un objet fractal, que constituent par exemple un agrégat de silice et un objet homogène quelle que soit l'échelle d'analyse, est montré dans **la figure III-1**

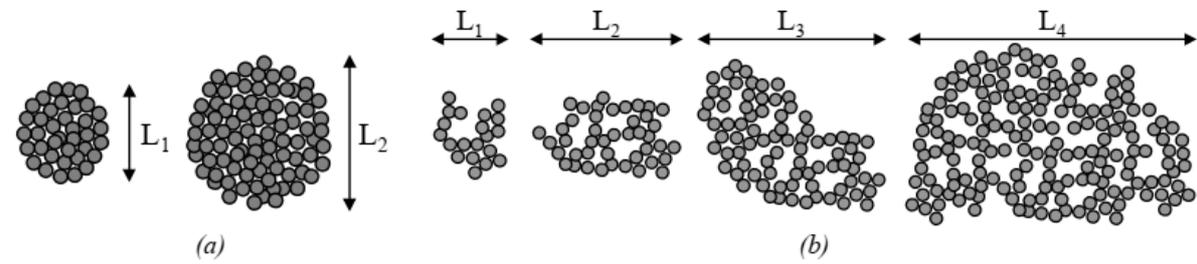


Figure III-1 : (a) Matériau homogène à toutes les échelles, (b) Objet fractal

III-4. Définition :

Le mot fractal est un terme proposé par Mandelbrot (1975) qui vient du latin “fractus” et qui présente des irrégularités à toutes les échelles. C’est-à-dire, c’est un ensemble (objets) qui reste identique quelle que soit l’échelle d’observation [8,9].

Le degré d’irrégularité caractérisant par exemple une surface d’un objet est identique quel que soit l’échelle d’observation.

III-4-1. Définition mathématique

Le mathématicien Benoît Mandelbrot le définit comme suit : « Une fractale est un ensemble pour lequel la dimension Hausdorff – Besicovitch dépasse strictement la dimension topologique [5].

III-5. Quel est l'intérêt de l'approche fractale ? [10].

- Elle s'affranchit de toute échelle particulière et permet une lecture trans-échelles de l'organisation spatiale des tissus urbains
- Elle permet de découvrir des ruptures propres à certaines échelles de l'organisation spatiale
- Elle ne se substitue pas à une approche mono-échelle, mais la complète par une information supplémentaire
- L'approche fractale est d'abord une approche de modélisation spatiale qui permet d'analyser l'organisation spatiale
- « Les méthodes de mesure imitent les modèles »
- Étroite articulation entre modèle et mesure
- Comparaison possible entre modèles spatiaux et structures empiriques
- Réflexions conceptuelles sur l'organisation spatiale des villes dans l'aménagement urbain.

III-6. Les différents types de fractales

Le monde des fractales est extrêmement vaste et il en existe une infinie variété. Néanmoins, les objets fractals peuvent être classés en deux catégories distinctes [11].

III-6-1. Les fractales déterministes :

Les fractales déterministes sont des figures géométriques de structure complexe dont la création ou la forme met en jeu des règles utilisant le fractionnement. Ce sont les objets fractals exacts, purement mathématiques et donc parfaitement autosimilaires. Ceux-ci peuvent être obtenus géométriquement par construction itérative (flocon de Koch, triangle de Sierpinski, . . .) ou bien par des procédés calculatoires tels que l'itération de polynôme complexe (ensemble de Mandelbrot, de Julia, . . .). Les fractales déterministes sont les représentations d'ensembles de nombres.

III-6-2. Les fractales probabilistes :

Ce sont des fractales liées au hasard ou à des phénomènes aléatoires. L'ensemble des objets fractals imparfaits qui peuplent la nature et qui ont tant contribué à la popularité de la théorie fractale auprès du public. Créés à partir de processus aléatoire (ou stochastique), ces fractales approximatives possèdent une structure autosimilaire mais seulement sur une échelle finie.

III-7. Fractals en mathématique

Selon les mathématiciens, Il existe divers types de dimension fractale qu'on peut envisager [12]: la dimension d'autosimilarité D_a (dimension de Hausdorff D_H), la dimension du boite (Box Counting) D_b .

Pour une structure fractale donnée, ces dimensions fournissent en général des valeurs proches de la valeur théorique de la dimension fractale.

III-7-1. Dimension d'autosimilarité D_a : tout d'abord la notion d'autosimilarité est le seul concept qui englobe tout ce qu'on appelle fractal, sous diverses formes [13].

- **Auto-similarité exacte :** le fractal est identique à lui-même à plusieurs échelles,
- **Quasi auto-similarité:** le fractal apparait pratiquement identique à différentes échelles.

La dimension de Hausdorff, $D_H(S)$, d'un ensemble auto-similaire S est[14]

$$D_H(S) = \frac{\ln(k)}{\log(\frac{1}{s})} \dots \dots \dots (III-1)$$

Où k est le nombre total de copies distinctes semblables à S et s est réduit par un ratio de $1/s$. Cette dimension est utilisée pour définir une dimension fractale. (s : facteur d'échelle)

Exemple01 on peut réaliser, une partition :

- d'un segment de droite en $N= n$ sous-segments, avec $N=1/s$;
- d'un carré en $N= n^2$ petits carrés, avec $N=1/s^2$
- d'un cube en $N= n^3$ petits cubes, avec $N=1/s^3$

Exemple 02

La relation « masse-rayon » est utilisée pour calculer la dimension de Hausdorff des fractales. Dans cette approche, la mesure fractale totale (c'est-à-dire la masse, la surface, le volume) de la fractale dans une boule de rayon r centré sur la fractale est donnée par[15] :

$$M(r) = A(r) \cdot r^D \dots \dots \dots (III-2)$$

Ainsi, si une itération finie de la fractale est constituée de N boules diffusantes de rayon a , la dimension fractale est donnée par :

$$N \propto \left(\frac{L}{a}\right)^D \dots \dots \dots (III-3)$$

Dans la limite d'un grand nombre d'itérations.

III-7-2. Dimension de boîtes D_b : Egalement appelée dimension de Minkowski, un comptage de boîtes peut être utilisé aussi pour mesurer les dimensions fractales des objets strictement auto-similaires [14]. Elle consiste à recouvrir l'image ou la figure à l'aide de carrés juxtaposés de côté ε , afin de délimiter la structure de l'objet à mesurer. Le processus s'arrête lorsque la finesse du maillage ne permet plus d'apporter d'informations supplémentaires sur la structure de l'objet. La dimension fractale est donnée par [16]:

$$D_b = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\frac{\log(N_\varepsilon(\varepsilon))}{\log\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} \right] \dots\dots\dots \text{(III-4)}$$

Où $N(\varepsilon)$ représente le nombre minimum de carrés nécessaire pour faire le recouvrement dont la mesure du côté est ε . Cette méthode est plus adéquate pour les fractales ayant une autosimilarité stricte. Cette dimension, notée D_b , a la particularité d'être définie à partir du comptage du nombre N_δ de boîtes. Elle coïncide dans de nombreux cas, avec la dimension de Hausdorff.

III-8. Multifractals :

L'analyse fractale n'est plus efficace lorsque l'objet est très complexe et présente une régularité ponctuelle variant fortement d'un point à un autre, sa dimension ne peut pas le caractériser toute seule. Il faut donc calculer sa D_S locale pour décrire son irrégularité en chaque point. On dit que l'objet n'est plus homogène, on parle alors d'un objet inhomogène qu'on l'appelle « multifractal ». L'étude de ces objets, leurs comportements locaux et leurs propriétés d'invariance d'échelle est faite par l'analyse multifractale.

III-9. Application de la géométrie fractale dans l'analyse des surfaces des particules

Dans le cadre de la caractérisation de surface des particules solides, il existe plusieurs techniques (**BET, etc.**) qui sont utilisées pour connaître leurs propriétés de surface ou de géométrie. Les données fournies par ces techniques sont utilisées pour déterminer la dimension fractale de surface de ces particules.

III-9-1. Fractales de surface

Selon plusieurs auteurs, la surface d'un objet peut être présentée par plusieurs degrés de convolution ou d'espace poreux de nature fractale. Le niveau d'irrégularité de cette surface peut être quantifié par la grandeur de dimension fractale [17]. Dans le cas où un objet a une surface fractale, il est intéressant de relier les grandeurs du système à une loi d'échelle [17].

- si la masse et la surface suivent la même loi, nous pouvons définir un **fractal de masse**, (réseau ou amas dont la surface est fractale) ;
- si l'espace poreux et la surface suivent la même loi, nous pouvons définir un **fractal depore**(objets denses dans lesquels il existe une distribution de pores de structure fractale),
- si seule la surface suit une loi fractale, nous pouvons définir un **fractal de surface**(objet dense avec une surface fractale).

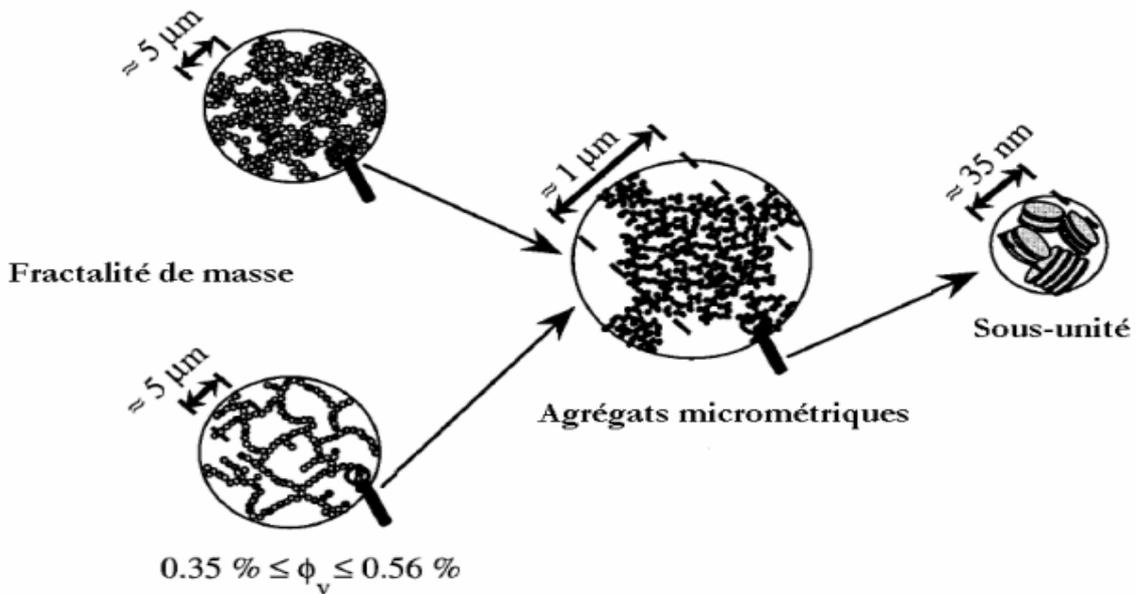


Figure III-2 : Représentation schématique multi-échelle de la structure fractale des gels de kaolinite, d'après Pignon et al. (1998) [18].

Les dimensions de cette grandeur sont une mesure de la capacité de la substance à occuper de l'espace [19]. Plus la valeur D est grande, plus la surface est remplie de manière irrégulière et volumineuse, et une substance avec $D = 2$ a une morphologie de surface lisse et plane.

III-9-2. Techniques utilisées pour caractériser la surface fractale de matériaux solides

Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser la surface de matériaux solides tels que :

III-9-2-1. Diffusion des rayons X ou Neutron aux petits angles :

La diffusion de rayons X à petits angles (en anglais SAXS) et / ou de neutrons (en anglais SANS) est une technique bien établie pour sonder la structure à l'échelle nanométrique et micro dans des matériaux désordonnés. Cette méthode est développée pour analyser la

partie extérieure de la courbe de diffusion de rayons X ou de neutrons à petit angle pour des diffuseurs poreux dans lesquels les limites de pores peuvent être décrites par des fractales[20].

Ces techniques sont basées sur l'observation de l'intensité diffusée d'un faisceau de rayons X atteignant un échantillon en fonction de l'angle incident et dispersé, de la polarisation, de la longueur d'onde ou de l'énergie.

Un faisceau de rayons X monochromatiques est dirigé vers le matériau à caractériser. L'intensité (I) des rayons X diffusés est mesurée en fonction de l'angle de diffusion qui est habituellement exprimé par le vecteur de diffusion q. L'intensité en fonction de q (I(q)) est liée à q par la relation puissance-loi de l'équation [21].

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \dots\dots\dots(III-7)$$

La grandeur de l'exposant α , qui est obtenue de la pente d'un log (log(I(q)) v. q. est directement liée à D. Si $\alpha \leq 3$ alors la substance a une masse fractale. Si $3 < \alpha < 4$ alors la substance a une surface fractale. La dimension fractale de surface, D_s , est liée à α comme suit:

$$\alpha = 6 - D_s \dots\dots\dots(III-8)$$

Sachant que : $3 < 6 - D_s \leq 4$; q dépend de l'angle de diffusion, θ et calculer par l'équation suivante :

$$q = 4 \pi \lambda^{-1} \sin \frac{\theta}{2} \dots\dots\dots(III-9)$$

III-9-2-2. Technique d'adsorption :

L'adsorption de gaz est une technique utilisée pour mesurer la dimension fractale de surface, et révèle l'existence de propriétés d'échelle fractale, Une surface parfaitement lisse a $D_s = 2$, tandis qu'une surface complètement rugueuse a $D_s = 3$.

La seconde méthode utilise des gaz de différentes tailles atomiques ou moléculaires comme adsorbats. Le volume d'une monocouche de gaz dépend de l'aire de la section de la molécule de sondage. La dimension fractale de surface est obtenue à partir de la relation entre le volume de la monocouche et la taille de la molécule sonde.

La dimension fractale de la surface $2 \leq D < 3$ accessible à l'adsorption est une mesure globale de l'irrégularité de la surface [22, 23]. L'expression pour calculer la dimension fractale de surface d'une analyse de l'adsorption multicouche sur une surface fractale, est donnée par l'équation suivante [24] :

$$\ln \left(\frac{V}{V_m} \right) = C + A \cdot \ln \left[\ln \left(\frac{P^0}{P} \right) \right] \dots\dots\dots(III-10)$$

Où V est le volume de gaz adsorbé à une pression d'équilibre P , V_m est le volume de gaz dans une monocouche et P^0 est la pression de saturation. La constante C est un facteur pré exponentiel et A est un exposant de la loi de puissance dépendant de D et du mécanisme d'adsorption. On peut envisager deux forces d'adsorption limites : Van der Waals aux premiers stades de l'adsorption et la condensation capillaire (tension superficielle) aux stades ultérieurs. L'expression pour A en supposant que les forces de van der Waals est montrée dans l'équation (III-11) :

$$A = \frac{D_s - 3}{3} \dots \dots \dots \text{(III-11)}$$

Et pour la condensation capillaire est comme indiqué dans l'équation (III-12).

$$A = D_s - 3 \dots \dots \dots \text{(III-12)}$$

L'isotherme d'adsorption est généralement représentée par le volume de gaz adsorbé par unité de masse de solide (V) en fonction de la pression relative (P / P_0). Si, au contraire, elle est représentée par $\ln(V)$ et $\ln[\ln(P_0 / P)]$, la pente A est fonction de la dimension fractale de la surface.

Les forces de Van der Waals et la condensation capillaire représentent des cas limites, mais en général les forces d'adsorption sont un mélange des deux. Ismail et Pfeifer (1994) ont suggéré des heuristiques pouvant être utilisées pour estimer D_F . Si la couverture de surface est faible (forces de Van der Waals), alors un paramètre peut être défini comme dans Eq. :

$$m = 3(1 + A) - 2 \dots \dots \dots \text{(III-13)}$$

1. Plus la valeur absolue de m est petite, plus D proche est égal à 2.
2. La condensation capillaire est négligeable si $m > 0$ et significative si $m < 0$.

Pour calculer D_s

Le remplissage multicouche (le nombre de couches) peut être calculé en utilisant l'équation.

$$n = \left(\frac{V}{V_m}\right)^{1/(3-D_s)} \dots \dots \dots \text{(III-14)}$$

Où n est le nombre de couches adsorbées. L'épaisseur de recouvrement est obtenue en multipliant par le diamètre de la molécule adsorbable (0,35 nm pour l'azote). L'échelle de longueur comprise dans la dimension fractale de surface est l'épaisseur des multicouches adsorbées sur laquelle s'applique la dimension fractale.

Il existe d'autres méthodes de détermination de la dimension fractale pour quantifier la complexité d'un signal ou de l'image des différents objets. Les Méthodes de calcul de dimension fractale sont classées comme suit :

- Approche basée sur le comptage des boites.
- Approches basée sur la mesure des surfaces.
- Approches basée sur le Mouvement Brownien Fractionnaire(FBM).

III-10. Domaine d'application

La géométrie fractale a été largement appliquée dans différentes études sur un grand nombre de solides poreux offrant un outil approprié pour étudier les problèmes liés à la structure et à l'échelle [23].

Dans la science et l'ingénierie ont utilisé l'analyse fractale pour expliquer certains phénomènes [25,26], telles que les modifications de la topographie de surface due à l'usure [27] et aux frottements [28, 29].

La dimension fractale est utilisée aussi dans la mécanique, où la durée de vie d'un système mécanique est fortement influencée par l'état de surface en service, et les conditions de fonctionnement [30].

Fractales dans l'industrie et fractales artificielles [14].

- Antenne fractale
- Barrières sonores fractales
- Utilisation de surfaces polymères fractales
- Conception du réacteur fractal
- Etudes fractales de catalyse hétérogène
- Recherche pétrolière

Applications des concepts fractals à l'étude de systèmes complexes [14]:

- Analyse et compression d'images
- Analyse du signal multifractal
- Mise à l'échelle de la topologie d'Internet et du www

- Réseau de communication aéronautique fractal

Référence bibliographique

- [1] **AVNIR**, David, **FARIN**, Dina, et **PFEIFER**, Peter. . Molecular fractal surfaces. *Nature*, 1984, vol. 308, no 5956, p. 261.
- [2] **WANG**, Yuting et **DIAMOND**, Sidney.. A fractal study of the fracture surfaces of cement pastes and mortars using a stereoscopic SEM method. *Cement and Concrete Research*, 2001, vol. 31, no 10, p. 1385-1392.
- [3] **MARCEAU**, Sandrine. Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites. 2003. Thèse de doctorat.
- [4] **VÉTIER**, Nathalie, **BANON**, Sylvie, **RAMET**, Jean-Paul, *et al.* Hydratation des micelles de caséine et structure fractale des agrégats et des gels de lait. *Le lait*, 2000, vol. 80, no 2, p. 237-246.
- [5] **BRICKMANN**, J. B. Mandelbrot: The Fractal Geometry of Nature, Freeman and Co., San Francisco 1982. 460 Seiten, Preis:£ 22, 75
- [6] **NOIRIEL**, Catherine. Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées. 2005. Thèse de doctorat.
- [7] **VERSCHEURE**, Marius. Inversion conjointe des propriétés géométriques et hydrauliques d'un modèle stochastique de réservoirs faillés et fracturés. 2010. Thèse de doctorat.
- [8] **EDGAR**, Gerald. Measure, topology, and fractal geometry. Springer Science & Business Media, 2007.
- [9] **VICSEK**, Tam. Fractal growth phenomena. World scientific, 1992.
- [10] **FRANKHAUSER** Pierre. L'approche fractale. Un nouvel outil de réflexion dans l'analyse spatiale des agglomérations urbaines. In: *Population*, 52^e année, n°4, 1997. pp. 1005-1040.
- [11] Rapport_P6-3_2009_05%20(1).pdf.
- [12] **SECRIERU**, Claudia. Applications de l'analyse fractale dans le cas de ruptures dynamiques. 2009. Thèse de doctorat. Arts et Métiers ParisTech.
- [13] **ANNE**, Siegel. Fractals, autosimilarité et combinatoire. Irisa, CNRS, Rennes, 2006.
- [14] **Mishra**, J and **MISHRA**.S. L-System Fractals. *Mathematics in Science and Engineering*, V 209, Edited by C.K. Chui, Stanford University, 2007.
- [15] **ANITAS**, Eugen Mircea. Small-Angle Scattering from Mass and Surface Fractals. In: *Complexity in Biological and Physical Systems-Bifurcations, Solitons and Fractals*. IntechOpen, 2017.
- [16] **ZEHANI**, S., **KHIDER**, M., **Taleb Ahmed**, A., et al. Analyse fractale de texture: application à l'image IRM et CT-SCAN de l'os Trabeculaire.. *Courrier du Savoir – N°12*, Octobre 2011, p.57-61.

- [17] **PLASSAIS**, Arnaud. Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments. 2003. Thèse de doctorat.
- [18] **PIGNON**, Frédéric, **MAGNIN**, Albert, et **PIAU**, Jean-Michel. Thixotropic behavior of clay dispersions: combinations of scattering and rheometric techniques. *Journal of Rheology*, 1998, vol. 42, no 6, p. 1349-1373.
- [19] **VAN DAMME**, H., **LEVITZ**, P., **BERGAYA**, F., et al. Monolayer adsorption on fractal surfaces: A simple two-dimensional simulation. *The Journal of chemical physics*, 1986, vol. 85, no 1, p. 616-625.
- [20] **BALE**, Harold D. et **SCHMIDT**, Paul W. Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties. *Physical Review Letters*, 1984, vol. 53, no 6, p. 596.
- [21] **MALEKANI**, Kalumbu, **RICE**, James A., et **Lin**, Jar-Shyong. Comparison of techniques for determining the fractal dimensions of clay minerals. *Clays and clay minerals*, 1996, vol. 44, no 5, p. 677-685.
- [22] **MALCAI**, Ofer, **LIDAR**, Daniel A., **BIHAM**, Ofer, *et al.* Scaling range and cutoffs in empirical fractals. *Physical Review E*, 1997, vol. 56, no 3, p. 2817.
- [23] **TERZYK**, Artur P., **GAUDEN**, Piotr A., et **KOWALCZYK**, Piotr. Fractal geometry concept in physical adsorption on solids. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2003, vol. 28, no 1; PART C, p. 133-168.
- [24] **WU**, Murray K. The roughness of aerosol particles: surface fractal dimension measured using nitrogen adsorption. *Aerosol science and technology*, 1996, vol. 25, no 4, p. 392-398.
- [25] **YU**, Qiuping, **SUN**, Jianjun, **YU**, Bo, et al. A fractal model of mechanical seal surfaces based on accelerating experiment. *Tribology Transactions*, 2017, vol. 60, no 2, p. 313-323.
- [26] **ZHU**, Ye-Jun, **DING**, Wen-Feng, **XU**, Jiu-Hua, *et al.* Surface fractal evolution of fracture behavior of polycrystalline CBN grains in high-speed grinding. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, vol. 76, no 9-12, p. 1505-1513.
- [27] **YIN**, X. et **KOMVOPOULOS**, K. An adhesive wear model of fractal surfaces in normal contact. *International Journal of Solids and Structures*, 2010, vol. 47, no 7-8, p. 912-921.
- [28] **PAGGI**, Marco et **He**, Q-C. Evolution of the free volume between rough surfaces in contact. *Wear*, 2015, vol. 336, p. 86-95.
- [29] **SONG**, Z and **KOMVOPOULOS**, K. Contact mechanics analysis of oscillatory sliding of a rigid fractal surface against an elastic-plastic half-space. *Philosophical Magazine*, 2014, vol. 94, no 28, p. 3215-3233.
- [30] **STÉPHAN**, Pierre. Influence of roughness in contact fatigue: role of running-in. 2009. Thèse de doctorat.

Chapitre IV

Synthèse, préparation et caractérisation des argiles étudiées

IV-1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les méthodes de synthèse et de traitement des matériaux ainsi que les différentes techniques d'analyses physicochimiques à savoir :

- L'analyse quantitative par absorption atomique de flamme (AAF).
- La détermination de la surface spécifique par adsorption de l'azote en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).
- La diffraction des rayons X (DRX).
- La microscopie électronique à balayage MEB.
- L'analyse spectroscopique d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- La spectroscopie UV-visible.
- Caractérisation des interactions interparticulaires par Mesure du potentiel zêta (PZ)

IV-1. Méthodes de synthèses et de traitement des adsorbants :

IV-1-1. Argiles anioniques :

Les phases HDLs étudiés sont NiAlCO_3 ($R=2,3$ et 4), MgAlCO_3 ($R=3$) et ZnAlCO_3 ($R=3$). Ces argiles sont synthétisées par la méthode de co-précipitation directe [1,2], dont une solution aqueuse contenant des quantités appropriées d'éléments de nitrate. Pour MgAlCO_3 ($R=3$), une solution de 0,1 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et 0,05 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ dans 80 mL d'eau distillée a été ajoutée goutte à goutte dans une solution alcaline de Na_2CO_3 et de NaOH à température ambiante, sous agitation vigoureuse. Les mêmes concentrations ont été utilisés pour synthétisés NiAlCO_3 ($R=3$) et ZnAlCO_3 ($R=3$) à partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Pour NiAlCO_3 ($R=2$ et 4) on utilise 0.033 mol et 0.025 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ respectivement avec 0.1 mol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Au cours de la synthèse, le pH a été ajusté à pH 10. La suspension résultante a été agitée pendant 18 heures à 65 ° C. Après refroidissement à température ambiante, le précipité a été centrifugé et lavé plusieurs fois avec de l'eau bi-distillée jusqu'à ce qu'il ne puisse plus y avoir de trace de nitrate (test AgNO_3) puis séché pendant une nuit dans un four à 100 °C.

IV-1-2. Argiles cationiques :

Pour les argiles cationiques nous avons étudié trois types d'argiles locales, **Kaolin de Hamam Dbagh, Montmorillonite de Maghnia et un nouveau type d'argile de la région de Bordj Bou Arreridj**. Ces argiles ont subi des prétraitements simples par plusieurs étapes comprenant le séchage, le broyage et le dégraissage. Chaque type d'argile a été immergé dans

l'eau distillée et agité uniformément pour un bon mélange. Ensuite, l'adsorbant obtenu a été traité avec du peroxyde d'hydrogène, pour éliminer les matières organiques, après quoi il a été lavé avec l'eau distillée, puis séchée à 80 ° C pendant 24.

Pour préparer la **montmorillonite sodique (Mt-Na)**, on ajoute lentement une solution de **NaCl** de concentration (1 mol/l) dans une suspension de bentonite brute (de la région de Maghnia) sous agitation vigoureuse constante, pendant 24 heures pour atteindre l'équilibre de l'échange d'ions. Après trois traitements successifs, la montmorillonite homoionique a été lavée par l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle soit exempte de chlorure. Puis elle a été séparée par centrifugation pour éliminer toutes les autres phases solides (quartz et cristobalite). La montmorillonite **Mt-Na** ainsi préparée a été récupérée par décantation, et séché à 80 ° C puis tamisée.

IV-2. Méthode d'adsorption du plomb :

IV-2-1. Procédure générale

L'étude de l'adsorption du plomb ou du cuivre a été réalisée par une méthode discontinue (batch). Des solutions mères de plomb ou cuivre ont été préparée en dissolvant $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau bidistillé et en diluant à la concentration désirée. L'adsorption de Pb (II) ou Cu(II) sur l'argile choisi a été réalisée dans une fiole conique de 100 ml, en prenant 50 ml d'une solution de concentration de Pb (II) ou Cu(II) désiré dans laquelle 200 mg de l'adsorbant a été ajouté. L'adsorbant du mélange a été séparé par centrifugation. Le Pb (II) résiduel dans le filtrat a été déterminé par spectrophotométrie. Toutes les expériences sauf l'étude de la variation du pH ont été réalisées au pH de solution mère. Dans le cas d'études de variation du pH, le pH a été ajusté en utilisant une concentration variable de solutions diluées de NaOH et de HCl.

L'adsorption de cuivre ou plomb a été calculée en utilisant la formule ;

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_e}{m} * V \right) \dots \dots \dots \text{IV-1}$$

Où q_e =plomb adsorbé (mg / g) ; V = volume de la solution (L) ; C_i = concentration initial du plomb (mg Pb/L) ; C_e (mgPb / L) = concentration à l'équilibre et m est la masse d'adsorbant.

IV-3. Techniques de caractérisation :

IV-3-1. Analyse par DRX :

La diffraction des rayons X est une méthode adaptée pour avoir dans notre cas des informations sur la taille de feuillet, et sur l'espace interfeuillet (espace interlamellaire).

Elle consiste à appliquer un rayonnement d'une longueur d'onde du domaine des rayons X (entre 0.1 et 10 nm) sur un échantillon donné.

L'analyse par D.R.X a été effectuée sur les poudres d'argiles anioniques et cationiques citées ci-dessus, à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 advance, (raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418$ Å), 40 kV, 40 mA) au centre de recherche de l'université de Sétif1.

L'angle de balayage a été effectué à 2θ entre 2 et 80 °. La loi de Bragg (équation xx) a été utilisée pour calculer le d_{001} et d_{003} des argiles cationiques et anioniques examinés respectivement.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \dots \dots \dots \text{IV-2}$$

IV-3-2. Spectroscopie infrarouge FTIR :

La spectroscopie infrarouge peut fournir des informations sur les groupes fonctionnels existants dans les solides étudiés, les molécules d'eau absorbées sur l'espace inter lamellaire et les groupements hydroxyles structuraux des couches d'argiles. Les spectres IR ont été obtenus dans le domaine 400-4000 cm^{-1} et à un nombre total de scan 50 sur un FTIR 8400S Shimadzu. Les échantillons ont été préparés sous forme de pastille par dispersion dans de la poudre de KBr.

IV-3-3. Caractérisation des argiles par adsorption d'azote (Méthode BET)

Les mesures d'adsorption de gaz, sont utilisées pour déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille de pores d'une grande variété de matériaux solides.

IV-3-3-1. Adsorption physique de gaz

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel un gaz donné vient se fixer sur la surface d'adsorbant. Le gaz à l'état adsorbé est désigné par le terme adsorbat.

Dans notre étude des isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K ont été mesurés sur un instrument Micromeritics ASAP 2020; c'est un système d'analyse utilisé pour mesurer la surface spécifique et la porosité d'un solide. Avant les mesures, tous les échantillons ont été dégazés à 110 ° C pendant 16 h sous un courant d'azote. La surface spécifique totale a été calculée par la méthode Brunauer – Emmet – Teller (BET), la surface du volume microporeux (S_{micro}) a été déterminée par la méthode du tplot et les distributions du volume des pores ont été mesurées par la méthode de Barrett – Joyner-Halenda (BJH).

Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit -195°C.

IV-3-4. Microscope électronique à balayage

L'observation au MEB a été réalisée par l'obtention des images de microscopie électronique, utilisant un microscope électronique à balayage à Micromeritics ASAP 2020 instrument. Les échantillons ont été préparés sous la forme de dépôts de poudre ($<50\mu\text{m}$) surscotch graphite, monté sur un support en laiton.

Cette technique permet de préciser la morphologie, la micro texture. En outre, elle présente l'avantage de nous permettre de visualiser l'état des surfaces, forme et taille des particules ou agrégats.

IV-3-5. Caractérisation des interactions interparticulaires

IV-3-5-1. Mesure du potentiel zêta

IV-3-5-1-a. Technique de mesure :

Le potentiel zêta (ζ) des particules d'argile étudié donne la valeur de la charge de surface portée par celle-ci [1, 2].

Le zétamètre mesure le potentiel zêta des particules colloïdales en déterminant le taux des particules se déplaçant dans un champ électrique connu.

Le phénomène le plus connu et le plus exploité pour mesurer le potentiel zêta est l'électrophorèse, c'est-à-dire le mouvement des particules chargées, en suspension dans un liquide, sous l'influence d'un champ électrique.

L'appareil dont nous disposons pour faire ces mesures est un **Nano Particale Analyzer SZ100** de la société **Horiba Scientific Instruments**. La sonde de pH contenue dans l'appareil permet de balayer une gamme de pH de 2 à 12. Les électrodes de mesures sont en palladium (non sensibles à l'oxydation).

IV-3-6. Analyse élémentaire

Dans notre cas l'analyse élémentaire a été faite seulement pour l'argile locale, de la région de Bordj Bou Arreridj, non encore identifiée. , alors pour celles de Montmorillonite de Maghnia et Kaolin de Guelma il existe plusieurs études qui sont donné leurs composition chimiques tel que les travaux réalisés par **BELBACHIR Ihssan** [3,4]. La composition chimique de la matière première a été déterminée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence Rigaki 3370 Xray (XRF) (Centre de Recherche de Bousmail).

IV-3-7. Granulométrie laser :

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille et de la distribution des tailles des particules constituant une population donnée (un échantillon). Pour cela nous avons utilisé un **Granulomètre à diffraction laser (COULTER LS 130)** qui nous a permis de mesurer des particules avec une gamme de taille de particules de **0.1 à 900 µm**. Les poudres ont été dispersées dans de l'eau distillée et les particules ont été désagrégées par ultrasons. Dix mesures répétées ont été entreprises pour chaque échantillon.

IV-4. Méthode spectrophotométrie d'absorption atomique :

C'est une technique d'analyse précise, la plus employée. Elle étudie l'absorption de lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'un orbital électronique à un autre.

IV-4-1. Principe :

Le principe de cette technique connue depuis un siècle, est basé sur l'absorption d'énergie sous forme de lumière de longueur d'onde spécifique par un atome libre (vapeur) pour se mettre un état excité.

Des atomes libres sous forme de vapeur monoatomique sont donc susceptibles d'absorber des radiations spécifiques, on utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser.

L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \dots \dots \dots \text{IV-3}$$

A : Absorbance.

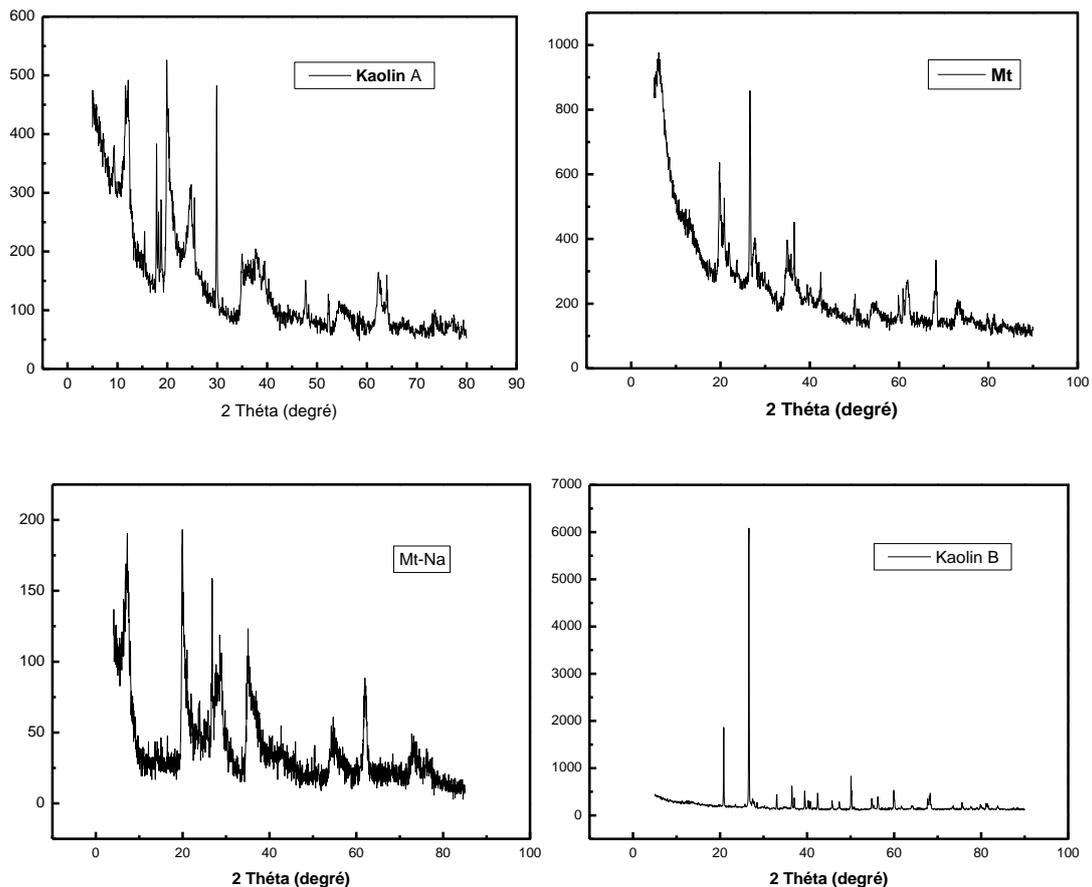
I₀: intensité initiale.

I : intensité finale.

ε: coefficient d'extinction molaire.

l : longueur de la cellule d'adsorption.

C : concentration.



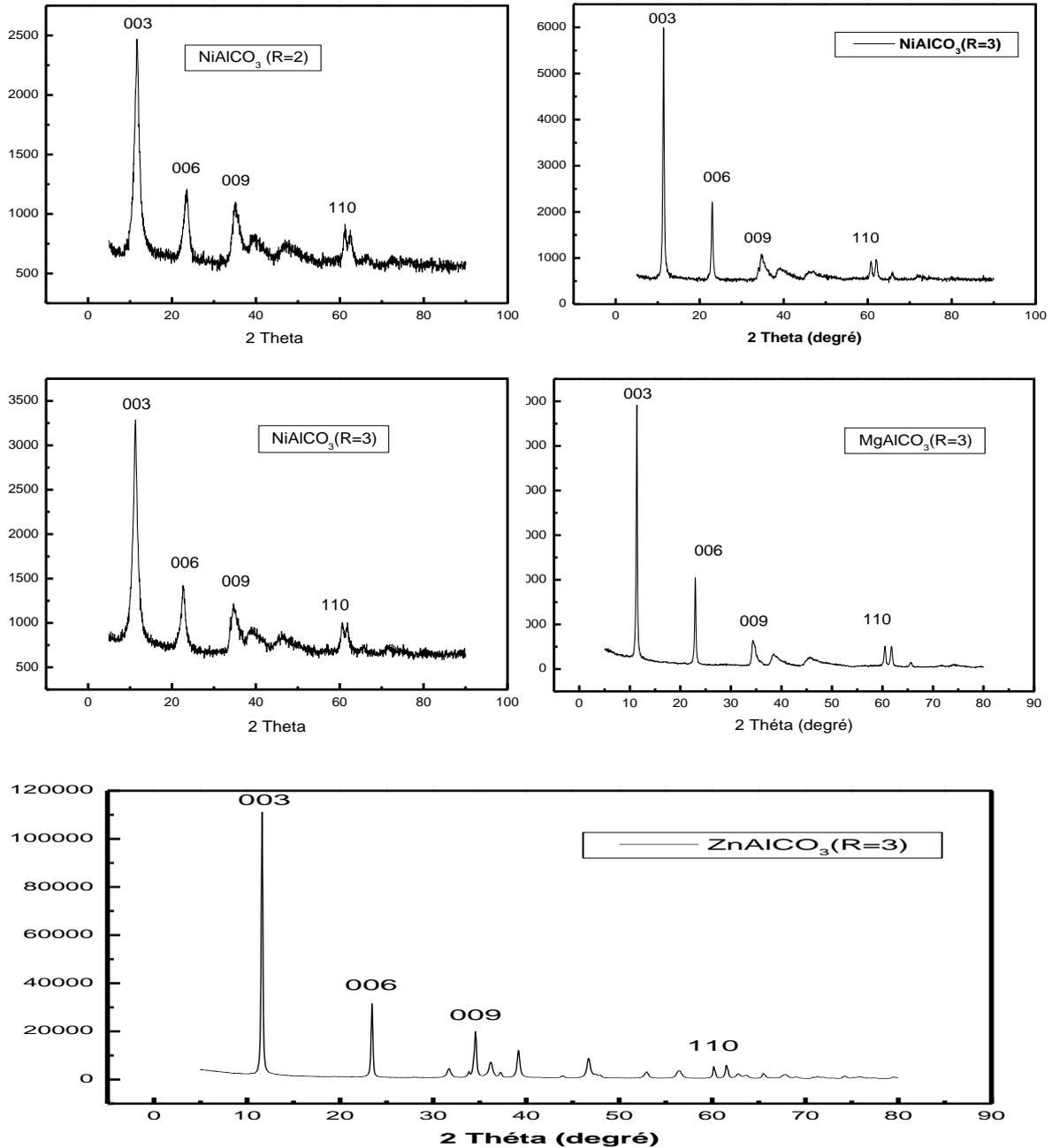
Figures IV-1-a : Diffractogrammes des échantillons d'argiles cationiques

Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases préparées, figures (IV-1-b), sont caractéristiques des matériaux d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) de types NiAlCO_3 avec les rapports (Ni/Al= 2,3 et 4), MgAlCO_3 et ZnAlCO_3 avec (R=3). Tous les pics sont pointus et étroits, la ligne de base est basse et stable surtout pour les argiles de rapport trois, figures (IV-1-b), ce qui indique un haut degré de cristallinité et une structure typique d'argiles anioniques. Ces argiles sont caractérisées par des distances inter lamellaires (d_{003}) correspondant à la somme de distance de la couche de brucite et la taille de l'anion [5,7]. Les résultats de ces valeurs calculés selon l'équation de Bragg sont 7.60°A , 7.75°A , 7.82°A , $7,76^\circ\text{A}$ et 7.61°A pour Ni/Al (R=2, 3 et 4), Mg/Al et Zn/Al respectivement.

L'espace basal, caractéristique du carbonate HTIs pour NiAlCO_3 , augmente avec R (rapport molaire) ($d_{003} = 0,760$ nm pour R = 2 et $0,775$ nm pour R = 3, et $0,782$ pour R = 4). Le décalage est dû au fait que lorsque R augmente, la charge positive sur les couches et la charge négative dans les couches interfoliaire diminuent, ce qui entraîne une attraction électrostatique plus faible et une augmentation de l'espacement basal [5-7].

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

Le diffractogramme X de $[\text{Zn-Al-CO}_3]$ présenté en [figure IV-1-b](#) met en évidence une cristallinité meilleure que les autres argiles anioniques étudiés.



Figures IV-1-b: Diffractogrammes des échantillons d'argiles anioniques.

Les résultats de calcul des paramètres de maille sont donnés dans [le tableau IV-1](#)

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

Tableau. IV-1 : Largeur à mi-hauteur (FWHM (β)), tailles des cristallites (nm) espace basal d_{003} et d_{001} pour les argiles anioniques et cationiques étudiés.

Argiles anioniques				
Système	Rapport molaire (R)	Distance basale (A°) d_{003}	FWHM (β) (003)	Taille de cristallite τ (A°)
MgAlCO₃	3	7.77	0.1476	541
ZnAlCO₃	3	7.61	0.2460	325
NiAlCO₃	2	7.60	0.3444	232
	3	7.75	0.2952	270
	4	7.82	0.3936	203
Argiles cationiques				
Système	Espace basal (A°) d_{001}		FWHM (β) (001)	Taille de cristallite τ (A°)
Montmorillonite (Mt)	14.32		0.7872	110
Montmorillonite sodique (Na-Mt)	4212.		0.3936	202
Kaolin A	7.23		0.3936	203

IV-6. Caractérisation par FTIR

Les spectres infrarouges ont été obtenus en effectuant 40 scans des échantillons étudiés dans des pastilles de KBr (1.5 mg argile + 100 mg KBr).

Les spectres infra rouges présentés sur les figures IV-2-A et IV-2-B sont typiques de ce qui sont généralement observés pour les phases HDLs et les argiles cationiques étudiés.

IV-6-1. Caractérisation des argiles cationiques par FTIR

Les quatre argiles cationiques absorbent les rayonnements IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés.

Comme montré dans les quatre spectres de la figure 21, il ya généralement deux bandes caractéristiques situées entre 3400-3700 cm^{-1} , une bande entre 1600-1700 cm^{-1} , d'autre entre 1000 et 1050 cm^{-1} et en fin la région inférieure à 1000 cm^{-1} qui comporte plusieurs bandes. Ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations de valence.

Des groupements OH de la couche octaédrique attribuées aux vibrations de valence OH-Mg/Al, à 3629,78 cm^{-1} , 3628.82 cm^{-1} , 3623.03 cm^{-1} , 3627.85 cm^{-1} pour Mt, Mt-Na, kaolin A, et kaolin B respectivement. Tandis que les bands des vibrations d'élongations situés dans la même région à 3426.31 cm^{-1} , 3446.56 cm^{-1} sont assignés aux groupes OH des molécules d'eau de couche intercalaire. Pour le kaolin, les bandes à 3695,36 cm^{-1} et 3623,03 cm^{-1} sont dues aux modes de vibration d'élongation des groupes hydroxyle (OH) des couches de kaolin, dont à 3623.03 correspond aux vibrations d'élongations des groupes OH situés dans les sites inoccupés de la couche de silicium-oxygène, [8]. Tandis que à 3695,36 est assigné au couche de Al-O-OH de kaolinite[8].

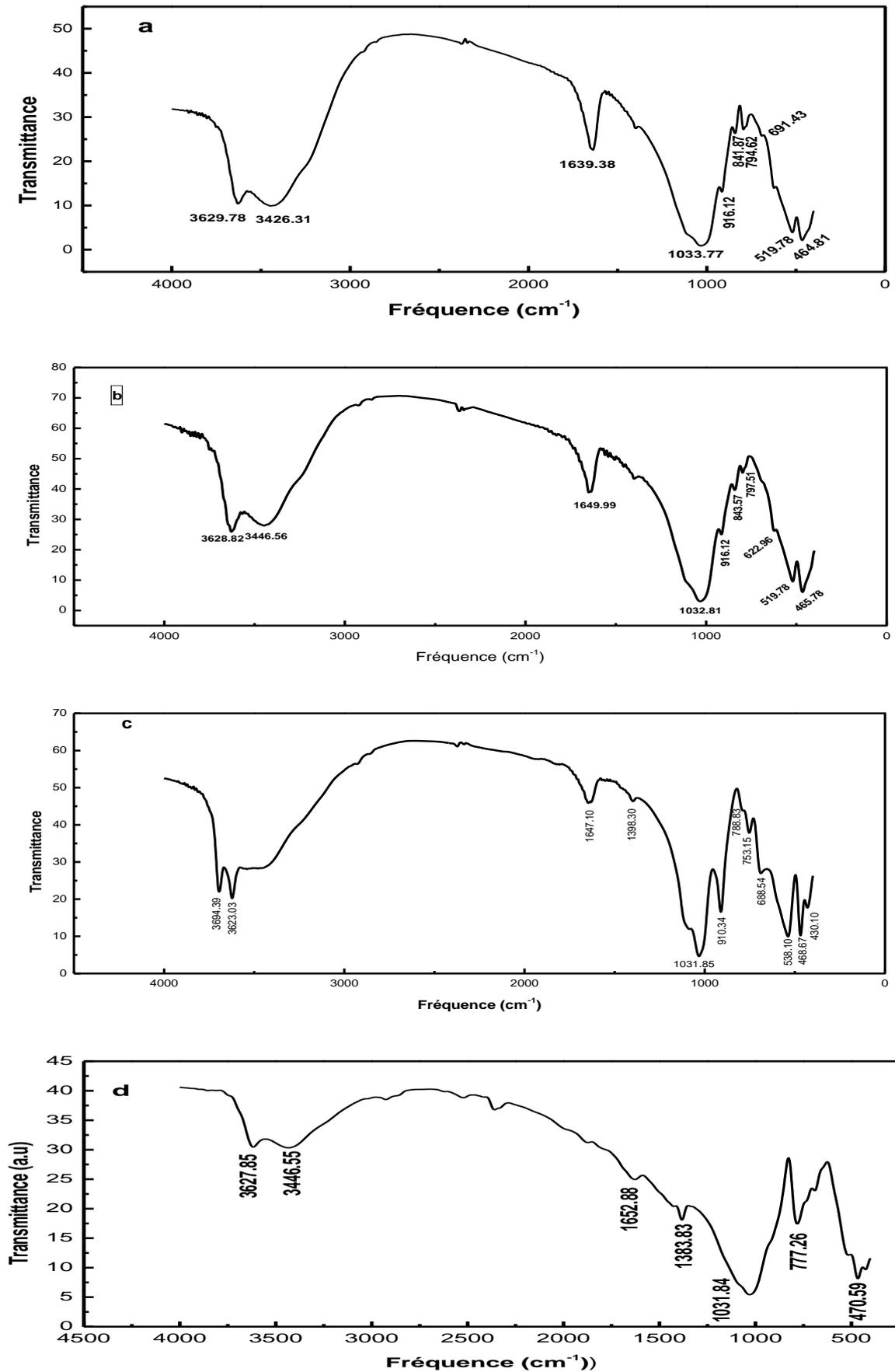
- Vibrations de déformation des groupes O-H des molécules de l'eau à 1639.38 cm^{-1} , 1649.99 cm^{-1} , 1647.10 cm^{-1} , 1652.88 cm^{-1} , pour Mt, Mt-Na, kaolin A et kaolin B, respectivement.
- Les bandes intenses situées entre 1000 et 1050 cm^{-1} et centrée vers 1033.77 cm^{-1} , 1032.81 cm^{-1} , 1031.85 cm^{-1} et 1031.84 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence de la liaison Si-O, pour Mt, Mt-Na, Kaolin A et Kaolin B respectivement [9].
- Dans la région des basses fréquences de 450 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , dans tous les spectres, des bandes d'absorption apparaissent en raison des modes de vibration de déformation de l'oxyde et de l'hydroxyde des métaux (Mg, Al, Fe, etc.). Toutes les bandes et leurs groupements probables sont donnés dans le [tableau \(IV-2\)](#).

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

Tableau IV-2: Principales bandes du spectre FTIR des argiles cationiques [8,9]

Mt	
Bande (cm⁻¹)	Groupements probables
464.81	Si-O-Mg
519.78	Si-O-Al
622.96	R-O-Si (R= Al, Mg)
691.43	Si-O-Al
794.62	Si-O du quartz
841.87	(Al-Mg)-O-H
916.12	Al ₂ O-H
Mt-Na	
Bande (cm⁻¹)	Groupements probables
465.78	Si-O-Mg
519.78	Si-O-Al
622.96	R-O-Si (R= Al, Mg) (élongation
797.51	Si-O du quartz
916.12	Al ₂ O-H
Kaolin A	
Bande (cm⁻¹)	Groupements probables
430.10	Si-O-Mg
468.67	Si-O-Al
538.10	Si-O du quartz
688.54	Si-O-Al
753.15	Si-O du quartz
910.34	(Al-Mg)-O-H Al-O-H
Kaolin B	
Bande (cm⁻¹)	Groupements probables
470.59	Si-O-Al
777.26	Si-O du quartz

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations



Figures IV-2-A : Spectres infrarouges de : **a** Montmorillonite, **b**. Mt-Na, **c** Kaolin A, **d** Kaolin B

IV-6-2. Caractérisation par FTIR pour les argiles anioniques

Les spectres FTIR des HDLs synthétisés, sont montrés sur les figure (IV-2-B : a, b, c, d et e). Généralement, les spectres FTIR de ces matériaux présentent trois régions, la première entre 400 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} caractérise l'oxyde et l'hydroxyde des métaux, c'est -à-dire les vibrations propres au feuillet ou vibrations de réseaux, la position de ces différents modes sur l'échelle de fréquences dépend de la nature des cations et de leurs proportions respectives. La deuxième région, entre 1000 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , comprend la bande de carbonate de la couche interfoliaire à environ 1370 cm^{-1} et la bande de OH de H_2O à environ 1630 cm^{-1} . Il apparaît aussi dans cette région quelques autres bandes non intenses qui peuvent être attribuées aux traces d'impuretés éventuellement présentes dans les matériaux. La troisième région, entre 3000 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} , est caractérisée par les bandes de vibrations d'étirement des groupes hydroxyles structuraux dans la couche semblable à la brucite.

Les modes d'élongation des groupes OH associés aux couches d'hydroxydes ont été représentés par une large bande d'environ 3400 cm^{-1} . Dans la région des basses fréquences, sont seulement mentionnées les bandes qui peuvent être attribuées aux vibrations cation-oxygène. L'augmentation de la quantité de Ni d'un rapport (Ni / Al) = 2 à (Ni / Al) = 3 et (Ni / Al) = 4 a entraîné un déplacement de la bande d'élongation OH d'environ 3434.98 , à 3453.31 pour le rapport 3 et à 3529.49 pour R = 4. Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Kannan *et al*, Hernández-Moreno et al [10,11].

Ceci peut être attribué aux changements d'interaction électrostatique entre la couche d'hydroxyde et la couche interlamellaire, ce qui a un effet sur la liaison hydrogène [12]. Dans la région des basses fréquences, on observe des faibles déplacements avec l'augmentation de la teneur en nickel (rapport molaire), ainsi qu'un élargissement des bandes dû à une diminution possible de l'ordre des cations [12].

Les fort pic d'absorption à 1360.69 cm^{-1} , 1368.40 cm^{-1} et 1387.69 peuvent être attribué à la vibration des espèces de carbonate pour NiAlCO_3 de rapport 2, 3 et 4 respectivement.

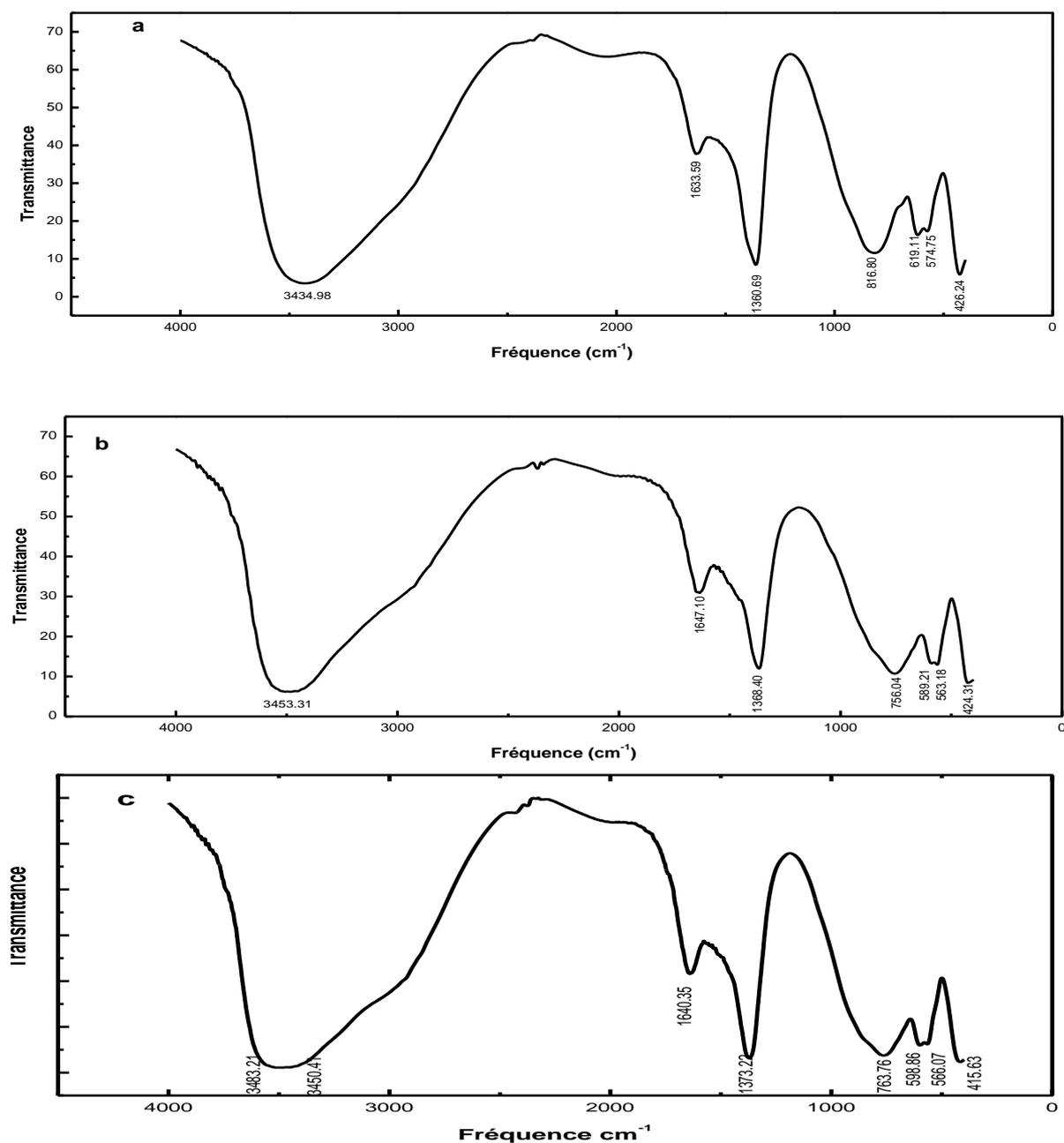
Le spectre montre aussi une bande de déformation angulaire des molécules d'eau interstratifiées (ν O-H) apparaît à 1633.59 cm^{-1} , 1635.52 cm^{-1} et 1636.49 cm^{-1} pour les trois rapports de 2 à 4 pour les mêmes argiles étudiées.

Les bandes pointues et intenses à 426.24 cm^{-1} , 424.31 cm^{-1} et 415.63 cm^{-1} pour (Ni/Al) des rapport 2, 3 et 4 respectivement, sont attribués aux groupes condensés de $[\text{AlO}_6]^{3-}$ ou une simple liaison Al-O [13, 14].

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

Les pics observés à 574.75 cm^{-1} , 563.18 cm^{-1} et 562.21 cm^{-1} sont attribués aux modes de translation de Al-OH [13].

Pour (Ni/Al) de R=2, le pic apparu à 619.11 peut être attribué au mode de translation de Ni-OH [13,14]. Les bandes observées à 816.80 cm^{-1} , 756.04 cm^{-1} et 718.43 cm^{-1} sont attribués aux modes de vibration de carbonate [13].

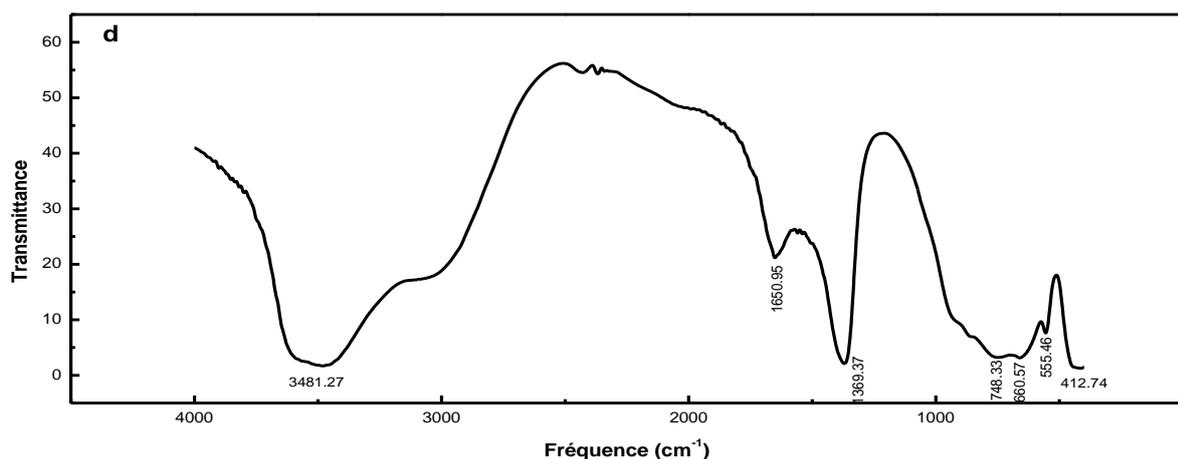


Figures IV-2-B : Spectre FTIR de : a NiAlCO₃,(R=2) b. NiAlCO₃,(R=3), c NiAlCO₃,(R=4)

Pour le solide de MgAlCO₃,(R=3) (figure IV-2B-d), La bande d'absorption à environ 3481.27 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles structuraux dans la couche de brucite [15].

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

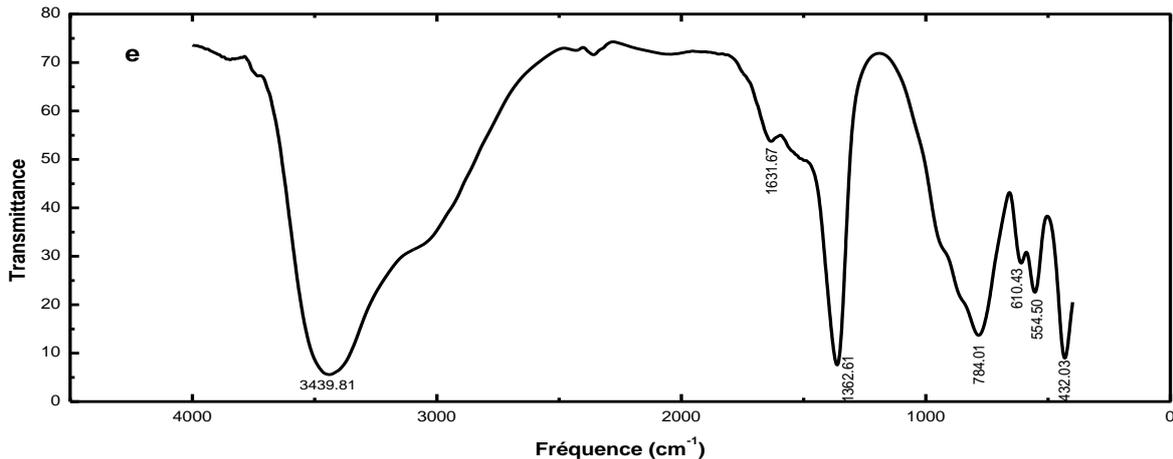
Les bandes à environ 1650.95 et 1369.37 cm^{-1} ont montré la présence de molécules d'eau intercalaires et d'anions carbonates, respectivement. La bande apparue à environ 555.46 cm^{-1} a été attribuée au mode de translation des groupes hydroxyle principalement influencé par les cations d'aluminium [16,17]. Aussi la bande apparue à 660.57 caractérise le mode de vibration des anions carbonate de l'espace intercalaire. La bande à 412.74 cm^{-1} est attribuée au vibration de $[\text{AlO}_6]^{3-}$ [18]



Figures IV-2B-d : Spectre FTIR de MgAlCO_3 , (R=3).

Le spectre IR du matériau de ZnAlCO_3 (R=3) (figure IV-2B-E) montre une bande d'absorption à des nombre d'onde à environ 3439.81 cm^{-1} qui sont affectés aux vibrations d'étirement OH de l'eau liée aux unités M^3OH [19]. Le fort mode de déformation à 1631.67 cm^{-1} peut être attribué à l'eau adsorbée physiquement. C'est-à-dire les molécules d'eau adjacentes se trouvant dans les intercouches de ZnAlCO_3 [19]. La bande à 1362.61 cm^{-1} est assignée au carbonate lié à la surface hydroxyle de ZnAlCO_3 [20]. La bande à 784.01 cm^{-1} peut être affectée à la vibration de déformation (bending) des anions carbonates libres.

La bande à 614 cm^{-1} peut être affectée à la superposition de la vibration de déformation de, Al-OH ou Zn-OH et la bande caractéristique à $[\text{AlO}_6]^{3-}$ condensée est observé à 414 cm^{-1} [18]. La bande d'absorption de IR à 432.03 cm^{-1} a été affectée aux liaisons Al-O [14]



Figures IV-2B-e : Spectre FTIR de ZnAlCO₃, (R=3).

IV-7. Surface spécifique (BET) :

Les surfaces spécifiques des argiles anioniques et cationiques étudiées S_{BET} ont été déterminées par adsorption et désorption d'azote à l'aide d'un instrument Micromeritics ASAP 2020. Les résultats de cette analyse sont illustrés sur les figures IV-3-a et IV-3-b et montrent que les isothermes d'adsorption sont de type (II), selon la classification de l'UICPA [21,22]. Les boucles d'hystérésis obtenues à partir d'une pression relative d'environ 0,4 sont de type H₂, H₃. La forme H₂ associée au type (II) des argiles cationiques et NiAlCO₃ (R = 2), caractérisée par une grande hystérésis (figure. IV-3-a et IV-3-b), est observée dans les pores ouverts, qui contiennent principalement des pores en forme de flacons d'encre et une petite quantité de pores à plaques parallèles ou de pores cylindriques [23,24].

La forme H₃ associée au type (II) des argiles anioniques indique habituellement l'existence des agrégats de particules en plaques contenant des pores en forme de fente, avec la possibilité de la formation de micropores, et une large distribution des tailles de pores (PSD) [25, 26]. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par les images MEB des échantillons des argiles anioniques. Comme expliqué par Sing et al., la boucle d'hystérésis étroite, figure IV-3-b, est le résultat d'une condensation capillaire inter-particulaire, généralement dans un agrégat non rigide [25]. Les surfaces spécifiques calculées à partir de ces isothermes (S_{BET}) pour les argiles cationiques montrent que la surface spécifique la plus importante est celles du kaolin de Hamam Dbagh et de la montmorillonite sodique de Maghnia traitée et ce par rapport aux surfaces spécifiques de la montmorillonite naturelle de Maghnia et le kaolin B de Bordj Bou-Arréridj. Les résultats relatifs à la surface spécifique de toutes les argiles anioniques et cationiques étudiées sont présentés dans le tableau IV-3-a et IV-3-b.

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

Tableau IV-3-a : Paramètres de l'équation BET et de la porosité des argiles anioniques non calcinée.

Argiles anioniques	NiAlCO ₃ (R=2)	NiAlCO ₃ (R=3)	NiAlCO ₃ (R=4)	MgAlCO ₃ (R=3)	ZnAlCO ₃ (R=3)
S_{BET} (m ² /g)	96.34	66.86	80.59	61.50	16.54
V_t (cm ³ /g)	0.1968	0.3985	0.2366	0.3558	0.0399
V_{mic} (cm ³ /g) selon T-plot	22.26*10 ⁻⁵	11.07*10 ⁻⁴	15.54*10 ⁻⁴	17.68*10 ⁻⁴	1.7*10 ⁻⁴
Taille moyenne des particules (Å)	622.751	897.268	744.417	975.471	3626.995
C	106.12	140.03	110.45	703.97	45.43
Q_m (cm ³ /g)	22.1324	15.3610	18.5151	14.1296	3.8001

L'ordre des surfaces spécifiques pour les trois types d'argiles anioniques de rapport molaire 3 devient : $S_{BET, (NiAlCO_3)} > S_{BET, (MgAlCO_3)} > S_{BET, (ZnAlCO_3)}$. pour le même type de NiAlCO₃ : $S_{BET, (NiAlCO_3 (R=2))} > S_{BET, (NiAlCO_3 (R=4))} > S_{BET, (NiAlCO_3 (R=3))}$. La différence observée au niveau des valeurs des surfaces spécifiques résulte de la taille des particules, du taux d'hydratation, de la nature de l'anion intercalé et de l'état de cristallinité [27].

Les résultats montrent aussi que les argiles cationiques ont des volumes microporeux (par rapport à la surface spécifiques (S_{BET})) plus importants que celles des argiles anioniques (**tableaux IV-3-a et IV-3-b**), dont nous pouvons dire que les argiles cationiques peuvent considérés comme combinés de micro-mésopores, à l'inverse les argiles anioniques qui peuvent être considérés comme argiles mésoporeux du fait de leurs faibles microporosités.

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

Tableau IV-3-b : Paramètres de l'équation BET et de la porosité des argiles cationiques.

Argiles cationiques	Kaolin A	Kaolin B	Mt	Mt-Na
S_{BET} (m ² /g)	88.52	7.68	32.68	75.87
V_t (cm ³ /g)	0.144028	0.011519	0.057533	0.096648
V_{mic} (cm ³ /g) selon T-plot	0.004594	0.000037	0.000263	0.01036
Taille moyenne des particules (Å)	677.753	7808.303	1835.437	790.747
C	1668.805	432.987	163.467	970.21
Q_m (cm ³ /g)	20.47	1.652	7.5094	18.34

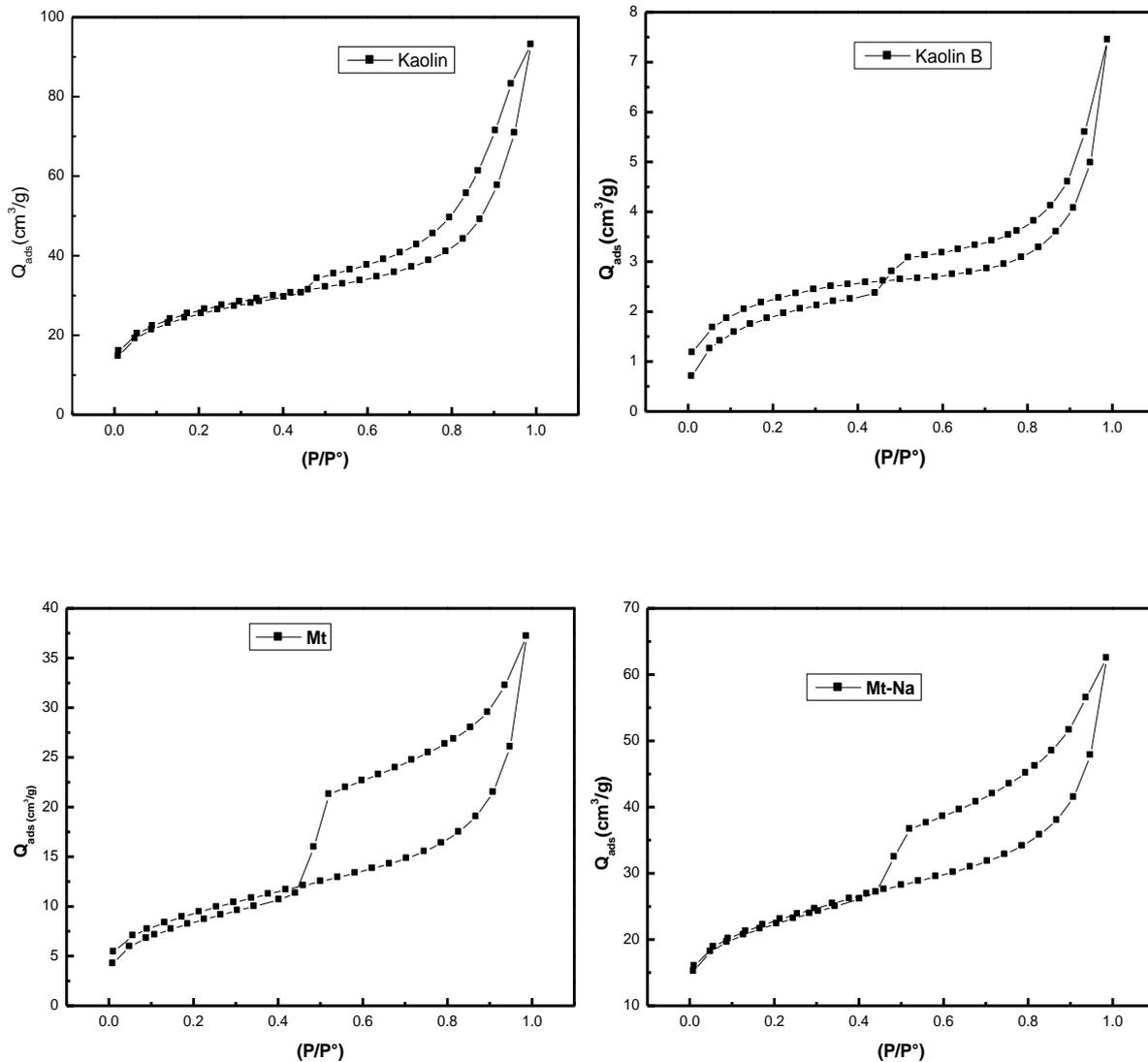
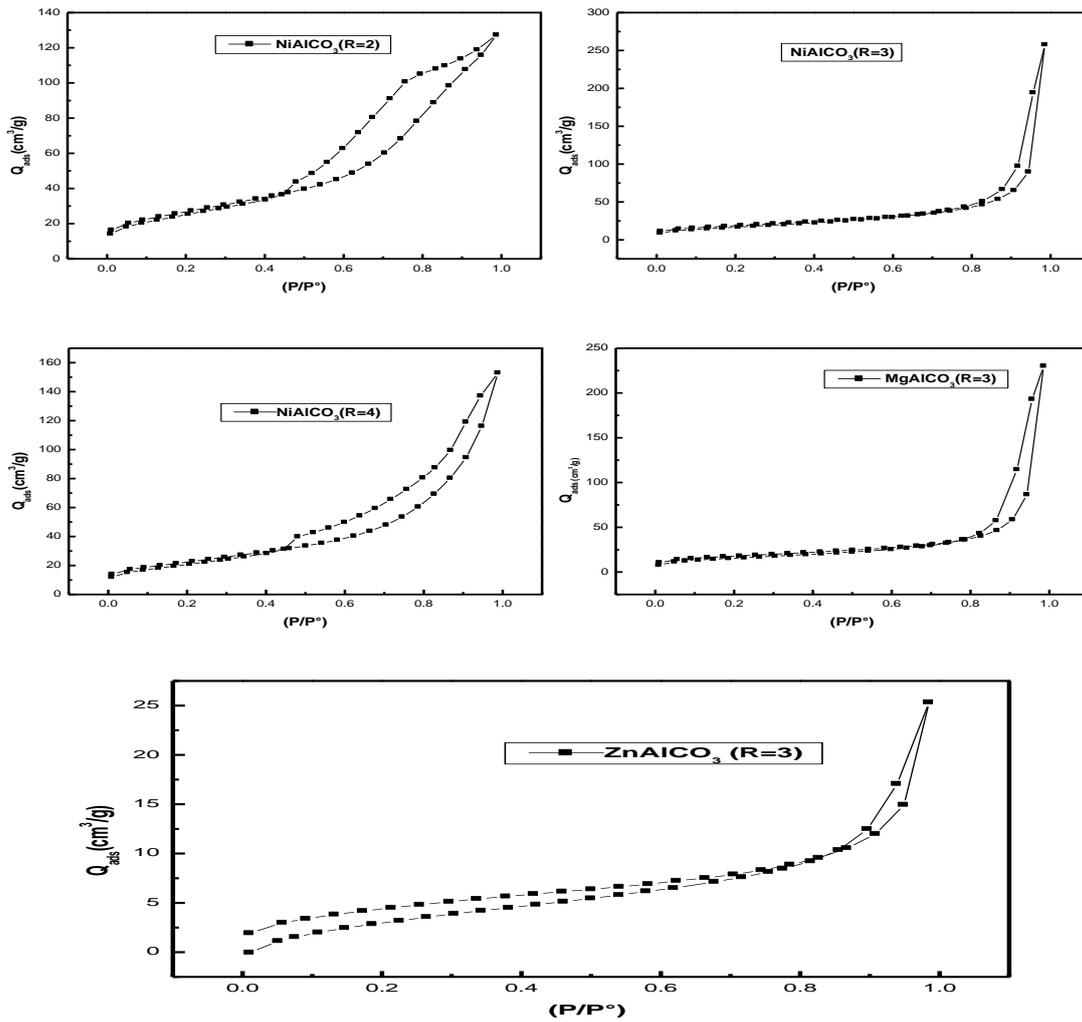


Figure IV-3- a : Isothermes d'adsorptions-désorptions de l'azote pour les argiles cationiques.



Figures IV-3-b : isothermes d'adsorption désorptions de l'azote pour les argiles anioniques. La figure (IV-3-c) présente les courbes des échantillons étudiés selon la méthode t-plot.

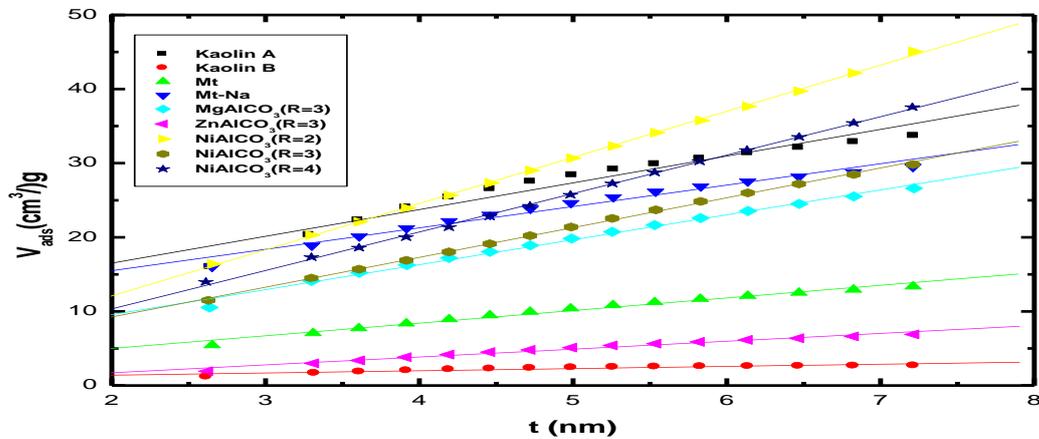


Figure (IV-4-c) : Courbes obtenues selon la méthode t-plot des argiles étudiés

IV-8. Distribution de la taille des pores

La méthode de Barret-Joyer-Hlenda(BJH) permet de connaître la répartition poreuse des échantillons. Elle est basée sur les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote liquéfié N₂ à 77 K. Diverses méthodes sont disponibles, toutes basées sur l'application de l'équation de Kelvin ($\ln(P/P^0) = V\gamma/rRT$) où : γ est la tension superficielle de l'adsorbat liquide, r est le rayon du pore, supposé cylindrique.

La plus utilisée est celle de Barret, Joyner et Halenda (BJH).

La distribution du volume des pores des argiles anioniques est monodale pour MgAlCO₃ (R=3), qui montre un maximum à environ 292,9 Å, et elle est bimodale pour NiAlCO₃(R=2) et NiAlCO₃ (R=4). Le premier type de NiAlCO₃ (R = 2) montre un premier maximum à environ 34,5 ° Å, un épaulement à environ 52,2 ° Å et un second maximum à 66,9 ° Å. Pour NiAlCO₃ (R = 4), la courbe montre un premier maximum à environ 34,6 ° Å, un épaulement à environ 92,2 ° Å et un second maximum à 177,4 ° Å.

Cependant, l'étude de la distribution volumique des pores NiAlCO₃ (R = 3) et ZnAlCO₃ (R = 3) dont les résultats sont mentionnés dans la [figure IV-4-a](#) montre l'existence d'une large distribution dans la gamme des volumes de pores inférieurs à 90 Å. Ces mésopores relativement plus petits résultent de la présence de pores au sein de nanofeuilles [28]. On remarque également que le NiAlCO₃ (R = 3) et MgAlCO₃ (R = 3) présentent des volumes de pores beaucoup plus importants, vers les diamètres des pores de l'ordre de 292 Å et ce comparativement à ZnAlCO₃ (R = 3) qui présente une distribution homogène de volumes de pores de diamètre supérieur à 90 Å. Ceci est probablement lié à leurs propres configurations géométriques différentes ([figure IV-4-a](#)).

Pour les argiles cationiques de la montmorillonite brute (Mt) et de la montmorillonite sodique (Mt-Na)([figure IV-4-b](#)), leurs distributions des volumes des pores sont monodales, avec des maximums respectifs de 38 Å et 36,6 Å. Les résultats obtenus avec le kaolin A présentent deux maximums, à 36,8 Å et 249,3 Å, et un épaulement à environ 112,9 Å. Pour le kaolin B la courbe correspondant montre une distribution de volumes monodale avec un maximum vers 33,7 Å.

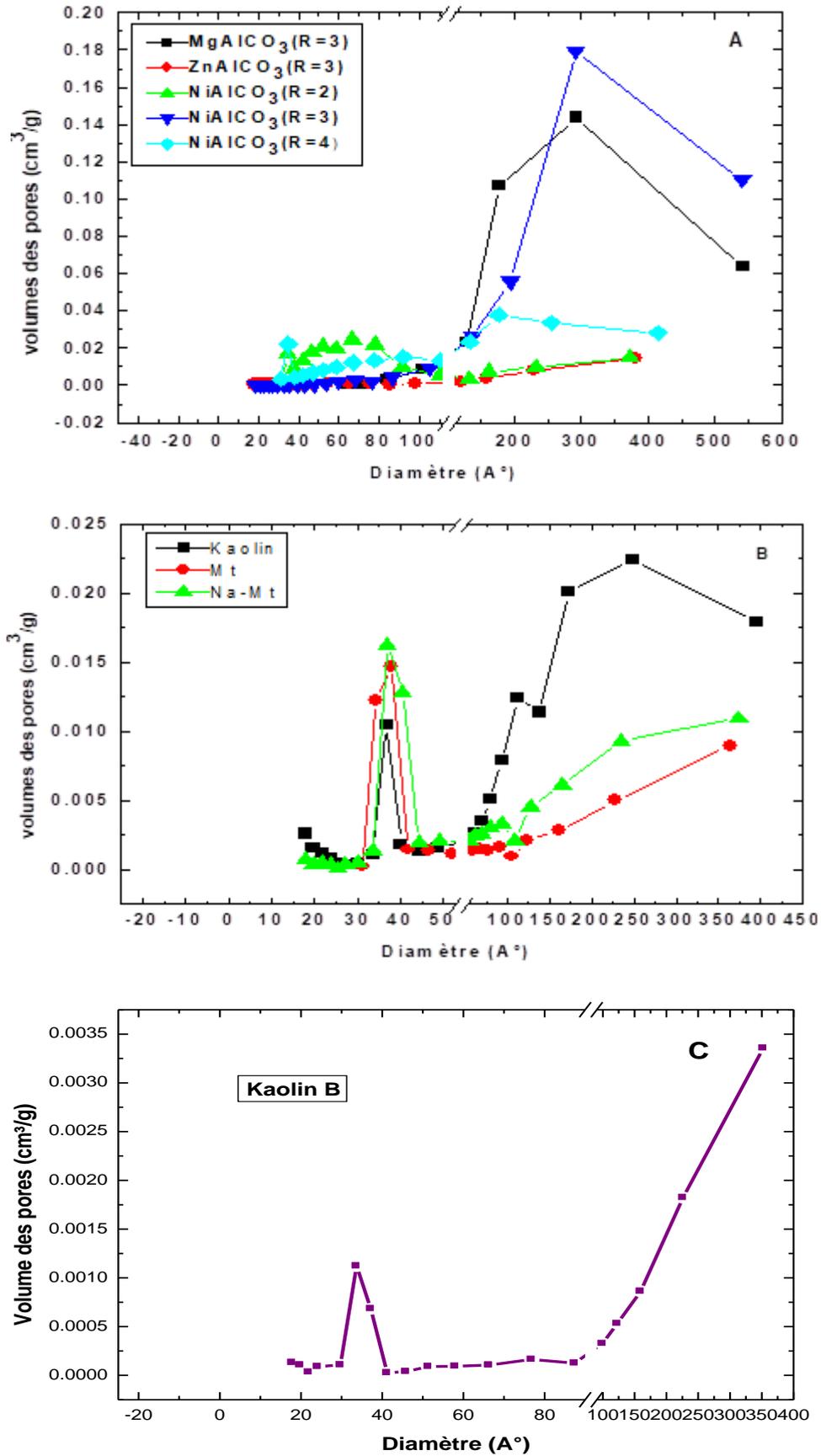


Figure IV-4 : Courbes de distribution de la taille des pores d'argiles : A anioniques. B et C cationiques.

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

IV-9. Caractérisation par Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

La morphologie des solides élaborés a été étudié à l'aide d'un microscope électronique à balayage figures (IV-5 – IV-12).

La morphologie et la taille des particules d'argiles anioniques de type $MgAlCO_3$ (R=3), $NiAlCO_3$ (R=2, 3 et 4), $ZnAlCO_3$ (R= 3) et d'argiles cationiques de type Montmorillonite (Mt), Montmorillonite sodique (Mt-Na) et du kaolin de Hamam Dbagh ont été estimées à partir de l'analyse MEB. Les deux types d'argiles, anioniques et cationiques, présentent un mélange de particules de petites et de grosses tailles sous forme de plaques, généralement de morphologie hexagonales (voir figures (IV-5 jusqu'à IV-12)) où les plaques lamellaires sont empilées parallèlement les unes aux autres.

La présence de petites plaquettes, d'un diamètre inférieur à 2 μm , ainsi que d'autres plus grosses, est expliqué par la formation d'agrégats figures (IV-5 jusqu'à V-12).

A faible agrandissement (mag 300 et mag 600) les particules sont caractérisées par une distribution hétérogène de taille, comme présenté dans les figures précédentes. Les résultats de cette analyse concernant la taille moyenne des particules sont donnés dans le tableau (IV-4).

L'argile anionique $NiAlCO_3$ (R=2) est caractérisée par une taille moyenne relativement inférieure par rapport aux autres $NiAlCO_3$ ayant des rapports 3 et 4 (tableau (IV-4)). Ceci est probablement due à l'aptitude de formation d'agrégats des ces deux dernières (voir figures (IV-6, IV-7 et IV-9)). On constate également que la montmorillonite sodique (Mt-Na) (figure (IV-11), tableau (IV-4)) présente des particules de taille inférieures par rapport à la montmorillonite naturelle (Mt) (figure (IV-10), tableau (IV-4)). Pour le kaolin, la taille moyenne est de l'ordre de 5.25 μm , qui est inférieure à celles de Mt et de Mt-Na (tableau (IV-4)). Les gros agrégats sont superposés par de fines particules de différentes tailles.

A différents agrandissements (mag 6000, 8000, 10000 et 20000), les images montrent des surfaces poreuses, comme une éponge. Les pores de grands diamètres sont occupés par les fines particules qui sont liées à la surface interne des pores par des forces d'attraction physiques.

Selon les clichés MEB, toutes les argiles anioniques sont mieux cristallisées que les argiles cationiques (figures de IV-5 jusqu'à IV-9), ce qui est confirmé par les diffractogrammes des rayons X. Nous remarquons également que les argiles $MgAlCO_3$ (R=3)

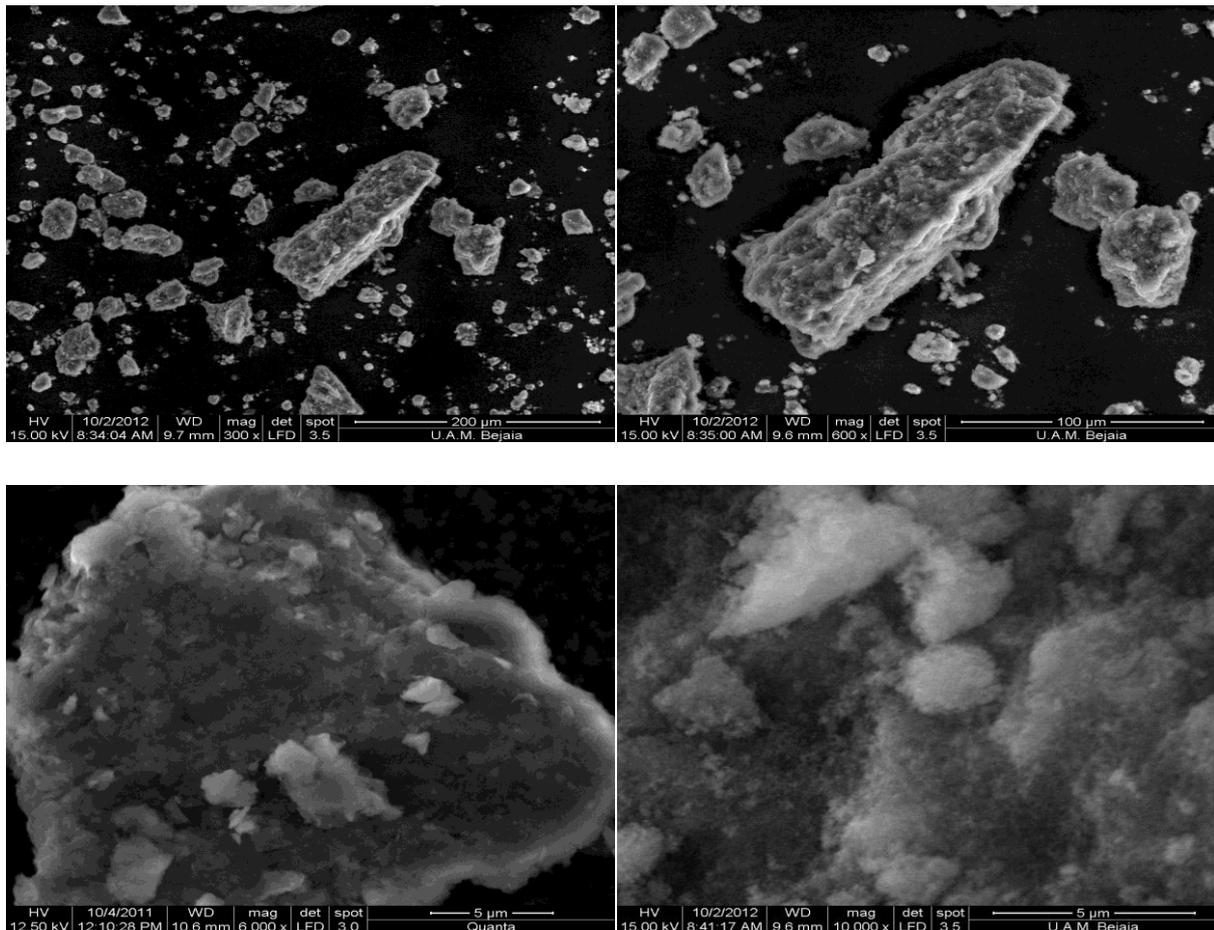
Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

et $\text{NiAlCO}_3(\text{R}=3)$ sont bien cristallisées que celles ayant des rapports de 2 et de 4. Notons aussi que les observations au MEB sont en bon accord avec les résultats de la DRX.

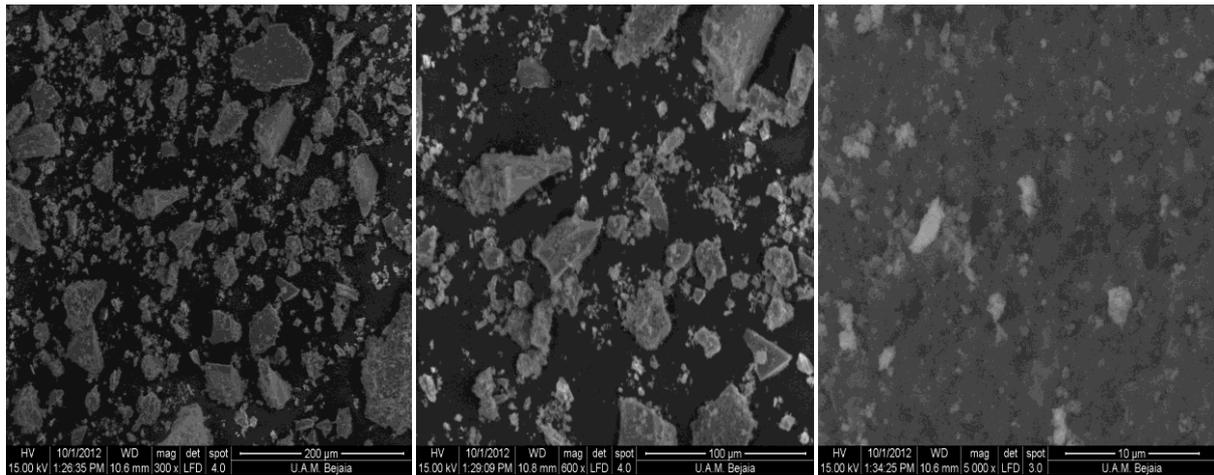
Les particules en forme de bâtonnets ont été également détectées par les clichés MEB de l'argile kaolin figure (IV-12).

Tableau IV-4 : Résultats de tailles moyennes des particules obtenues par analyse d'image (logiciel imagJ).

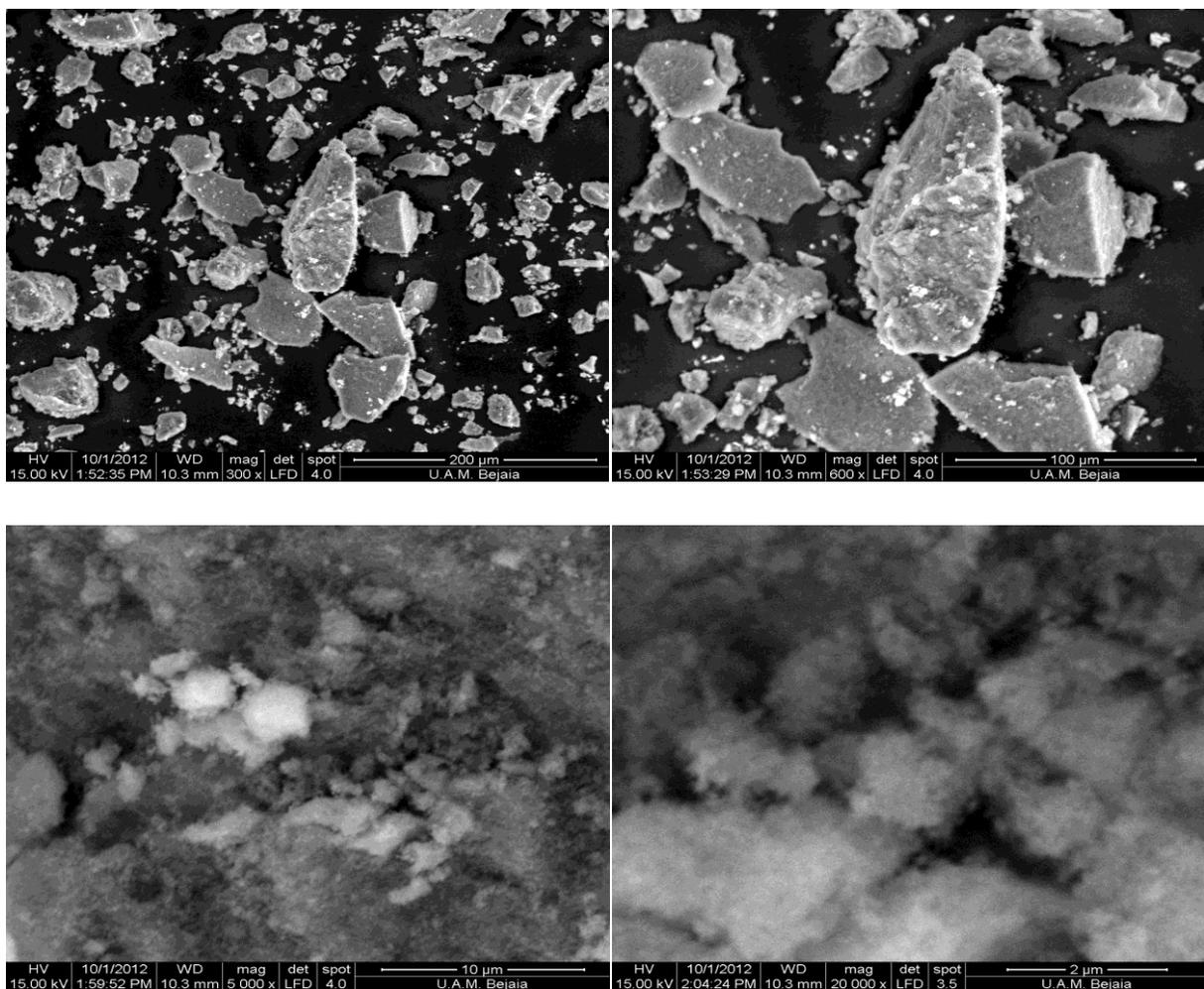
Type d'argile	$\text{MgAlCO}_3(\text{R}=3)$		$\text{ZnAlCO}_3(\text{R}=3)$
Taille moyenne (μm)	14.142		6.108
Type d'argile	$\text{NiAlCO}_3(\text{R}=2)$	$\text{NiAlCO}_3(\text{R}=3)$	$\text{NiAlCO}_3(\text{R}=4)$
Taille moyenne (μm)	6.920	17.347	14.091
Type d'argile	Kaolin (A)	Mt	Mt-Na
Taille moyenne (μm)	5.25	29.617	9.63



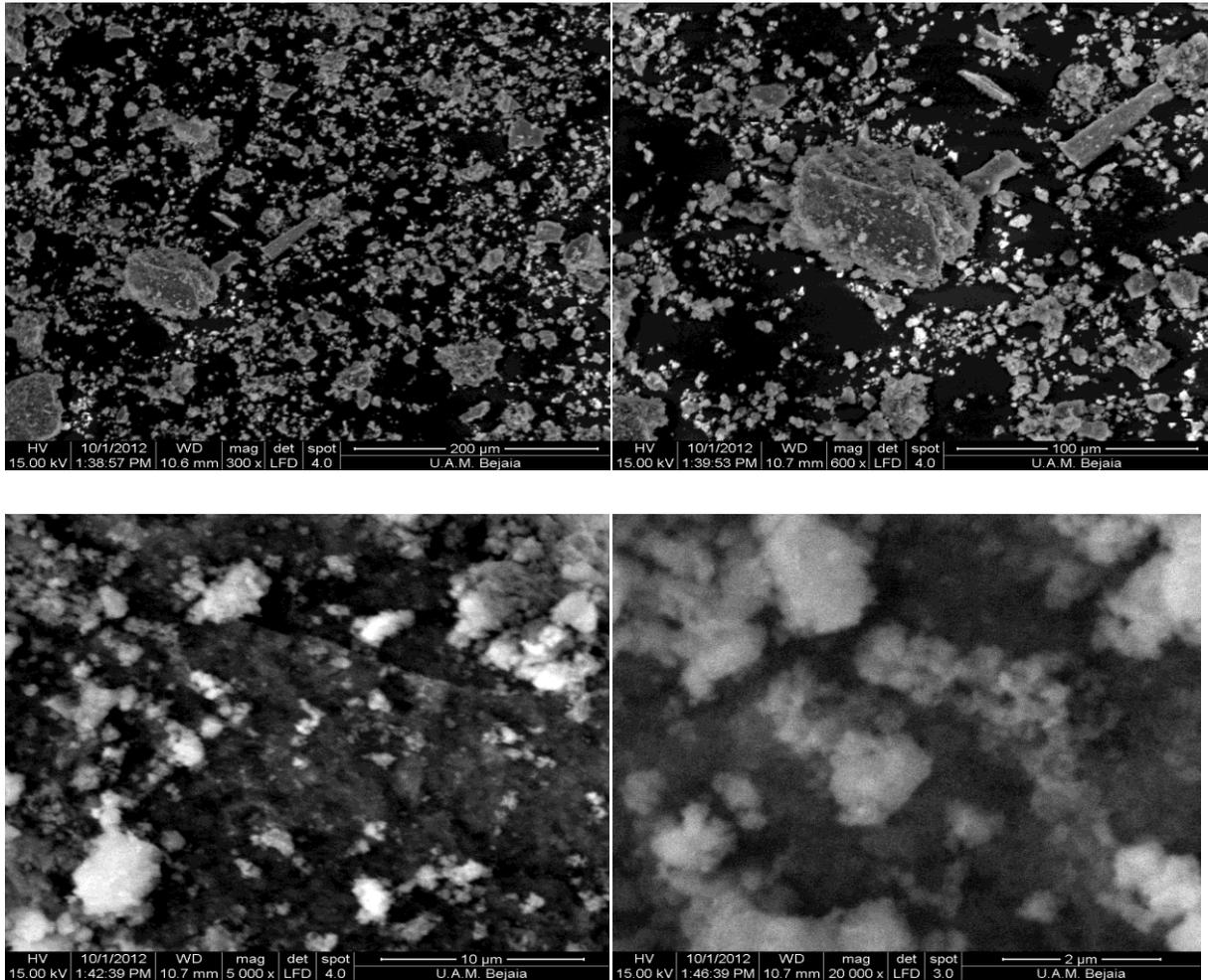
Figures IV-5 : Images correspond de l'argile $\text{MgAlCO}_3(\text{R}=3)$ à différents agrandissements



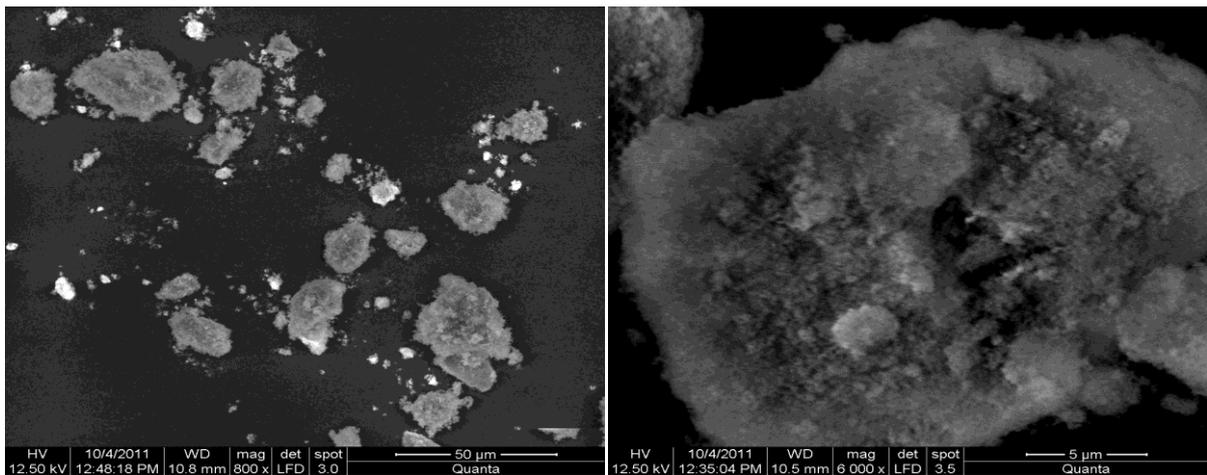
Figures IV-6 : Images correspond l'argile de NiAlCO₃(R=2)à différents agrandissements.



Figures IV-7 : Images correspond l'argile de NiAlCO₃(R=3)à différents agrandissements.

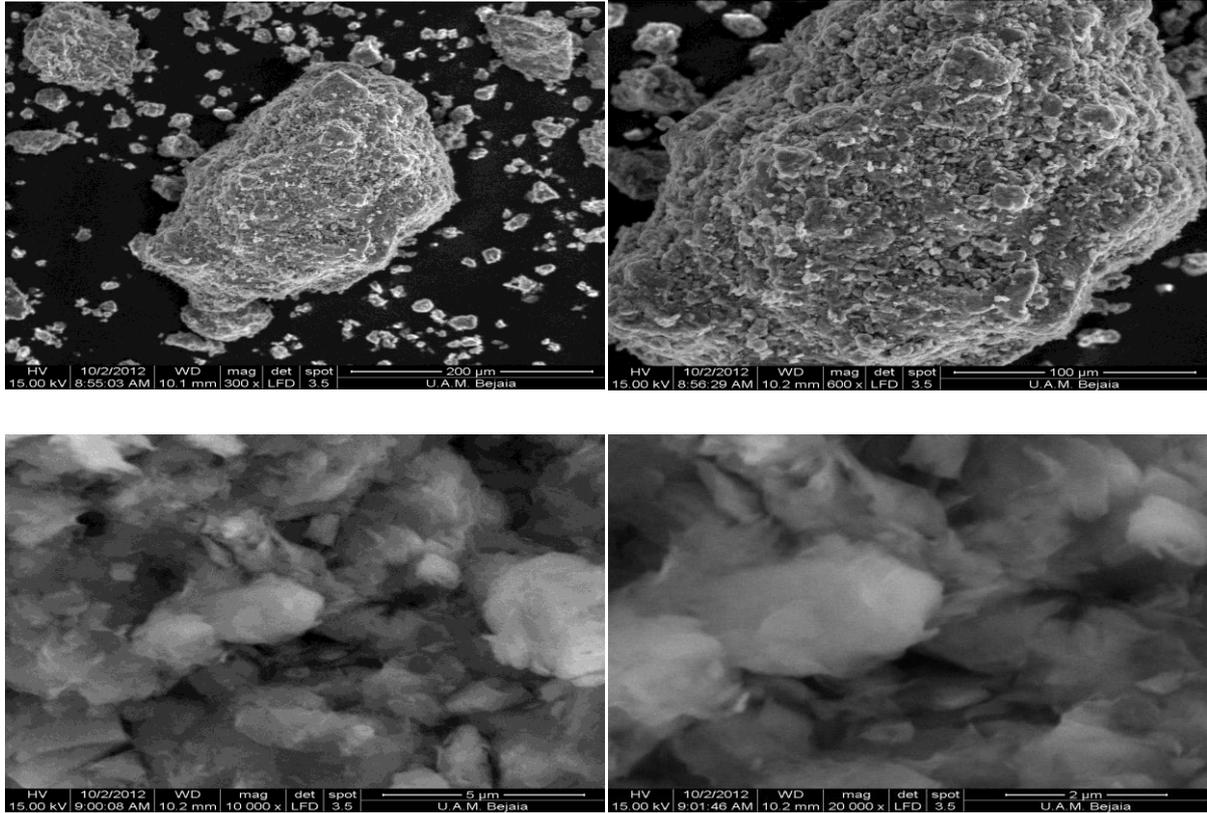


Figures IV-8: Images correspond l'argile de NiAlCO₃(R=4) à différents agrandissements.

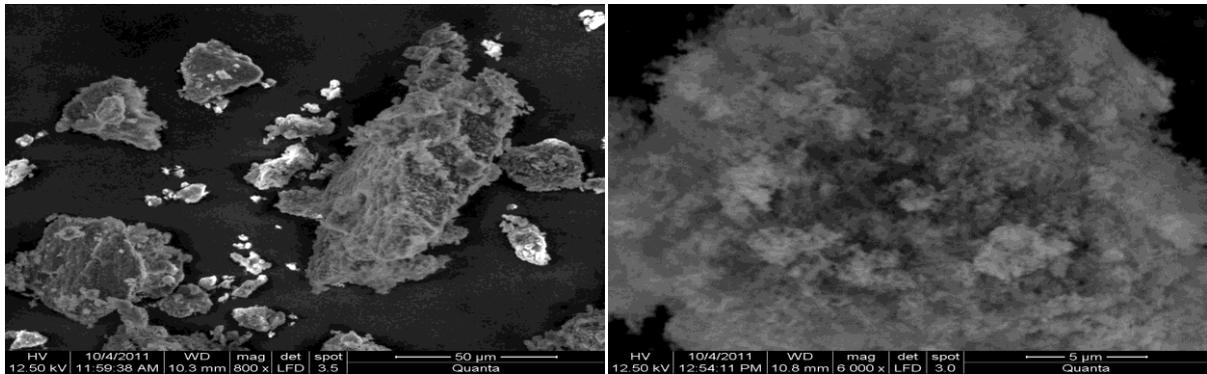


Figures IV-9 : Images correspond l'argile de ZnAlCO₃(R=3) à différents agrandissements.

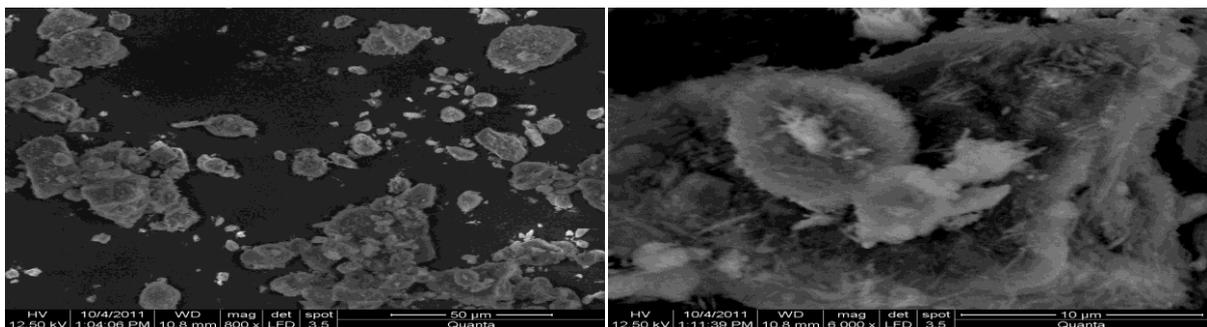
Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations



Figures IV-10 : Images correspond de l'argile de Montmorillonite à différents agrandissements



Figures IV-11 : Images correspond l'argile de Mt-Na à différents agrandissements.



Figures IV-12 : Images correspond l'argile de Kaolin à différents agrandissements.

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

IV-10. Granulométrie des argiles :

L'analyse combinée de la taille par diffraction laser et l'analyse d'images obtenues par microscopie électronique à balayage permet d'obtenir une caractérisation morphologique complète du matériau. La granulométrie de la poudre des matériaux a été déterminée avec un granulométrie laser CILAS 1090 Liquid.

Les diamètres des particules que peut détecter le système dont nous disposons, sont compris entre 500 μm et 0.04 μm . La distribution granulométrique obtenue en milieu aqueux est présentée en histogramme sur les figures (de IV-13 jusqu'à IV-20), dont, nous pouvons conclure que les matériaux d'argiles anioniques et cationique sont une distribution bimodale comme par exemple MgAlCO_3 (R=3), figure (IV-13) et multimodale ou hétérogène de plusieurs populations avec différentes tailles moyennes.

Les diamètres caractéristiques d_{10} , d_{50} et d_{90} , calculés à partir de la courbe de fréquences cumulées, sont indiqués sur le tableau (IV-5). Sachant que d_{10} , d_{50} , et d_{90} correspondent à la dimension des particules telles que 10 %, 50 % et 90 % de la distribution aient une taille inférieure respectivement.

Généralement, selon les indices d_{10} , d_{50} , et d_{90} des argiles cationiques ont des tailles inférieures par rapport à celles des argiles anioniques.

Pour les argiles anioniques, les particules de ZnAlCO_3 (R=3) sont de tailles supérieures à celles des autres argiles, alors que dans le cas des argiles cationiques, la montmorillonite sodique Mt-Na présente une taille inférieure que celles de la montmorillonite brute, Kaolin A et Kaolin B.

Pour l'argile de NiAlCO_3 , les diamètres caractéristiques d_{50} et d_{90} pour les rapports R=3 et R=4 sont très proches et inférieurs à ceux obtenus avec le rapport 2.

Selon toutes les figures, de IV-13 jusqu'à IV-21, la prédominance des particules de tailles supérieures à 2 μm soit pour les argiles cationiques ou pour les argiles anioniques synthétisées, peut être expliqué par la présence d'agrégats d'argiles de différentes tailles supérieures. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par la technique de MEB, dont nous avons trouvé des hétérogénéités de la distribution et tailles des particules.

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

Tableau IV-5 : Valeurs des diamètres des particules pour les argiles anioniques et cationiques.

Argiles anioniques			
	d₁₀[μm]	d₅₀[μm]	d₉₀[μm]
MgAlCO₃ (R=3)	4.49	22.91	92.10
ZnAlCO₃ (R=3)	29.11	158.13	406.96
NiAlCO₃ (R=2)	2.91	33.14	146.98
NiAlCO₃ (R=3)	3.18	18.24	83.13
NiAlCO₃ (R=4)	1.91	14.54	80.93
Argiles cationiques			
Kaolin (A)	2.51	17.10	96.38
Kaolin (B)	3.30	32.08	61.15
Mt	2.96	15.45	56.73
Mt-Na	1.09	4.44	14.45

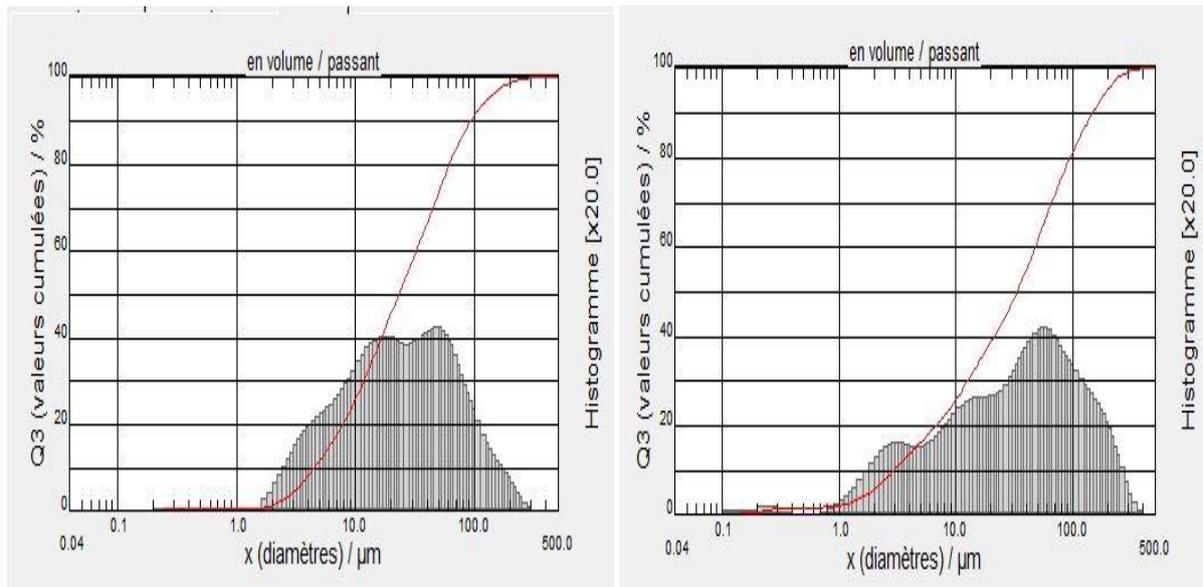


Figure IV-13: Courbes granulométrique et histogramme de répartition par classe granulométrique pour MgAlCO₃ (R=3) **Figure IV-14** : Courbes granulométrique et histogramme de répartition par classe granulométrique pour NiAlCO₃ (R=2)

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

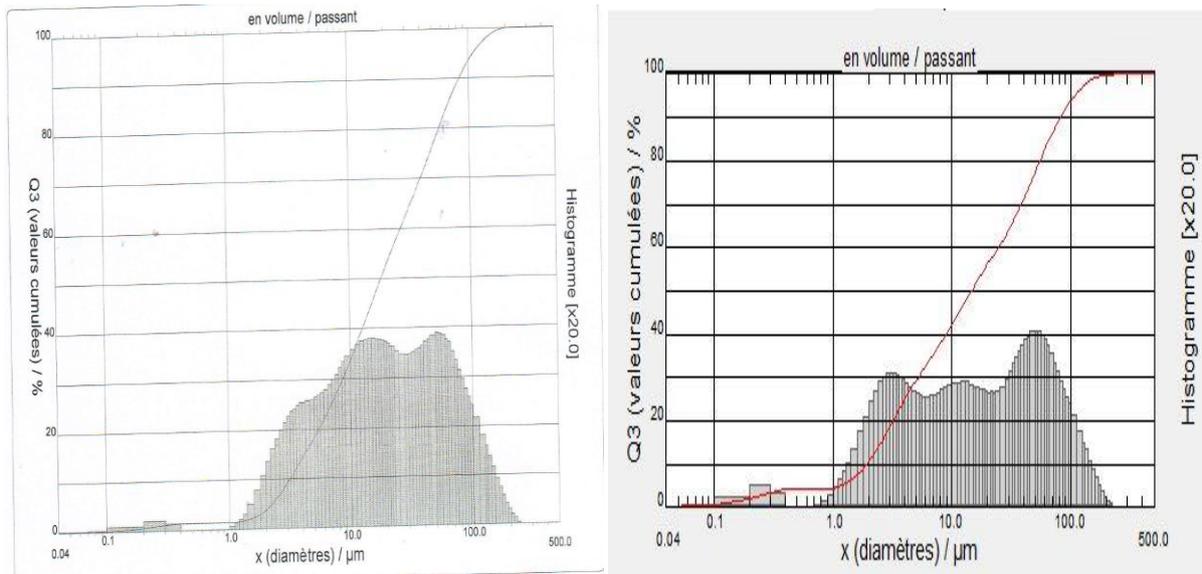


Figure IV-13: Courbes granulométrique et histogramme de répartition par classe granulométrique pour NiAlCO₃ (R=3) **Figure IV-14 :** Courbes granulométrique et histogramme de répartition par classe granulométrique pour NiAlCO₃ (R=4)

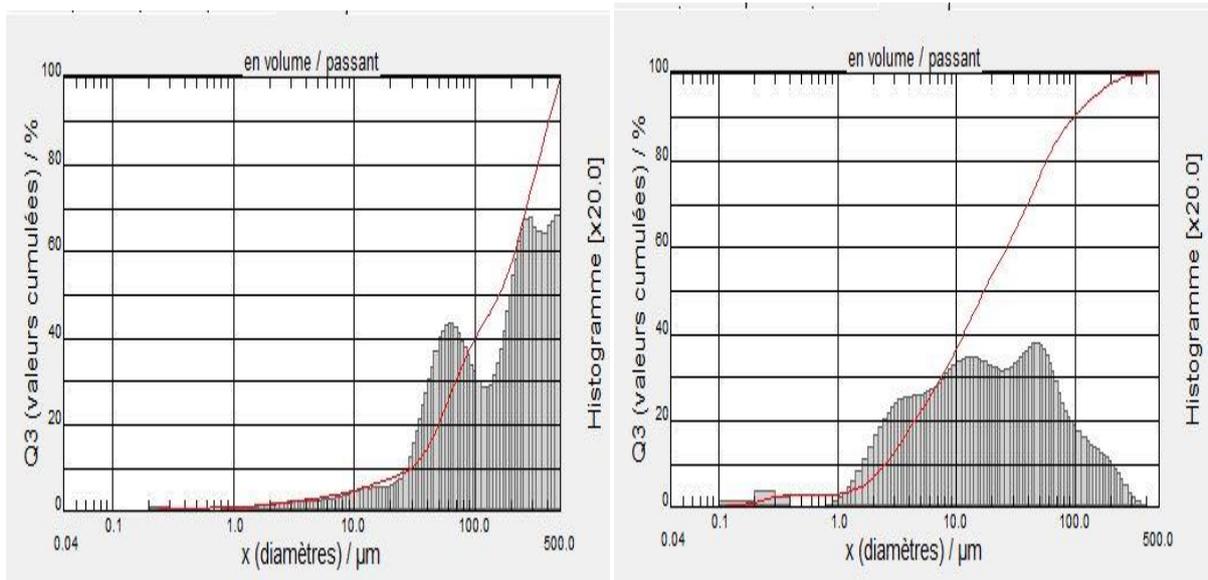


Figure IV-13: Courbes granulométrique et histogramme de répartition par classe granulométrique pour ZnAlCO₃ (R=3)

Figure IV-14 : Courbes granulométrique et histogramme de répartition par classe granulométrique pour Kaolin (A)

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

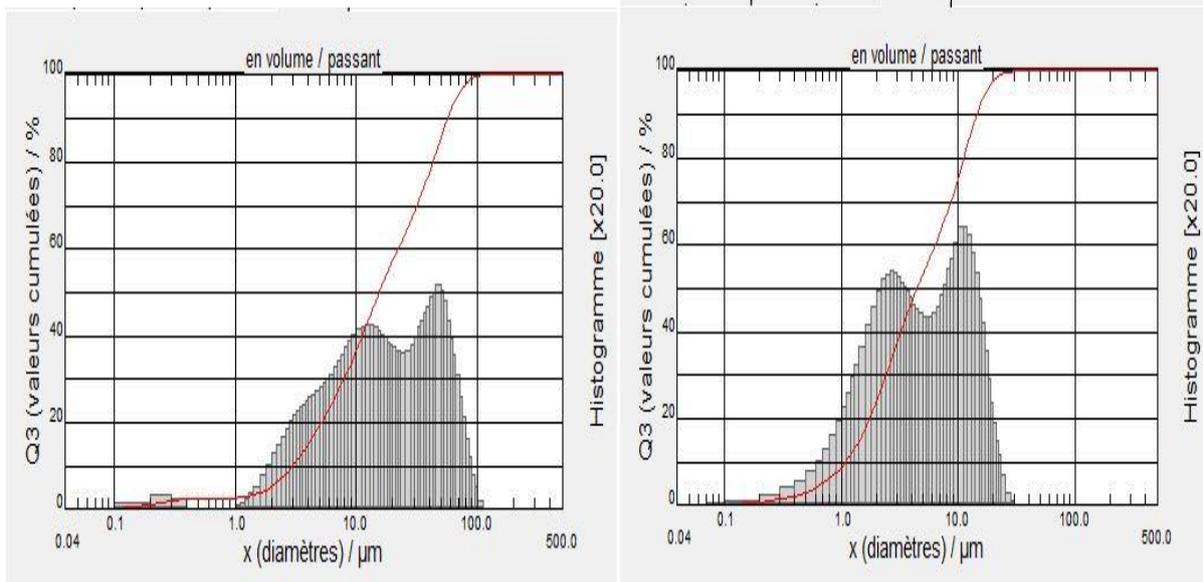


Figure IV-13: Courbes granulométrique et histogramme de répartition par classe granulométrique pour Mt. de
Figure IV-14 : Courbes granulométrique et histogramme de répartition par classe granulométrique pour Mt-Na .

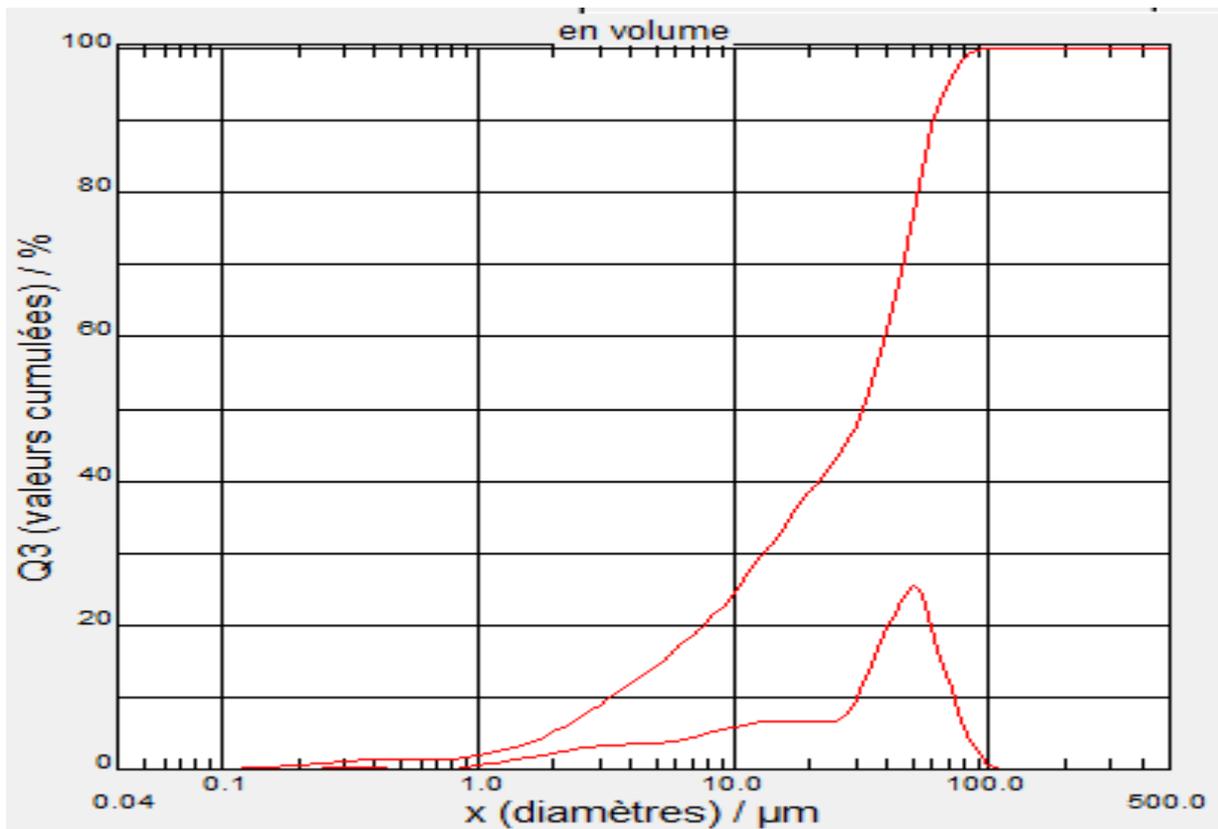


Figure IV-21 : Courbes granulométrique de répartition par classe granulométrique pour Kaolin (B).

IV-11. Mesure de pH des argiles anioniques et cationiques :

La mesure de pH a une grande importance du fait de leur influence sur les propriétés de surfaces, et leur relation avec la valeur du potentiel zêta, que nous avons mesuré par la

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

suite. Pour cela nous avons mesuré le pH naturel des argiles étudiés afin de connaître la relation entre pH et le potentiel zêta de chaque argile.

La détermination du pH des échantillons étudiés a été effectuée en pesant 0.5 g de l'argile désirée, bouilli dans un bécher contenant 50 cm³ d'eau distillée pendant 5 minutes, puis la solution a été diluée à 100 cm³ avec de l'eau distillée et refroidie à la température ambiante. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (modèle HANNA) et les résultats sont mentionnés dans le tableau (IV-6).

Tableau IV-6 : pH des argiles anioniques et cationiques.

Composé	NiAlCO ₃ (R=2).	NiAlCO ₃ (R=3)	NiAlCO ₃ (R=4)	MgAlCO ₃ (R=3)	ZnAlCO ₃ (R=2)	Mt	Mt- Na	Kaolin Guelma (A)	Kaolin (B)
pH	8.60	7.10	7.88	8.60	8.12	8.24	8.17	7.51	8.02

IV-12. Potentiels zêtas

Le potentiel zêta représente le potentiel électrique dans le plan de cisaillement entre une particule et le liquide environnant lorsque la particule chargée se déplace dans un champ électrique [29].

Plus le potentiel zêta est élevé, plus les répulsions ioniques entre particules sont dominantes devant les forces d'attraction. Généralement, il est considéré qu'une dispersion est stable si le potentiel zêta des particules est supérieur à 30 mV, en valeur absolue [30].

IV-13. Potentiels zêtas des argiles étudiés

Le potentiel zêta (ξ) des particules permet une estimation de leur charge de surface et par conséquent une caractérisation des interactions entre la molécule adsorbée et le matériau.

Selon les valeurs de potentiels zêtas trouvés (figure (IV-21)) toutes les argiles cationiques ont des valeurs négatives, à l'inverse des argiles anioniques. Ceci permet de conclure que les argiles cationiques portent une charge de surface électrostatique négative, tandis que les argiles anioniques étudiées portent une charge positive, à l'exception de ZnAlCO₃ (R=3) (figure (IV-21)). Nous remarquons, entre autre, que les potentiels zêtas des argiles à base de nickel avec différents rapports (NiAlCO₃) sont inversement proportionnels aux pH naturels de ces argiles (figure (IV-21)).

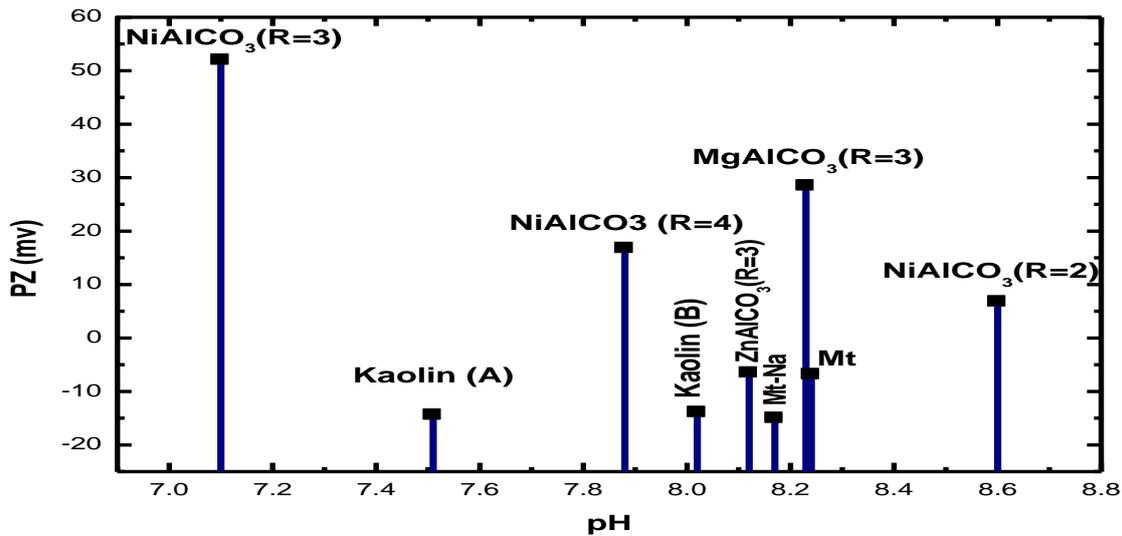


Figure IV-21 : Relation entre potentiel zêta et pH pour différents types d'argiles anioniques et cationiques

Les particules de ZnAlCO₃ (R=3), NiAlCO₃ (R=2) et montmorillonite (Mt) ayant un potentiel zêta entre -10 et +10 mV sont considérées comme approximativement neutres et instables, alors que les particules avec des potentiels zêtas supérieurs à +30 mV comme NiAlCO₃ (R=3) sont considérées comme fortement anioniques et de bonne stabilité. Les autres types étudiés, MgAlCO₃ (R=3), NiAlCO₃ (R=4), Kaolin (A) et Kaolin (B) et Mt-Na, sont caractérisés par une importante instabilité, selon leurs valeurs de potentiel zêta, où MgAlCO₃ (R=3), NiAlCO₃ (R=4) ont des potentiels zêtas de 28.5 mV et 16.8 mV respectivement, présentant un seuil de dispersion délicat. Pour les argiles cationiques, Mt-Na et kaolin (A et B), ayant les potentiels zêtas de -15.0, -14.4 mV et 13.59 mV, respectivement sont caractérisées par un seuil d'agglomération [30]. Le tableau (IV-7) indique la stabilité des argiles étudiées.

Les argiles cationiques, à l'inverse de celles anioniques, possèdent une charge superficielle globale négative. L'excès de charges négatives ou positives est lié aux substitutions isomorphiques dans les couches des argiles et aux groupements hydroxyles des faces latérales.

Chapitre IV : Interprétation des résultats de caractérisations

Tableau IV-7 : stabilité des suspensions d'argiles avec relation de potentiel zêta.

	caractéristique de stabilité
Mt NiAlCO₃ (R=2) ZnAlCO₃ (R=3)	Instabilité (forte agglomération et précipitations)
Kaolin(A) Kaolin(B) Mt-Na NiAlCO₃ (R=4) MgAlCO₃ (R=3)	instabilité <u>naissante</u>
NiAlCO₃ (R=3)	bonne stabilité

Chhapitre V
Résultats de l'analyse fractale

V-1. Introduction

L'importance de l'hétérogénéité de surface sur la réactivité des matériaux a conduit certains chercheurs à étudier le rôle de cette propriété sur plusieurs types d'argiles cationiques comme les travaux cités par les références de **31 à 33**. Par contre, on note la rareté des travaux concernant les argiles anioniques.

La dimension fractale D_s est introduite comme propriété intensive caractérisant la géométrie de la surface et est utilisée comme indice d'hétérogénéité de surface ou de l'irrégularité structurelle du solide [34,35]. Cette grandeur peut varier de 2 à 3. La valeur supérieure à 3 correspond à une surface totalement irrégulière ou rugueuse, tandis que la valeur inférieure à 2 correspond à une surface parfaitement lisse [35].

L'adsorption à partir de la phase gazeuse semble être la plus utile pour obtenir les caractéristiques de surface des adsorbants poreux. Les isothermes d'adsorption de l'azote ont été utilisées pour calculer la dimension fractale de surface, D_s [36-40], en utilisant l'équation de Frenkele Halseye Hill (FHH), introduite pour la première fois par Pfeifer et Cole., 1990 [41]. Cette équation est la plus répandue et elle est exprimée comme suit :

$$\ln(V) = (-1/m) \ln(\ln(P_0/P)) + C \dots\dots\dots V-1$$

V est le volume de N_2 adsorbée par unité de masse (cm^3/g) à pression relative $x=P/P^\circ$.

$(-1/m)$ est la pente de la droite de $\ln(V)$ vs $\ln(\ln(P_0/P))$ et elle a relié avec la dimension fractale par la relation suivante :

$$D_s = 3-(1/m) \dots\dots\dots V-2$$

Les données d'isothermes d'adsorption d'azote (N_2), employés pour la caractérisation texturale de nos échantillons, sont utilisées pour déterminer le terme de la dimension fractale de chaque type d'argile étudié.

V-2. Hétérogénéité de surface :

Les courbes FHH de nos échantillons, étudiés dans les domaines de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,22 et entre 0,37 et 0,82, sont illustrés dans les Figures.V-1-a et V-1-b et à les figures V-2a et V-2b, respectivement. Notons que la quantité adsorbée est exprimée en terme de volume adsorbé par unité de masse (V) et $\ln(A)$ est égal à $\ln(-\ln(P/P^\circ))$. On constate dans tous les cas un excellent ajustement linéaire pour ces équations du modèle dans

la plage de ces pressions relatives, avec des valeurs pour les coefficients R^2 égaux à 0,99, indiquant que les espaces poreux des argiles étudiées ont des caractéristiques fractales.

Les résultats de calcul de la dimension fractale (D_s), du paramètre ($1/m$), du volume microporeux (cm^3/g) et des coefficients R^2 sont présentés dans les Tableaux V-1-a et V-1-b.

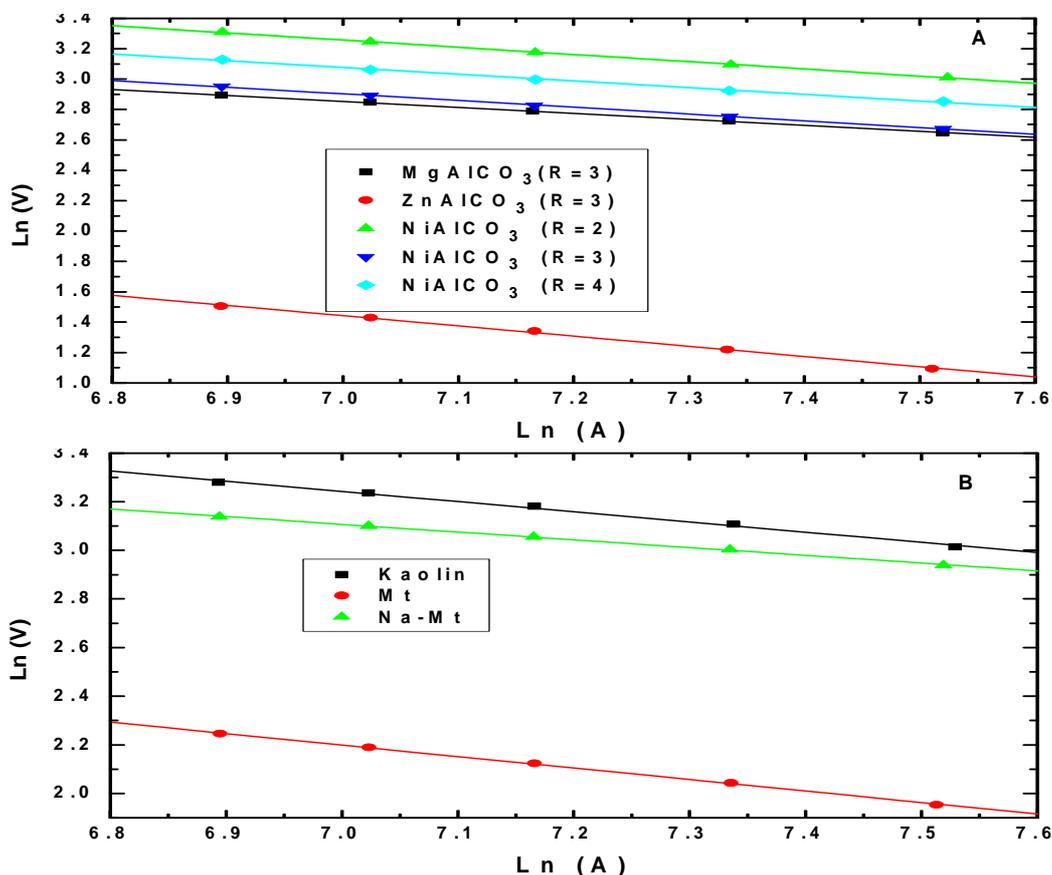


Figure V-1 : A). Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale d'argiles anioniques par adsorption d'azote avec $P/P^0 \in [0.05, 0.22]$. **B)** Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale d'argiles cationiques par adsorption d'azote avec $P/P^0 \in [0.05, 0.22]$.

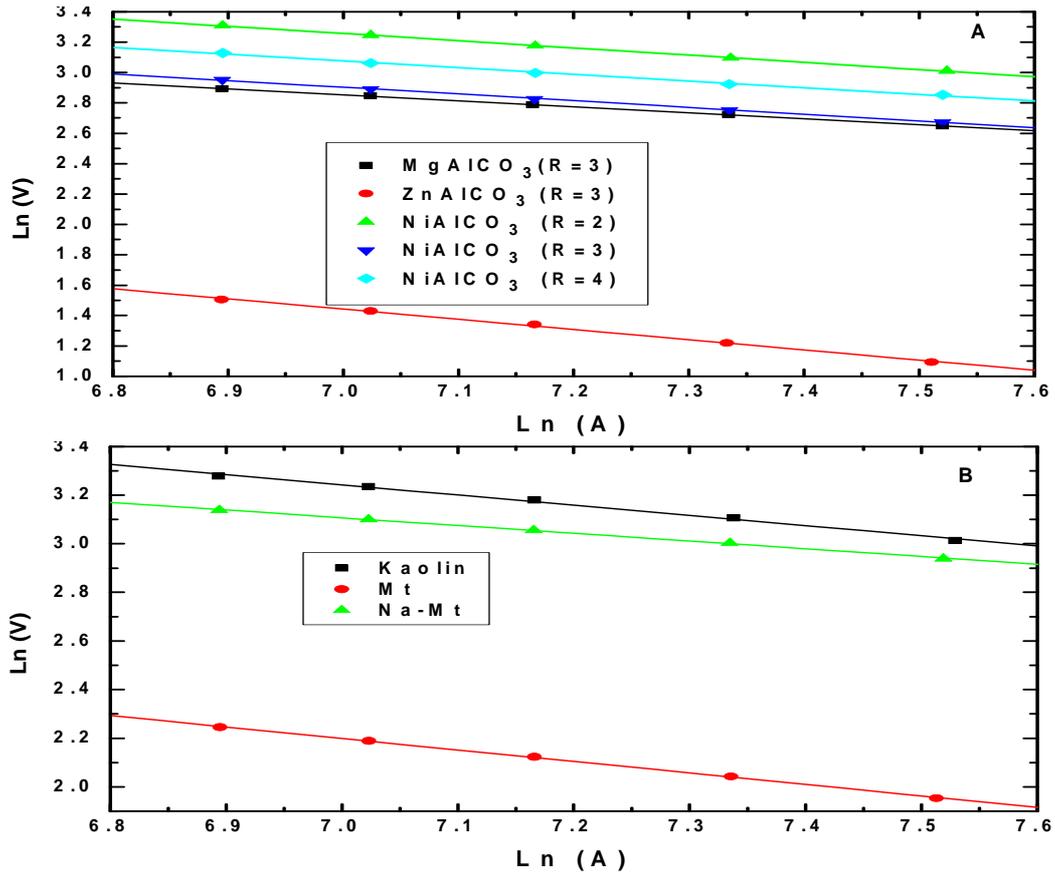


Figure V-2 : A. Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale d'argiles cationiques par adsorption d'azote avec $P/P^0 \in [0.37, 0.82]$. (B) Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale d'argiles cationiques par adsorption d'azote avec $P/P^0 \in [0.37, 0.82]$.

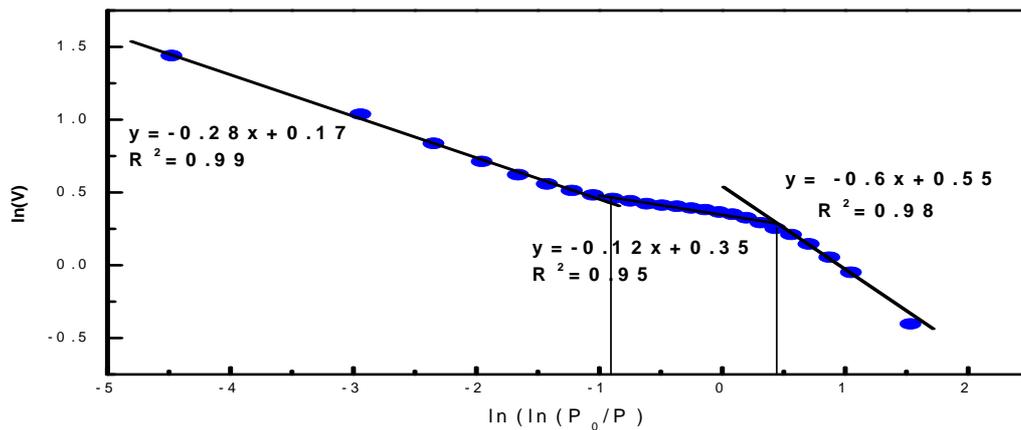


Figure V-2- C. Relation linéaire (équation de FHH) pour déterminer la dimension fractale du kaolin B par adsorption d'azote avec $P/P^0 \in [0.01-0.21]$ $P/P^0 \in [0.25-0.62]$ $P/P^0 \in [0.66-0.98]$.

Pour les argiles cationiques, l'ordre de la dimension fractale selon l'équation FHH avec une pression relative basse, [tableau V-1-a](#) et [V-1-b](#), est le suivant : $D_{S, Na-Mt} > D_{S, Kaolin}$ (A) $> D_{S, Mt} > D_{S, Kaolin}$ (B), ce qui peut être dû à la purification de la montmorillonite naturelle

Chapitre V : Résultats de l'analyse fractale

accompagnée du départ des cations divalents tels que K^+ , Mg^{2+} remplacé par Na^+ de rayon atomique plus petit sur la propriété de surface de Na-Mt caractérisée par D_s élevé.

Pour le même type d'argile anionique de $NiAlCO_3$, on n'observe pas de fortes différences de D_s pour $NiAlCO_3$ (R=2), $NiAlCO_3$ (R=3), and $NiAlCO_3$ (R=4), où nous avons $D_{S, NiAlCO_3(R=4)} \approx D_{S, NiAlCO_3(R=3)} \approx D_{S, NiAlCO_3(R=2)}$.

Pour différents types d'argiles anioniques ayant le même rapport molaire, nous avons, $D_{S, MgAlCO_3(R=3)} \approx D_{S, NiAlCO_3(R=3)} > D_{S, ZnAlCO_3(R=3)}$. Cet ordre de D_s montre qu'il n'y a aucune influence de la nature des cations sur la dimension fractale D_s , qui sont introduits dans la structure des matériaux, à l'exception de $ZnAlCO_3$ (R=3), qui peuvent être interprétés par un autre facteur que nous discuterons par la suite. Mais on peut voir l'effet remarquable du volume microporeux sur la valeur de la dimension fractale, les résultats des calculs montrent que plus le volume microporeux est grand, plus la dimension fractale est élevée quel que soit le type d'argile étudiée (tableau V-1-a).

Tableau V-1-A : Paramètres de l'équation FHH et de la porosité des argiles cationiques.

Argiles anioniques	$NiAlCO_3$ (R=2)	$NiAlCO_3$ (R=3)	$NiAlCO_3$ (R=4)	$MgAlCO_3$ (R=3)	$ZnAlCO_3$ (R=3)
V_{mic} (cm ³ /g) selon T-plot	$22.26 \cdot 10^{-5}$	$11.07 \cdot 10^{-4}$	$15.54 \cdot 10^{-4}$	$17.68 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
D_s for $p/p^\circ \in [0.05-0.22]$ selon FHH	2.53	2.54	2.55	2.55	2.30
1/m	0.47	0.46	0.45	0.45	0.70
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
D_s pour $p/p^\circ \in [0.37-0.82]$ selon FHH	2.40	2.60	2.46	2.64	2.68
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

À une pression relative plus élevée ($p/p^\circ \in [0.37, 0.82]$), pour les argiles cationiques de kaolin (A), Mt et Mt-Na qui présentent des volumes microporeux importants, l'ordre de D_s calculé est le même que celui trouvé dans le domaine de basses pressions relatives, à savoir : $D_{S, Mt-Na} > D_{S, Kaolin} > D_{S, Mt}$. A l'inverse dans le domaine de pression relative basse, le Kaolin (B) présente une dimension fractale plus grande que celles des trois argiles cationiques précédentes (tableau V-1-b), sachant que ce dernier argile présent une faible microporosité

que les autres argiles. D'autre part, puisque les argiles anioniques ont une faible microporosité, l'irrégularité de la surface est modifiée et l'ordre des dimensions fractales pour NiAlCO_3 devient comme suit :

$$D_{S, \text{NiAlCO}_3(R=3)} > D_{S, \text{NiAlCO}_3(R=4)} > D_{S, \text{NiAlCO}_3(R=2)}.$$

Pour des argiles de différents types, ayant le même rapport molaire, nous avons : $D_{S, \text{ZnAlCO}_3(R=3)} > D_{S, \text{MgAlCO}_3(R=3)} > D_{S, \text{NiAlCO}_3(R=3)}$. On peut conclure dans ce cas que l'effet de la microporosité sur la dimension fractale est négligeable. Par ailleurs, sur la base des valeurs des dimensions fractales obtenues, il n'existe aucune corrélation entre le D_S calculé, dans les deux domaines de pressions relatives, et les surfaces spécifiques (tableaux V-1-a et V-1-b et tableaux IV-3-a et IV-3-b). En comparant le degré d'irrégularité de surface selon la valeur de D_S des argiles anioniques et cationiques, nous remarquons que : toutes les argiles cationiques à boucles d'hystérésis H_2 ont une surface irrégulière supérieure à celle des argiles anioniques de type H_3 .

Le Tableau V-1-a et V-1-b et la figure V-6-b montrent qu'il existe une distribution des volumes de pores pour les petits diamètres (moins de 30 \AA) pour Mt-Na et pour le kaolin (A) que pour Mt, ce qui peut être un autre facteur influant sur l'ordre des irrégularités des surfaces.

Pour les argiles anioniques, caractérisées par des boucles d'hystérésis de type H_3 , qui indiquent des mésopores en forme de fente, il n'y a pas de relation entre le volume des micropores et la dimension fractale selon l'ordre de D_S . Cependant, selon les courbes de distribution de la taille des pores de NiAlCO_3 ($R = 3$) et de ZnAlCO_3 ($R = 3$), figure V-6 -a, on peut remarquer que les matériaux mésoporeux qui présentent une distribution des tailles de pores importante (PSD) à petits diamètres (moins de 30 \AA), ont une dimension fractale supérieure à celles ne présentant pas de pores inférieurs à 30 \AA . Tableau V-1-a et V-1-b.

D'après les résultats de l'analyse DRX, il n'y a pas de corrélation entre la taille des cristallites des argiles étudiées, calculée à partir de la relation de Scherer, la distance interlamellaire, tableau IV-1 et les valeurs de dimension fractale de ces argiles. Tableau V-1-a et V-1-b.

Tableau V-1-B : Paramètres de l'équation FHH et de la porosité des argiles cationiques.

Argiles cationiques	Kaolin A	Mt	Mt-Na
V _{mic} (cm ³ /g) selon T-plot	0.004594	0.000263	0.01036
D _S for p/p°∈[0.05-0.22] selon FHH	2.59	2.52	2.67
1/m	0.41	0.48	0.33
R	0.99	0.99	0.99
D _S for p/p°∈[0.37-0.82] selon FHH	2.77	2.74	2.82
R	0.99	0.99	0.99

Argiles cationiques		Kaolin B	
S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	
7.68	0.011519	0.000037	
p/p ₀	0.01-0.21	0.25-0.62	0.66-0.98
R ²	0.98	0.95	0.99
(1/m)	0.60	0.12	0.28
D=3-(1/m)	2.4	2.88	2.72

VI-3. Relation entre la dimension fractale (D_S), la quantité adsorbée et la taille des pores

Afin d'étudier la relation entre les dimensions fractales (D_S), la quantité adsorbée et la taille des pores, nous avons utilisé les modèles proposés par Jaroniec et al., 1997 [42] et Nasrin Khalili et al [43].

$$Q(A) = \frac{A^{D_S-3} - A_{max}^{D_S-3}}{A_{min}^{D_S-3} - A_{max}^{D_S-3}} \dots \dots \dots \text{V-3}$$

$$N(A) = N_{max} * Q(A) \dots \dots \dots \text{V-4}$$

où N(A) est la quantité de N₂ adsorbée, N_{max} est celle de la quantité maximale adsorbée. A_{min} se réfère à la condensation capillaire dans les plus grandes tailles de pores et A_{max} correspond aux pores de la taille minimale et A est le potentiel d'adsorption défini comme suit :

$$A = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \dots \dots \dots \text{V-5}$$

Où R est la constante des gaz parfait, T est la température absolue et X est la pression relative, P / P°.

Dans ce qui suit l'équation (V-4) a été étudiée selon les valeurs de dimension fractale calculée dans deux domaines de pression relative.

À faible pression relative de 0,05 à 0,22, qui correspond au domaine de remplissage en volume des micropores. Pour les argiles anioniques, figure. V-3-a de MgAlCO_3 ($R = 3$), NiAlCO_3 ($R = 3$) et ZnAlCO_3 ($R = 3$), la relation $Q(A)$ vs. $N'(A)/N'_{\max}$, montrent un écart de la linéarité par rapport à NiAlCO_3 ($R = 2$) et NiAlCO_3 ($R = 4$). Mais pas de relation avec la dimension fractale calculée dans ce domaine de pression relative, tableau. IV-1.

Ainsi, l'adsorption relative calculée $Q(A)$ est indépendante de la quantité relative de gaz adsorbé ($N'(A)/N'_{\max}$).

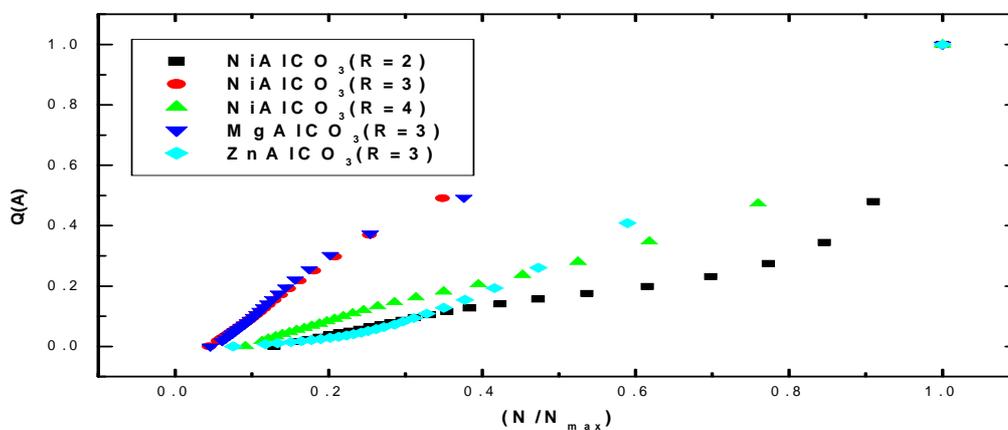


Figure. V-3-a. Variations du $Q(A)$ en fonction du $N(A)/N_{\max}$ pour D_s calculée à $(P/P_0) \in [0.05-0.22]$.

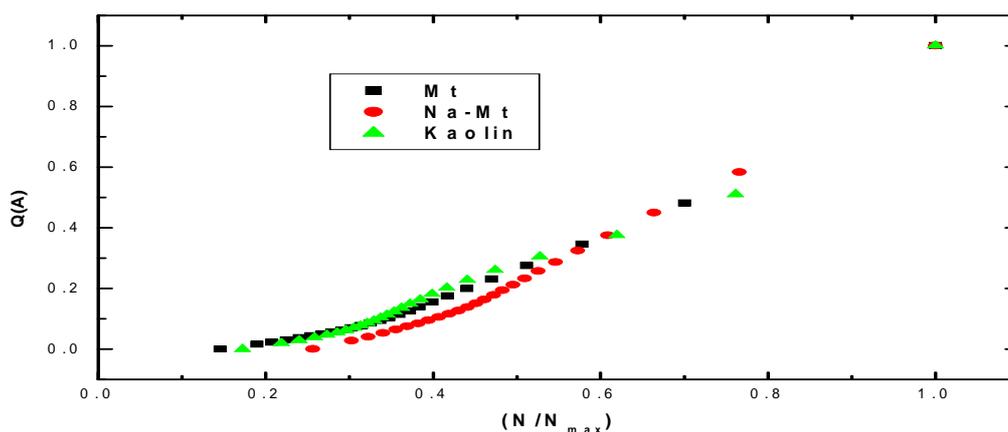


Figure. V-3-b. Variations du $Q(A)$ en fonction du $N(A)/N_{\max}$ pour D_s calculée à $(P/P_0) \in [0.05-0.22]$.

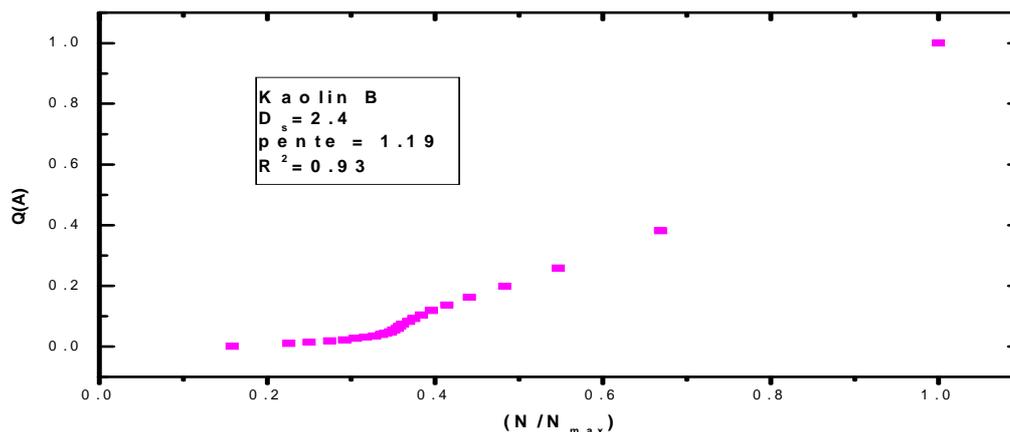


Figure. V-3-c. Variations du $Q(A)$ en fonction du $N(A) / N_{\max}$ pour D_s calculée à $(P/P_0) \in [0.05-0.25]$.

Pour les argiles cationiques, la figure V-3-b montre une linéarité élevée de $\theta(A)$ vs. $N'(A) / N'_{\max}$, où les pentes des lignes augmentent à mesure que D_s augmente, tableau V-2.

Pour le Kaolin (B) nous remarquons également d'une linéarité relativement forte de $\theta(A)$ vs. $N'(A) / N'_{\max}$, dont elle est proche de celle de Kaolin (A), tableau V-2.

A une pression relative comprise entre 0,36 et 0,82, domaine de remplissage des mésopores, pour les argiles anioniques, par opposition à la pression relative faible, il existe des relations linéaires entre les dimensions fractales calculées dans ce domaine de pression relative et l'écart par rapport à la linéarité, figure. V-4-a et tableau V-2.

Ces résultats peuvent être attribués à la nature de la porosité des matériaux, classés comme matériaux mésoporeux. On peut donc dire que le calcul de la dimension fractale dans la pression relative correspond à la plage des mésopores donne une bonne indexation de l'irrégularité des surfaces du matériau mésoporeux et nous pouvons dire la même chose dans le cas des matériaux à micropores.

Pour les argiles cationiques étudiées (Mt, Mt-Na et kaolin A) à l'exception du kaolin B, qui ont des volumes de micro et mésopores très importants, il existe toujours une relation linéaire entre la pente et la dimension fractale dans les deux domaines de pression relatifs figure. V-4-b et tableau V-2.

Pour le Kaolin B, qui présente d'une faible microporosité et qui est considérée comme matériaux méso-poreux nous remarquons également la forte linéarité entre la pente et la dimension fractale si on le compare par rapport au kaolin A, tableau. V-2.

Chapitre V : Résultats de l'analyse fractale

Tableau V-2 : Valeurs des dimensions fractales et des pentes d'argiles anioniques et cationiques.

Domaine de pression relative	0.05-0.22								
Type d'argile	NiAlCO ₃ (R=2)	NiAlCO ₃ (R=3)	NiAlCO ₃ (R=4)	MgAlCO ₃ (R=3)	ZnAlCO ₃ (R=3)	Mt	Na-Mt	Kaolin (A)	Kaolin (B)
dimension Fractale (D)	2.53	2.54	2.55	2.55	2.30	2.53	2.67	2.59	2.40
pente (p)	0.70	1.08	0.89	1.07	1.06	1.12	1.34	1.14	1.19
Domaine de pression relative	0.36-0.82								
Type d'argile	NiAlCO ₃ (R=2)	NiAlCO ₃ (R=3)	NiAlCO ₃ (R=4)	MgAlCO ₃ (R=3)	ZnAlCO ₃ (R=3)	Mt	Na-Mt	Kaolin (A)	Kaolin (B)
dimension Fractale (D)	2.40	2.60	2.46	2.64	2.68	2.74	2.82	2.77	2.88
pente (p)	0.65	1.07	0.86	1.07	1.15	1.19	1.39	1.20	1.31

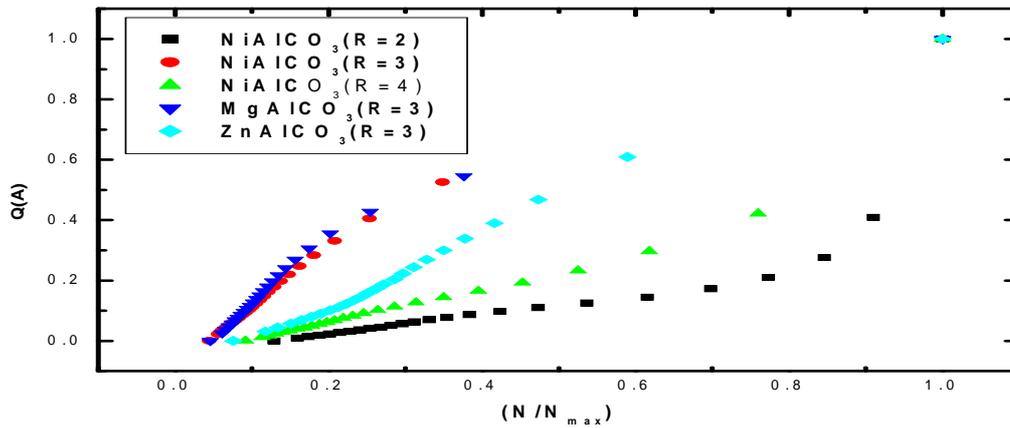


Fig. V-4-a. Variations du Q (A) en fonction du N (A) / N_{max} pour Ds calculée à (P/P₀) ∈ [0.36–0.82].

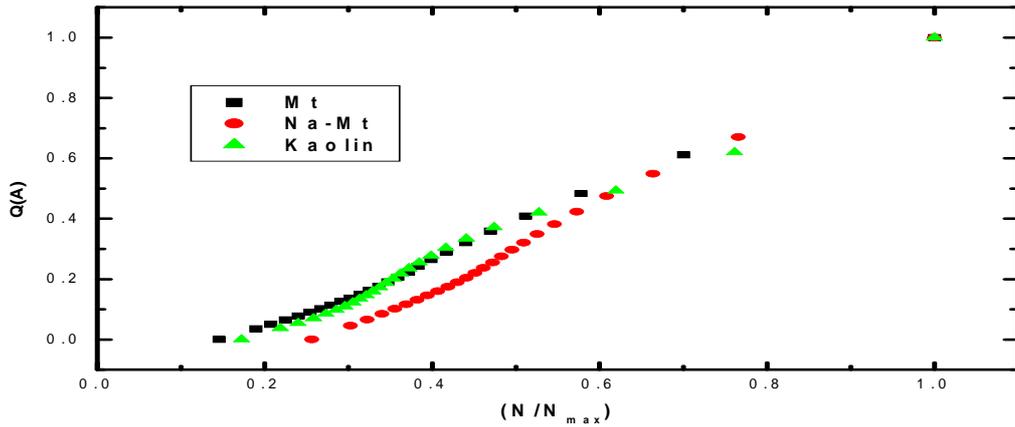


Fig. V-4-b. Variations du Q (A) en fonction du N (A) / N_{max} pour D_s calculée à (P/P₀) ∈ [0.36–0.82].

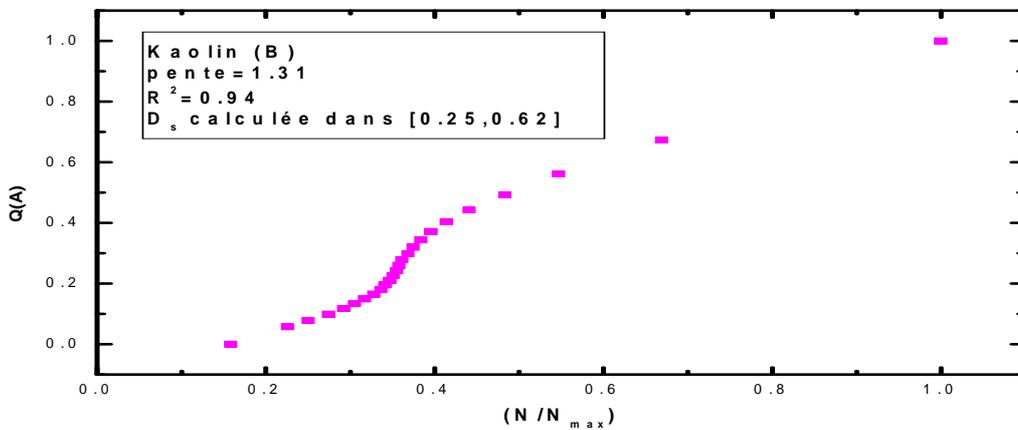


Fig. V-4-c. Variations du Q (A) en fonction du N (A) / N_{max} pour D_s calculée à (P/P₀) ∈ [0.25–0.62].

V-4. Relation entre dimension fractale et taille de particules (calculée à partir BET) :

Les propriétés des particules d'argiles telles que la forme et la taille des particules sont souvent influencent sur les propriétés de surface, à savoir la nature des pores, leurs formes et la nature de leurs distributions sur la surface c'est-à-dire l'hétérogénéité de distribution des pores.

La relation entre la taille de particule des argiles anioniques et cationiques déterminée à l'aide de la technique BET et la dimension fractale est illustrée par la figure V-5-a.

Les résultats obtenus montrent qu'il existe une relation entre la taille des particules et la dimension fractale, de sorte que, lorsque la taille des particules augmente, la dimension fractale augmente. Cette relation est valable soit pour les argiles de même structure chimique et de différents rapports chimiques (NiAlCO₃ (R=2, 3 et 4)) (figure V-5-a (B)) ou de

différente structure chimique (figure V-5-a (A)). Cette relation peut être attribuée au fait que dans le cas des particules de grande taille, le volume devient important ce qui confère une surface importante à la création des distributions des pores hétérogènes de nature fractale.

Cette proportionnalité entre la taille et le terme de dimension fractale selon notre étude reste valable pour les mêmes types d'argiles anioniques.

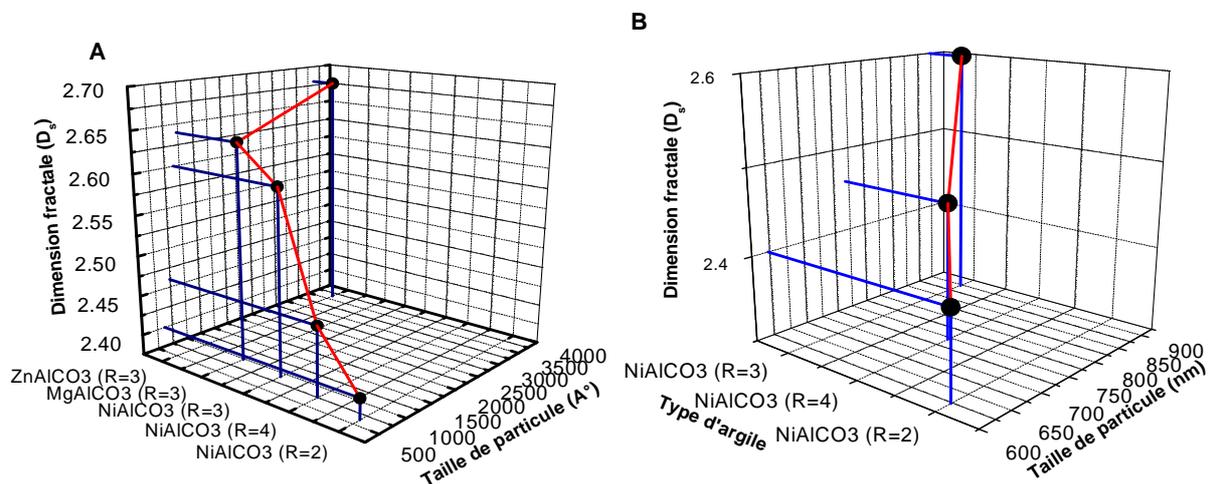


Figure V-5-a : Relation entre dimension fractale et taille de particule pour les argiles anioniques :A- Différentes structures ; B- Même structure et différents rapports molaires

Les mêmes remarques ont été observées dans les argiles cationiques, soit pour les argiles de même structure, tels que kaolin A et Kaolin B ou de différentes structures (figure V-5-b). Tandis que pour la montmorillonite brute caractérisé par dimension fractale plus basse mais de taille de particule supérieur à celles de la montmorillonite sodique et kaolin A (figure V-5-b). Cela peut être attribué au fait que la montmorillonite brute contient des impuretés plus importantes que la fraction d'argile, en effet la taille moyenne ne représente pas réellement la taille moyenne de la montmorillonite.

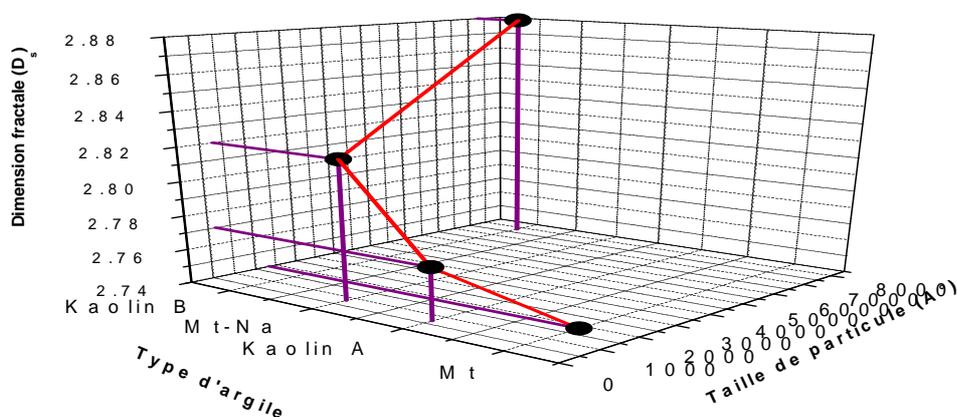


Figure V-5-b : Relation entre dimension fractale et taille de particule pour les argiles cationiques

V-5. Relation entre dimension fractale et potentiel zêta :

Le potentiel zêta de l'échantillon est le plus souvent utilisé comme indicateur de la stabilité de dispersion.

Selon les valeurs de potentiel zêta trouvées (tableau V-3), toutes les argiles cationiques ont des valeurs négatives, contrairement aux argiles anioniques, on dit alors que les particules d'argile cationique portent une charge de surface électrostatique négative, tandis que les argiles anioniques étudiées portent une charge positive, à l'exception de $ZnAlCO_3$. ($R = 3$).

De plus, en fonction du pH naturel de chaque argile, nous remarquons l'effet du pH sur le potentiel zêta (PZ), de sorte que, pour les argiles du même type, PZ augmente avec la diminution du pH, figure V-6-a, Bien que, aucune relation entre le PZ et le pH pour des argiles de nature différente figure V-6-a.

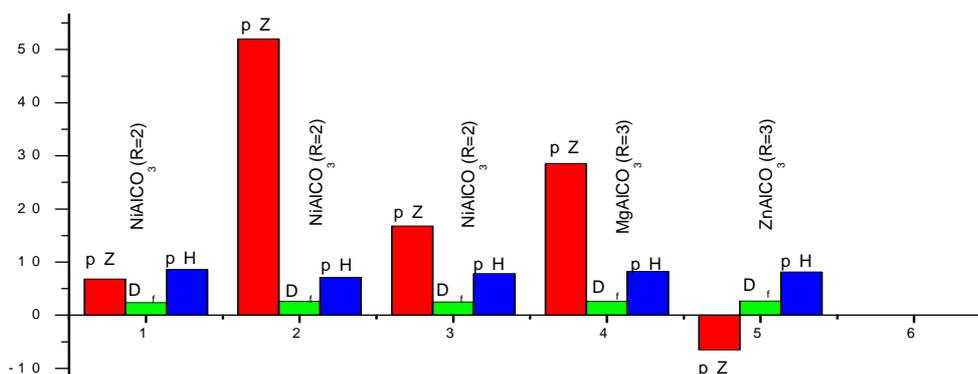


Figure V-6-a : Potentiel zêta des argiles anioniques et cationiques dans l'eau.

Inversement, nous avons trouvé les mêmes relations, en comparant la dimension fractale avec PZ et le pH. Ainsi, pour le même type d'argiles, la dimension fractale (D_s) augmente avec l'augmentation du potentiel zêta (PZ), figure V-6-b, et diminue avec l'augmentation du pH, figure V-6-c.

Les particules de $ZnAlCO_3$ ($R = 3$), $NiAlCO_3$ ($R = 2$) et de montmorillonite (Mt) avec un potentiel zêta compris entre -10 et + 10 mv sont considérées comme étant à peu près neutres et instables. Alors que les particules ayant un potentiel zêta supérieur à + 30 mV, telles que $NiAlCO_3$ ($R = 3$), sont considérées comme fortement anioniques et de bonne stabilité.

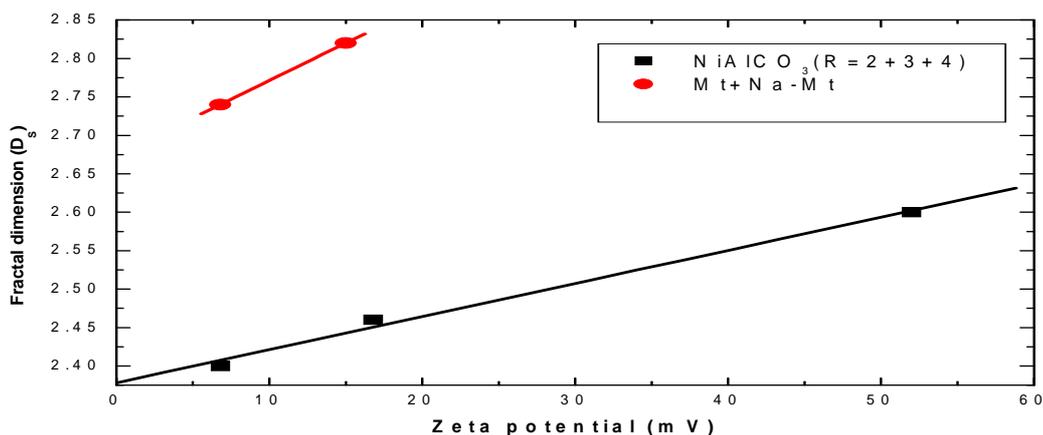


Figure V-6-b : Relation entre D_s et le potentiel zêta de $NiAlCO_3$ pour différents rapports molaires et Mt, Na-Mt.

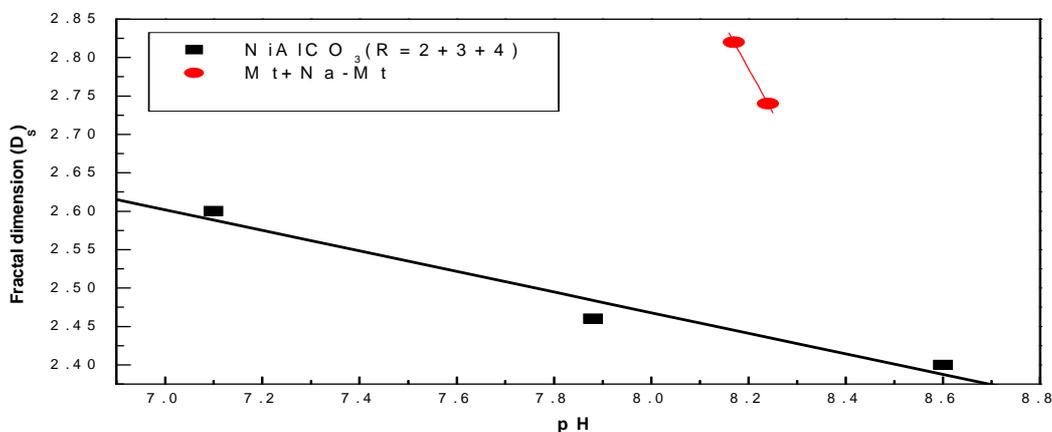


Fig. V-6-c. Relation entre D_s et le pH de $NiAlCO_3$ pour différents rapports molaires et Mt, Na-Mt.

Les autres types étudiés ($MgAlCO_3$ ($R = 3$), $NiAlCO_3$ ($R = 4$), Kaolin(A), kaolin (B) et Mt-Na), leurs valeurs de potentiel zêta, sont caractérisés par une instabilité naissante, où $MgAlCO_3$ ($R = 3$), $NiAlCO_3$ ($R = 4$) de PZ égales à 28,5 mv, 16,8, respectivement, se caractérisent par un seuil de dispersion délicat.

Pour les argiles cationiques de Mt-Na, kaolin(A) et kaolin(B) de PZ égales à -15,0 mv, -14,4 mv et -13.9 mv respectivement, ces matériaux se caractérisent par un seuil d'agglomération [30].

Tableau. V-3, montre la stabilité des suspensions d'argiles étudiées avec une relation de potentiel zêta.

Selon les valeurs de dimension fractale, tableaux. V-1-a et tableaux. V-1-b et les résultats de la relation entre la stabilité des suspensions d'argile et le potentiel zêta, tableau. V-

Chapitre V : Résultats de l'analyse fractale

3, les argiles du même type, avec une instabilité naissante et une bonne stabilité ont une dimension fractale plus élevée que les suspensions d'argile instables, ainsi, les particules avec une surface hétérogène sont les plus stables. Tandis que, aucune relation entre caractéristique de stabilité et dimension fractale (D_s) pour des argiles de nature différente.

Tableau V-3. Changement de stabilité de suspension en fonction du potentiel zêta selon Riddck [30].

	potentiel zêta (mV)
Mt	-6.8
NiAlCO₃ (R=2)	6.8
ZnAlCO₃ (R=3)	-6.5
Kaolin (A)	-14.4
Kaolin (B)	-13.9
Mt-Na	-15.0
NiAlCO₃ (R=4)	16.8
MgAlCO₃ (R=3)	28.5
NiAlCO₃ (R=3)	52

Référence bibliographique

- [1] **KHENIFI**, A. Elaboration des matériaux à base d'argile, caractérisation, et application à l'élimination des polluants organiques. 2010. Thèse de doctorat, Université d'Oran.
- [2] **MEUNIER**, A, 2003. Argiles. Collection Géosciences. Contemporary Publishing International-GB Science Publisher. 433 pp
- [3] **BELBACHIR**, Ihssan. Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. 2018. Thèse de doctorat. 08-05-2019.
- [4] **ZEN**, Soumia. Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie. 2015. Thèse de doctorat.
- [5] **CAVANI**, F., **TRIFIRO**, Ferruccio, et **VACCARI**, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 1991, vol. 11, no 2, p. 173-301.
- [6] **MICHALIK**, A., **SERWICKA**, E. M., **BAHRANOWSKI**, K., et al. Mg, Al-hydrotalcite-like compounds as traps for contaminants of paper furnishes. *Applied Clay Science*, 2008, vol. 39, no 1-2, p. 86-97.
- [7] **DE ROY**, A. et **BESSE**, J. P. Conductivite ionique de composes de type hydrotalcite. *Solid State Ionics*, 1989, vol. 35, no 1-2, p. 35-43.
- [8] **CHAKRABORTY**, Akshoy Kumar. Phase transformation of kaolinite clay. Springer India, 2014.
- [9] **MADEJOVÁ**, Jana, **BUJDÁK**, Juraj, **JANEK**, Marián, *et al.* Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1998, vol. 54, no 10, p. 1397-1406.
- [10] **KANNAN**, S., **NARAYANAN**, A., et **SWAMY**, C. S. Effect of composition on the physicochemical properties of nickel aluminium hydrotalcites. *Journal of materials science*, 1996, vol. 31, no 9, p. 2353-2360.
- [11] **HERNANDEZ-MORENO**, Maria J., **ULIBARRI**, María A., **RENDON**, J. L., et al. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1985, vol. 12, no 1, p. 34-38.
- [12] **RIVES**, Vicente. Layered double hydroxides: present and future. Nova Publishers 2001.
- [13] **BENITO**, P., **GUINEA**, I., **LABAJOS**, F. M., et al. Microwave-assisted reconstruction of Ni, Al hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, vol. 181, no 5, p. 987-996.
- [14] **VALCHEVA-TRAYKOVA**, M. L., **DAVIDOVA**, N. P., et **WEISS**, A. H.. Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material. *Journal of materials science*, 1993, vol. 28, no 8, p. 2157-2162.

- [15] **SHARMA**, Sumeet K., **PARIKH**, Parimal A., et **JASRA**, Raksh V. Reconstructed Mg/Al hydrotalcite as a solid base catalyst for synthesis of jasminaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 2010, vol. 386, no 1-2, p. 34-42.
- [16] **ABELLÓ**, Sònia, **MEDINA**, Francesc, **TICHIT**, Didier, et al. Aldol condensations over reconstructed Mg–Al hydrotalcites: structure–activity relationships related to the rehydration method. *Chemistry–A European Journal*, 2005, vol. 11, no 2, p. 728-739.
- [17] **MILLANGE**, Franck, **WALTON**, Richard I., et **O'HARE**, Dermot. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg–Al–carbonate hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, vol. 10, no 7, p. 1713-1720.
- [18] **RAMOS-RAMÍREZ**, Esthela, **ORTEGA**, Norma L. Gutiérrez, **SOTO**, Cesar A. Contreras, *et al.* Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol–gel hydrotalcite-like compounds. *Journal of hazardous materials*, 2009, vol. 172, no 2-3, p. 1527-1531.
- [19] **PALMER**, Sara J, **FROST**, Ray L, et **NGUYEN**, Tai. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: anion binding in layered double hydroxides. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, vol. 253, no 1-2, p. 250-267.
- [20] **PALMER**, Sara J. et **FROST**, Ray L. Characterization of bayer hydrotalcites formed from bauxite refinery residue liquor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no 9, p. 5346-5351.
- [21] **BERGAYA**, F, Theng, B K G, Lagaly, G. *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006, p. 4-8.
- [22] **SING**, Kenneth SW., **EVERETT**, Douglas H., **HAUL**, R. A. W., et al. International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis* reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem*, 1985, vol. 57, no 4, p. 603-619.
- [23] **LIU**, Xiangjun, **XIONG**, Jian, et **LIANG**, Lixi. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, vol. 22, p. 62-72.
- [24] **LI**, Ang, **DING**, Wenlong, **HE**, Jianhua, et al. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich shale reservoirs: A case study of Lower Cambrian Qiongzhusi formation in Malong block of eastern Yunnan Province, South China. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, vol. 70, p. 46-57.
- [25] **GREGG**, S. J. et **SING**, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London. Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. Academic Press, London., 1982.
- [26] **BRUNAUER**, Stephen, **EMMETT**, Paul Hugh, et **TELLER**, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 1938, vol. 60, no 2, p. 309-319.

- [27] **J.INACIO**, J. Adsorption par les argiles anioniques [Mg-Al] et [Zn-Al] de molécules et macromolécules organiques intervenant dans l'environnement. 2002. Thèse de doctorat, université Blaise Pascale.
- [28] **ZHOU**, Jiabin, **YANG**, Siliang, **YU**, Jianguo, et al. Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water. *Journal of hazardous materials*, 2011, vol. 192, no 3, p. 1114-1121.
- [29] **LIU**, Xiao-wen, **HU**, Min, et **HU**, Yue-hua. Chemical composition and surface charge properties of montmorillonite. *Journal of Central South University of Technology*, 2008, vol. 15, no 2, p. 193-197.
- [30] **RIDDICK**, Thomas M. Control of colloid stability through zeta potential. Wynnewood, PA : Livingston, 1968.
- [31] **BEN OHOUD**, Mohsine. Étude comparative de l'organisation des matériaux argileux en termes de dimensions fractales. 1988. Thèse de doctorat. Orléans.
- [32] **DE STEFANIS**, A., **TOMLINSON**, A. A. G., **STERIOTIS**, Th A., et al. Study of structural irregularities of smectite clay systems by small-angle neutron scattering and adsorption. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, no 13, p. 5633-5639.
- [33] **SAYED HASSAN**, Malak. Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz. 2005. Thèse de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- [34] **SING**, Kenneth SW. Physisorption of gases by carbon blacks. *Carbon*, 1994, vol. 32, no 7, p. 1311-1317.
- [35] **LIU**, Xiangjun, **XIONG**, Jian, et **LIANG**, Lixi. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, vol. 22, p. 62-72.
- [36] **CORNEJO**, J. et **HERMOSIN**, M. C. Surface fractal dimensions of synthetic clay-hydrous iron oxide associations from nitrogen adsorption isotherms and mercury porosimetry. *Clay Minerals*, 1996, vol. 31, no 3, p. 355-363.
- [37] **HELMY**, A. K., **FERREIRO**, E. A., **DE BUSSETTI**, S. G., et al. Surface areas of kaolin, α -Fe₂O₃ and Hydroxy-Al montmorillonite. *Colloid and Polymer Science*, 1998, vol. 276, no 6, p. 539-543.
- [38] **HAJNOS**, Meczislaw, **KORSUNSKAIA**, Ludmila, et **PACHEPSKY**, Yakov. Soil pore surface properties in managed grasslands. *Soil and Tillage Research*, 2000, vol. 55, no 1-2, p. 63-70.
- [39] **ZHANG**, Songhang, **TANG**, Shuheng, **TANG**, Dazhen, et al. Determining fractal dimensions of coal pores by FHH model: problems and effects. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, vol. 21, p. 929-939.

- [40] **YANG**, Yurong, **TANG**, Ming, **SULPICE**, Ronan, et al. Arbuscular mycorrhizal fungi alter fractal dimension characteristics of *Robinia pseudoacacia* L. seedlings through regulating plant growth, leaf water status, photosynthesis, and nutrient concentration under drought stress. *Journal of plant growth regulation*, 2014, vol. 33, no 3, p. 612-625.
- [41] **PFEIFER**, P. et **COLE**, M. W. Fractals in surface science: scattering and thermodynamics of adsorbed films. II. *New journal of chemistry*, 1990, vol. 14, no 3, p. 221-232.
- [42] **JARONIEC**, M., **KRUK**, M., et **OLIVIER**, J. Fractal analysis of composite adsorption isotherms obtained by using density functional theory data for argon in slitlike pores. *Langmuir*, 1997, vol. 13, no 5, p. 1031-1035.
- [43] **KHALILI**, Nasrin R., **PAN**, Minzi, et **SANDI**, Giselle. Determination of fractal dimensions of solid carbons from gas and liquid phase adsorption isotherms. *Carbon*, 2000, vol. 38, no 4, p. 573-588.

Chapitre VI

Etude de l'adsorption de Pb(II) et Cu(II) sur l'argile naturel du kaolin B

VI-1. Introduction : Le kaolin B est une argile naturelle, Ce matériau, comme d'autres argiles, se caractérise par une chimie superficielle irrégulière et complexe, qui lui confère des propriétés d'adsorption pour les métaux lourds, comme d'autres types d'argile. En raison de son abondance plus importante, la matière première du kaolin B a été testée en tant qu'adsorbant pour l'élimination des ions cuivre et plomb. La composition chimique (en masse) du Kaolin (B) après prétraitement qui a été déterminée par spectrométrie XRF est donnée dans le tableau 1.

Tableau IV-1 : Composition chimique du Kaolin (B) selon XRF.

N°	Oxyde	(% masse)
1	CO ₂	30.0657
2	Na ₂ O	0.196
3	MgO	1.6617
4	Al ₂ O ₃	9.5546
5	SiO ₂	48.7386
6	P ₂ O ₅	0.0528
7	SO ₃	0.0448
8	K ₂ O	2.6713
9	CaO	4.8601
10	TiO ₂	0.467
11	V ₂ O ₅	0.0112
12	Cr ₂ O ₃	0.0083
13	MnO	0.0096
14	Fe ₂ O ₃	1.5578
15	NiO	0.0031
16	CuO	0.0015
7	ZnO	0.0022
18	As ₂ O ₃	0.0011
19	Rb ₂ O	0.0064
20	SrO	0.0069
21	Y ₂ O ₃	0.0011
22	ZrO ₂	0.0239
23	Nb ₂ O ₅	0.0012
24	BaO	0.0475

VI-2. Paramètres influençant sur l'adsorption de Pb²⁺ par les argiles étudiées

VI-2-a. Effet du pH

L'adsorption des ions Cu²⁺ et Pb²⁺ sur l'argile de kaolin (B) a été étudiée en fonction d'un pH compris entre 2 et 10, [figure VI-1](#).

L'élimination des ions métalliques des solutions aqueuses par adsorption s'est avérée dépendante du pH de la solution. La courbe d'adsorption des ions Cu²⁺ et Pb²⁺ augmente régulièrement avec l'augmentation du pH de 2 à 5 pour le cuivre et de 2 à 3 pour le plomb, comme le montrent [les figures VI-1-a et VI-1-b](#).

La diminution de l'adsorption en dessous des pH 5 et 3 peut s'expliquer par le fait qu'à pH inférieur à 5 et à 3, les ions H₃O⁺ présents dans les solutions aqueuses entrent en compétition avec les ions métalliques libres Cu²⁺ et Pb (II) sur les sites actifs [1].

L'adsorption des ions Cu²⁺ et Pb²⁺ est relativement constante lorsque le pH de la solution d'équilibre est compris entre 5 et 9,5 et 3 à 10 respectivement, avec une légère diminution de l'adsorption du cuivre et du plomb à pH 8, ce qui peut s'expliquer par le début de la formation d'hydroxyle des métaux. Ces derniers participent à l'adsorption et précipitent sur le kaolin [2], ce qui est confirmé par l'augmentation du pourcentage d'élimination à pH 9,5 avec le cuivre et à pH 9 et 10 avec le plomb. À ces domaines de pH, le pourcentage d'élimination du cuivre et du plomb est d'environ 97,90 et 99,95%, pour le cuivre et le plomb respectivement.

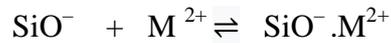
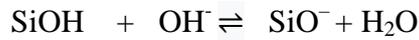
Il est noté que dans le cas du plomb, son adsorption est très élevée dans la gamme de pH bas (98,5%) par rapport à celle du cuivre, où l'adsorption ne dépasse pas (25%). Ceci est probablement dû au grand nombre de sites actifs en surface et au pouvoir électro-négatif du plomb vis-à-vis du cuivre.

Par rapport aux autres adsorbants, cette argile a une très grande capacité d'adsorption pour le Cu²⁺ et le Pb²⁺ dans une large gamme de pH [5-9.5] pour le Cu²⁺ et pH [3-10] pour le Pb²⁺.

D'autres études ont rapporté que l'efficacité maximale d'adsorption pour les ions Pb²⁺ et Cu²⁺ avait été obtenue à un pH 6 [3-5].

La capacité d'adsorption élevée du kaolin (B) étudié, sur un large domaine de pH, [figure VI-1](#), est une indication de la densité élevée des charges négatives de surface. On peut en conclure que l'attraction électronique est le principal mécanisme d'adsorption de cette

argile. En outre, il existe également un lien entre les quantités de cuivre et de plomb adsorbées et le pH des échantillons modifié. En milieu alcalin, la densité de charge négative de la surface du kaolin augmente et le mécanisme peut être présenté de la manière suivante :



Où

$\text{M} = \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

Un mécanisme similaire a été proposé par plusieurs auteurs pour l'adsorption des métaux sur différents adsorbants [6,7].

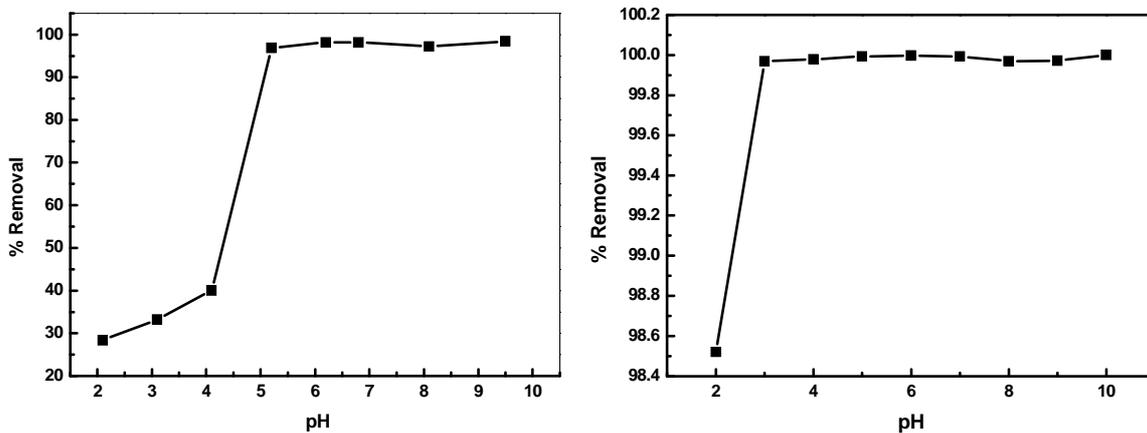


Figure VI-1 : Effet de pH sur le pourcentage d'élimination de : a. Cu^{2+} ; b. Pb^{2+}

VI-2-b. Effet de la masse d'adsorbant :

Aux valeurs de pH de solutions, l'effet de la quantité d'adsorbant a été étudié en utilisant des solutions de Cu^{2+} et Pb^{2+} de concentrations 50 mg / L avec des quantités variant de 100 à 350 mg de kaolin (B). Les résultats sont présentés dans la figure VI-2. Comme montrer dans cette figure, la quantité de Cu^{2+} éliminée augmente avec l'augmentation de la quantité d'argile. La masse de kaolin (B) égale 200 mg représente la dose d'argile optimale requise pour l'étude d'adsorption des ions Cu^{2+} , où la quantité adsorbés atteint une valeur presque constante lorsque la quantité d'adsorbant est de 0,2 g ou plus. Pour les ions plomb, le pourcentage d'élimination est supérieur à 99,99% pour toutes les quantités d'argiles utilisées,

comme montré dans la figure VI-2. L'efficacité plus élevée de l'élimination du plomb à une faible dose de kaolin (B) peut s'expliquer par l'effet d'une électronégativité plus élevée du Pb^{2+} (2,33) que celle du Cu^{2+} (1,90) et des grandes quantités de groupes fonctionnels disponibles.

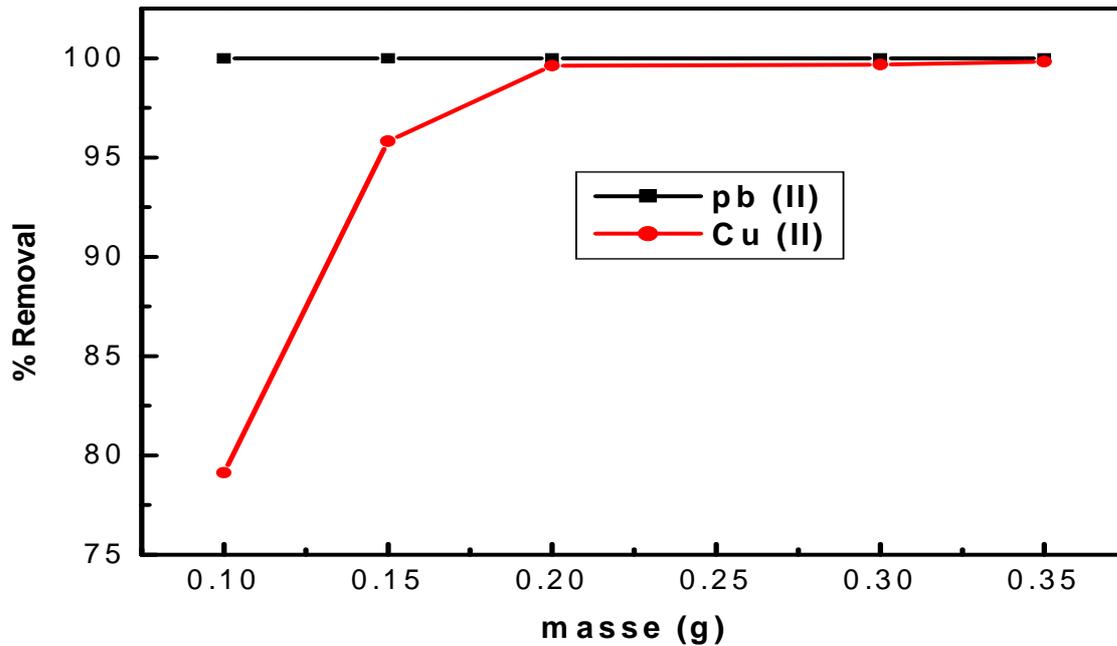


Figure VI-2 : Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption

VI-2-c. Effet du temps de contact :

Les figures VI-3-a, VI-3-b et VI-3-c montrent la vitesse d'élimination des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} par le kaolin en fonction du temps. Où, le temps d'équilibre est atteint après les 10 premières minutes pour le Cu^{2+} pour les concentrations de 25 mg.L^{-1} et 50 mg.L^{-1} et à 30 min pour la concentration de 100 mg.L^{-1} . La capacité d'adsorption et l'efficacité d'élimination en pourcentage du cuivre augmentent légèrement avec l'augmentation du temps de contact pour des concentrations de 50 et 100 mg.L^{-1} . Toujours selon les figures. VI-3-a, VI-3-b et VI-3-c, ce matériau a une très grande capacité d'élimination qui dépasse 97,5% pour toute concentration de cuivre.

Pour le plomb (Pb^{2+}), le temps d'équilibre est atteint dès les premières secondes du contact entre les trois concentrations de la solution de plomb (25 , 50 et 100 mg.L^{-1}) et l'adsorbant, où le pourcentage d'élimination du plomb est plus élevé au départ. Selon certains

auteurs, la phase rapide initiale pourrait impliquer une adsorption physique ou un échange d'ions à la surface [8, 9].

Dans le cas du plomb, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres recherches sur l'adsorption du Pb^{2+} sur des matériaux mésoporeux [10].

De plus, cet adsorbant a une très grande efficacité d'élimination des ions plomb de la solution, où le pourcentage d'élimination dépasse 99,95% pour toutes les concentrations étudiées et à titre de comparaison supérieur au pourcentage d'élimination de Cu^{2+} . De plus, l'adsorption était en état d'équilibre dynamique avec la quantité de Cu^{2+} et de Pb^{2+} adsorbée par le kaolin (B). Cependant, cet équilibre est perturbé par des phases de désorption et d'adsorption. Selon l'analyse fractale, ce matériau mésoporeux a une surface d'une grande hétérogénéité, $D_s > 2.50$, ce qui entraîne la formation de sites de liaison hétérogènes à la surface de l'argile ce qui motive les métaux adsorbés à réorganiser l'environnement de coordination autour des groupes fonctionnels. C'est-à-dire la redistribution de l'énergie entre l'adsorbat (Cu^{2+} et Pb^{2+}) et l'adsorbant, ce qui peut être l'un des paramètres ayant perturbé l'équilibre. En d'autres termes, la structure très complexe des pores de la surface de l'argile lui confère une grande capacité de stockage des ions Pb^{2+} et Cu^{2+} .

De plus, selon la caractérisation chimique, la diversité de la présence de traces d'élément peut jouer le rôle de catalyseur qui augmente la capacité d'adsorption, telle que V_2O_5 , ZrO_2 (Tableau IV-1).

Pour la sélectivité de l'adsorption, il a été constaté que les taux de rétention du plomb sont supérieurs à ceux du cuivre ($Pb^{2+} > Cu^{2+}$). Une concentration plus élevée dans l'adsorption de Pb^{2+} par rapport à Cu^{2+} pourrait être due à son pouvoir polarisant plus élevé.

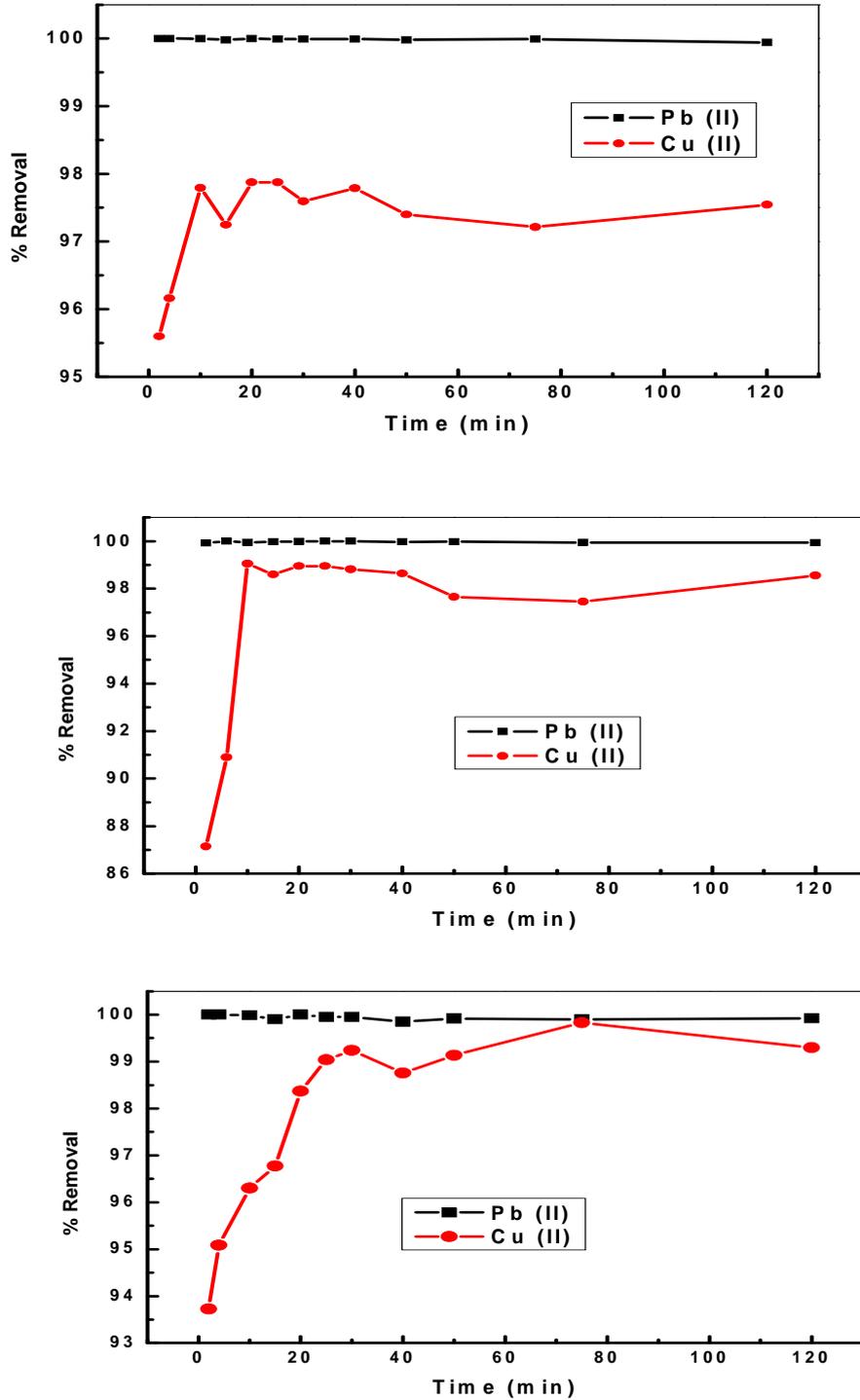


Figure VI-3-a, VI-3-b et VI-3-c : Effet du temps de contact

L'ordre de pourcentage d'élimination des ions métalliques étudiés montre que nos résultats sont en accord avec d'autres résultats tels que Ahmed M.Azzam, 2016[8]; Jaber Salehzadeh, 2013[11] ; S. Sheeba Thavamani and R. Rajkumar, 2013[12] Sana Zulfqar Ali et al, 2011[9]. De plus, le pourcentage maximum d'élimination des ions métalliques de plomb et de cuivre sur le kaolin (B) étudié est supérieur à celui obtenu par ces auteurs.

VI-3. Modèles cinétique d'adsorption :

Les résultats expérimentaux pour cette argile montrent un taux d'adsorption initial rapide, comme indiqué sur les figures VI-3-a, VI-3-b et VI-3-c. Les ions de cuivre et de plomb métallique interagissent facilement avec les sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant.

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés en deux types principaux : le modèle basé sur la réaction et le modèle basé sur la diffusion.

VI-B-3-1. Modèle basé sur la réaction :

Afin de calculer les constantes de vitesse d'adsorption du cuivre et du plomb, la cinétique de réaction du premier et second ordre ont été appliquée pour les deux métaux.

VI-3-1-a. Modèle de pseudo premier ordre (Lagergren)

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption de Cu^{2+} et Pb^{2+} pour différentes concentrations d'adsorbat par le modèle de Lagergren est présentée sur les figures VI-4-a et VI-4-b. Les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation sont regroupés dans les tableaux VI-2-a et VI-2-b.

Les coefficients de corrélation obtenus sont très faibles et les valeurs des capacités d'adsorption théoriques présentent un écart considérable par rapport aux valeurs expérimentales.

Ceci confirme que le modèle de pseudo premier ordre n'est pas adéquat pour la description des cinétiques d'adsorption de cuivre et plomb.

Tableau VI-2-a : Paramètres de modèle de pseudo premier pour l'adsorption de Cu²⁺.

Pseudo-premier ordre	
Concentration en Cu ²⁺	Paramètres
25 mg/l	q_e (mg/g) exp = 6.09 q_e (mg/g) cal = $4.56 \cdot 10^{-3}$ K_1 (mg. g ⁻¹ min ⁻¹) = -0.023 $R^2 = 0.0126$
50 mg/l	q_e (mg/g) exp = 12.31 q_e (mg/g) cal = 0.0133 K_1 (mg. g ⁻¹ min ⁻¹) = -0.0238 $R^2 = 0.0079$
100 mg/l	q_e (mg/g) exp = 24.89 q_e (mg/g) cal = 1.211 K_1 (mg. g ⁻¹ min ⁻¹) = 0.186 $R^2 = 0.64$

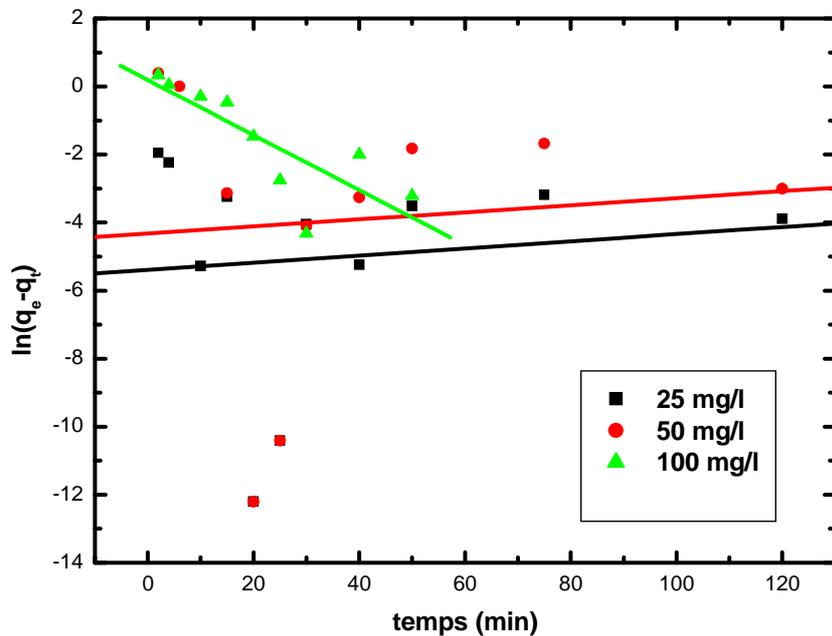


Figure VI-4-a : Modèles de pseudo premier ordre pour la concentration en cuivre (Cu²⁺) 25, 50 et 100 (mg/l)

Tableau VI-2-b : Paramètres de modèle de pseudo premier pour l'adsorption Pb²⁺.

Concentration en pb ²⁺	Paramètres
25 mg/l	q_e (mg/g) exp = 6.24 q_e (mg/g) cal = 0.0004 K_1 (mg. g ⁻¹ min ⁻¹) = -0.0364 $R^2 = 0.53$
50 mg/l	q_e (mg/g) exp = 12.49 q_e (mg/g) cal = 0.00369 K_1 (mg. g ⁻¹ min ⁻¹) = -0.00847 $R^2 = 0.044$
100 mg/l	q_e (mg/g) exp = 24.97 q_e (mg/g) cal = 0.00968 K_1 (mg. g ⁻¹ min ⁻¹) = -0.02257 $R^2 = 0.17$

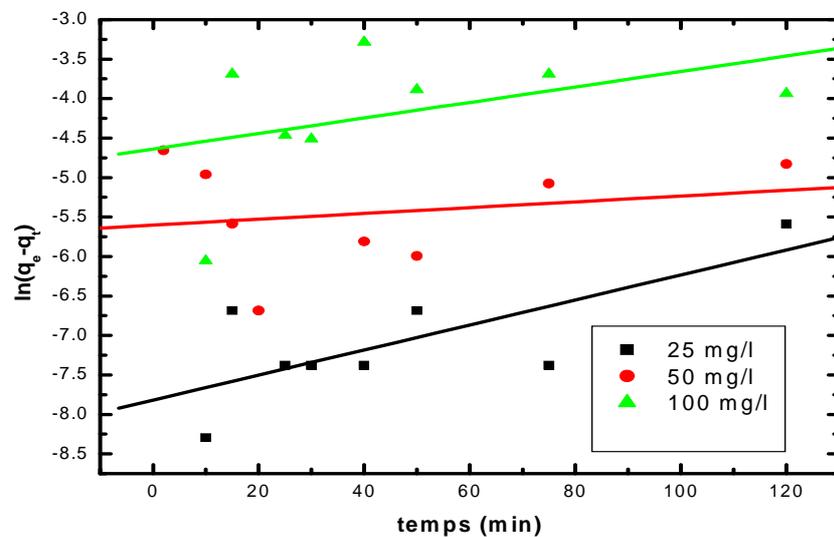


Figure VI-4-b : Modèles de pseudo premier ordre pour la concentration en plomb (Pb²⁺) 25, 50 et 100 (mg/l)

VII-3-1-b. Modèle de pseudo-second ordre (Blanchard)

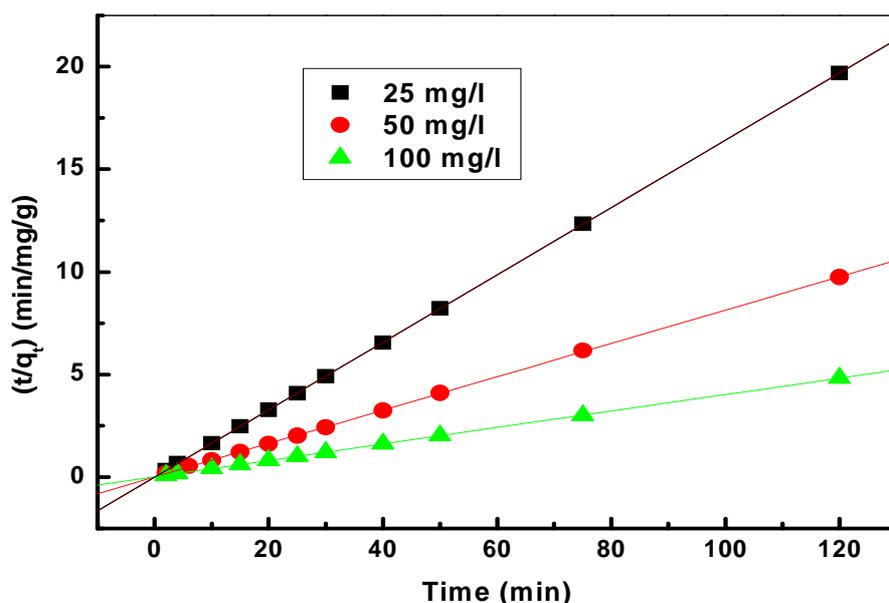
Le modèle de pseudo-second ordre considère que l'étape limitant de la vitesse d'adsorption des métaux lourds est la chimisorption impliquant des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant [6, 13].

La vitesse d'élimination des ions cuivre et plomb à 25 ° C montre que l'élimination des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} par la matière première du kaolin B suit la cinétique de vitesse du second ordre.

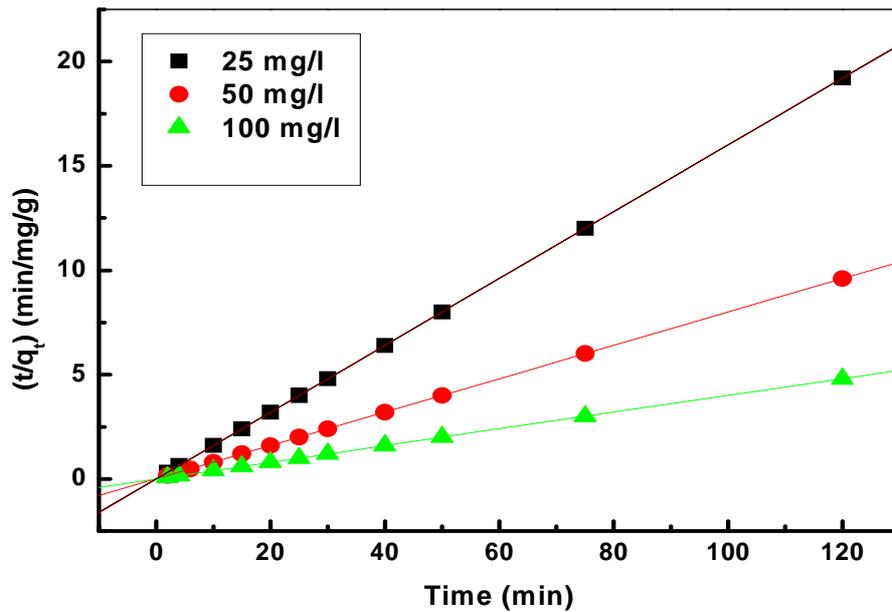
Les courbes de linéarité de t / q_t par rapport à t , figures VI-5-a VI-5-b indiquent un bon accord des valeurs expérimentales de q_e avec celles dérivées du modèle cinétique de second ordre. Pour le cuivre, les coefficients de corrélation pour le modèle cinétique du second ordre sont tous égaux à 0,9999. Les valeurs de q_e calculées sont 6,09, 12,30 et 24,90 mg.g^{-1} à 25, 50 et 100 mg.L^{-1} , respectivement, conformément aux données expérimentales de 6.09, 12.31 et 24.89 à 25, 50 et 100 mg.L^{-1} respectivement.

Les constantes de vitesse calculées sont les suivantes : -16,93, 0,82 et 0,17 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) à 25, 50 et 100 mg.L^{-1} , respectivement.

Pour le plomb, les coefficients de corrélation sont tous égaux à 0,9999. Les valeurs de q_e calculées sont 6.24, 12.49 et 24.97 mg.g^{-1} à 25, 50 et 100 mg.L^{-1} , respectivement, et qui sont en accord avec les données expérimentales 6.24, 12.49 et 24.97. Les constantes de vitesse calculés sont -17.79, -8.76 et -11.05 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) à 25, 50 and 100 mg.L^{-1} , respectivement. Les constantes de vitesse du cuivre et du plomb montrent que, le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution à partir de 25 to 50 mg.L^{-1} et diminuer de 50 to 100 mg.L^{-1} . Cette diminution peut être liée à la diminution des sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant.



Figures VI-5-a : Modèle de pseudo second ordre pour Cu^{2+}



Figures VI-B-5-b : Modèle de pseudo second ordre pour Pb²⁺

VI-3-2. Modèles basés sur la diffusion :

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre a clairement montré un ajustement parfait, mais n'a pas pu identifier le mécanisme de diffusion. Pour cela, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire.

VI-3-2-a. Modèle de diffusion interne :

La contribution du mécanisme de diffusion intra-particulaire peut être testée en appliquant l'équation de Weber et Morris [14].

Les tracés de diffusion intra-particulaire (q_t vs. $t^{0.5}$), figure VI-6, sont obtenus à partir de l'équation (II-17)

Selon ce modèle, la courbe d'adsorption q_t par rapport à la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) devrait être linéaire si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption et si ces lignes passent par l'origine, la diffusion intraparticulaire correspond l'étape limitante.

Si les points ne sont pas totalement linéaires et ne passent pas par l'origine, la diffusion intraparticulaire ne pourrait pas être le seul mécanisme impliqué [14].

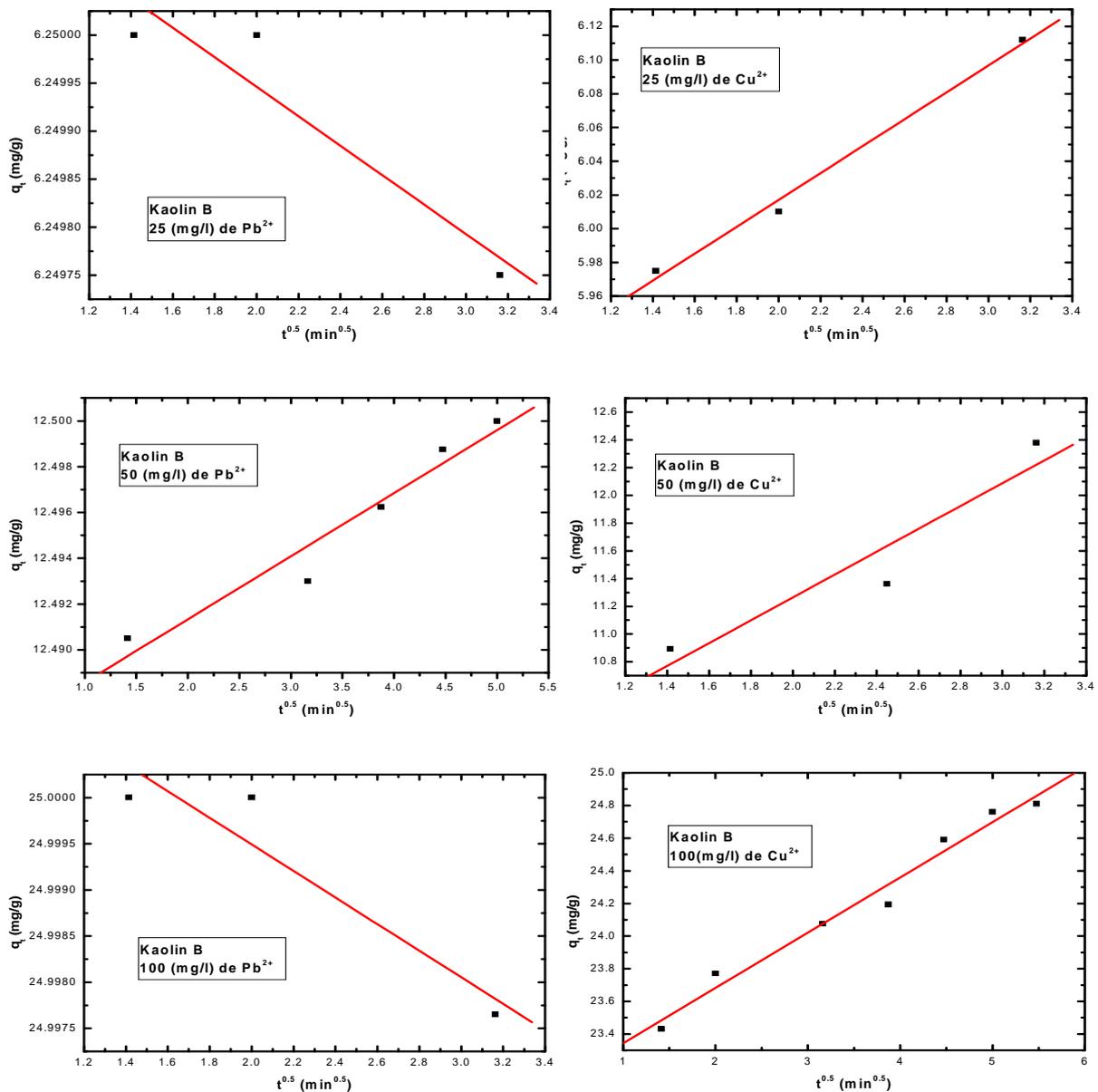
Les valeurs R^2 les plus faibles, au stade initial (tableau VI-3), montrent que les données expérimentales ne correspondent pas bien le modèle de diffusion interne. De plus,

cette ligne ne passe pas par l'origine (figure VI-6), ce qui indique que la diffusion externe est le processus dominant aux premiers stades de l'interaction.

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Yahya S et al. Qui ont travaillé sur la sorption du Zn^{2+} , Pb^{2+} et Co^{2+} utilisant des adsorbants naturels [15].

La faible valeur du coefficient de corrélation de Pb^{2+} qui est inférieure à celle de Cu^{2+} à $t < 20$ min (tableau VI-2) peut s'expliquer par le fait que le cuivre diffuse facilement dans le kaolin alors que le Pb^{2+} résiste.

Selon Kaoser et al. (2005) [16], ce comportement s'expliquerait par un rayon ionique plus grand pour le plomb (121 pm) que pour le cuivre (73 pm).



Figures VI-6 : Modèles de diffusion interne à faibles concentrations.

Tableau VI-3 : Paramètres de modèle de diffusion interne pour l'adsorption de Cu²⁺ et de Pb²⁺.

Diffusion interne		
Concentration initiale (C₀) en (mg/l) de Cu²⁺	K_d (mg.g⁻¹.min⁻¹)	R²
25	0.0452	0.82
50	0.5299	0.82
100	0.3377	0.95
Concentration initiale (C₀) en (mg/l) de Pb²⁺	K_d (mg.g⁻¹.min⁻¹)	R²
25	-0.0004	0.73
50	0.0015	0.15
100	-0.0088	0.65

VI-4. Isothermes d'adsorptions :

Les mécanismes d'adsorption ont été présentés à l'aide des isothermes utilisés pour les argiles anioniques étudiées. Ces isothermes sont obtenues à température ambiante. Les modèles utilisés et leurs formes linéaires sont présentés dans le [tableau II-3](#).

Pour l'isotherme linéarisé de l'adsorption de Freundlich, Temkin et Scatchard ([tableau VI-4](#)), q_e, C_e reflète respectivement l'adsorption de métaux lourds (mg / g) à l'équilibre et la concentration en ions de métaux lourds à l'équilibre (mg.L⁻¹), K_F et n sont les constantes de Freundlich. b, K_T, sont les constantes de Temkin, R est la constante de gaz universelle (R = 8,314 J.mol⁻¹). B_T=RT/b liée à la chaleur de sorption (J. mol⁻¹), une valeur positive de constante B_T montre que le processus d'adsorption est endothermique [17].

Les constantes q_m (mg.g⁻¹) et k (L.mg⁻¹) sont les paramètres isothermes de Scatchard. [Les figures VI-7-a et VI-7-b](#) montrent les isothermes d'adsorption des ions de plomb et cuivre sur l'argile de kaolin B mesurée à pH de solution.

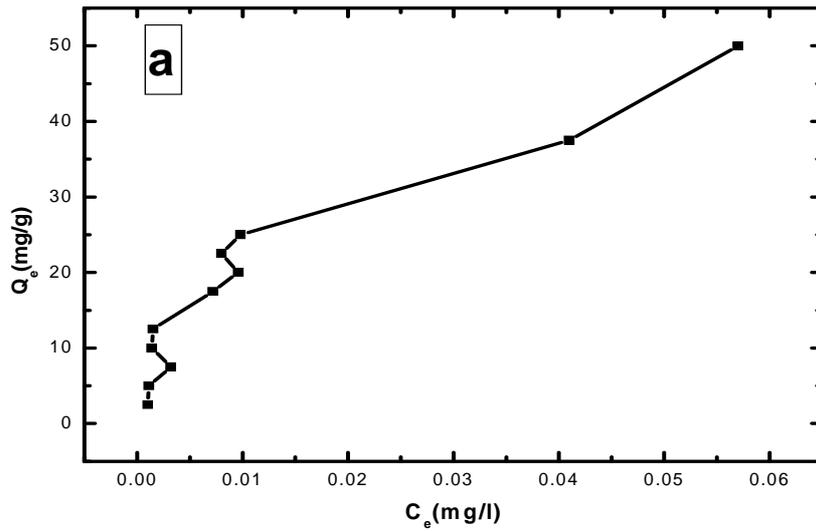


Figure VI-7-a : Isothermes d'adsorption des ions pb^{2+}

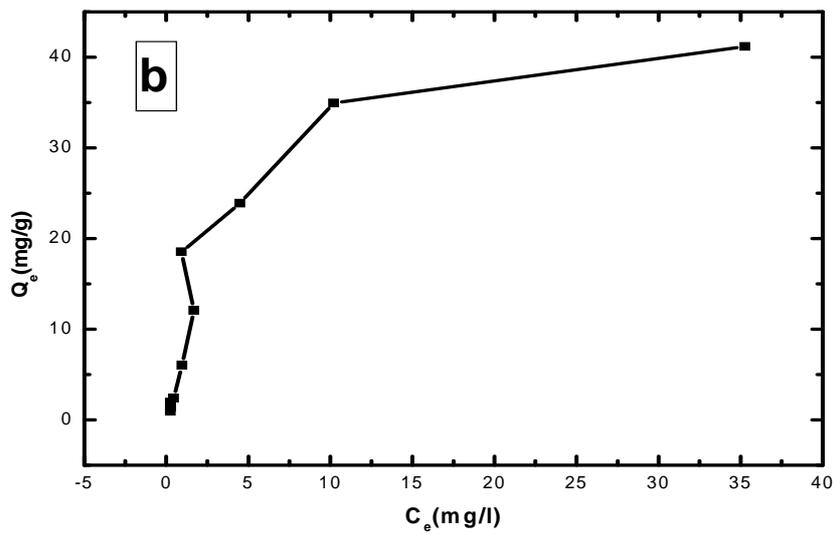


Figure VI-7-b : Isothermes d'adsorption des ions Cu^{2+}

Les courbes et les paramètres des modèles des isothermes utilisées pour l'adsorption des ions Cu^{2+} et pb^{2+} sur le kaolin B sont indiqués dans les figures de VI-8 jusqu'à VI-15 et dans le tableau VI-3, respectivement.

Tableau VI-4 : constantes des isothermes d'adsorption de Pb²⁺ et Cu²⁺ sur le Kaolin B.

	Langmuir				Freundlich		
	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	R _L (mg/L)	K _F	n	R ²
Cuivre (Cu ²⁺)	52.63	0.00257	0.90	0.88	5.56	1.31	0.82
Plomb (pb ²⁺)	57.30	70.64	0.90	0.000283	281.46	1.75	0.81
	Temkin				Scartchad		
	b	B (j/mol)	K _T	R ²	q _m (mg/g)	K(L/mg)	R ²
Cuivre (Cu ²⁺)	291.52	8.50	3.98	0.93	41.18	0.08	0.021
Plomb (pb ²⁺)	35.30	70.21	1.14	0.90	49.99	50.01	0.28

En comparant les coefficients de corrélations, [tableau VI-4](#), on peut en conclure que les modèles isothermes de Temkin et de Langmuir représentent les bons modèles pour le système d'adsorption. Comme montré dans [le tableau. VI-4](#), les capacités maximales d'adsorption calculée à l'aide du modèle de Langmuir pour le cuivre et plomb sont 52.63 et 57.30 mg.g⁻¹ respectivement. Sachant que, le modèle de Langmuir suggère que le processus d'adsorption est une adsorption monocouche avec un nombre fini de sites identiques distribués de manière homogène sur la surface de l'adsorbant [8].

Selon plusieurs auteurs, tels que S. Lazarevic, I, 2007 [18]; M.B. McBride, 1994 [19]; L. Vico, 2003 [20], la quantité d'ions spécifiquement adsorbés à la surface des solides dépend fortement de l'électronégativité des métaux, comme indiqué ci-dessus, des rayons d'ions hydratés, de l'énergie d'hydratation, etc.

L'ordre des rayons ioniques hydratés de plomb et et cuivre est : Pb²⁺ (4.01) Å) > Cu²⁺ (4.19 Å) [21]. Selon Hillel (1998) [22] plus le rayon ionique est petit et plus la valence est grande, plus l'ion adsorbé est étroit et puissant. D'autre part, plus l'hydratation de l'ion est importante, plus son enthalpie d'hydratation est forte, plus il est éloigné de la surface adsorbante et plus son adsorption est faible [6, 7, 15, 23-29].

Une comparaison de l'adsorption maximale des ions Pb (II) et Cu (II) sur différents kaolins et autres argiles sont présentée dans [le tableau VI-5](#).

Selon les valeurs de q_m, la capacité d'adsorption de l'argile utilisée dans la présente étude est significative, ce qui peut être lié au type et aux nombres de sites actifs responsables

de l'adsorption des ions métalliques de la solution. Par conséquent, le kaolin B étudié est considéré comme un adsorbant excellent et potentiel pour l'élimination des ions cuivre et plomb des solutions aqueuses.

Tableau VI-5 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption de différentes argiles pour l'élimination des ions Pb (II) et Cu (II).

Adsorbant	Q _{max} (mg/g)		Ref
	Pb(II)	Cu(II)	
Argile naturelle	/	15.41	[6]
Kaolin	4.76	/	[25]
Argile kaolinite de turque	31.75	/	[7]
kaolinite Modification au tetraborat de sodium de la meme argile kaolinite	16.16	/	[26]
	42.92	/	[26]
Spiolite	13.80	/	[27]
Kaolin	/	48.64	[25]
absorbants naturels	62.2	/	[15]
Kaolinite	/	9.2	[29]
Kaolinite Activée	/	10.1	[29]
Montmorillonite	/	31.8	[29]
Montmorillonite activée	/	32.3	[29]
Kaolinite	57.30	52.63	Ce travail

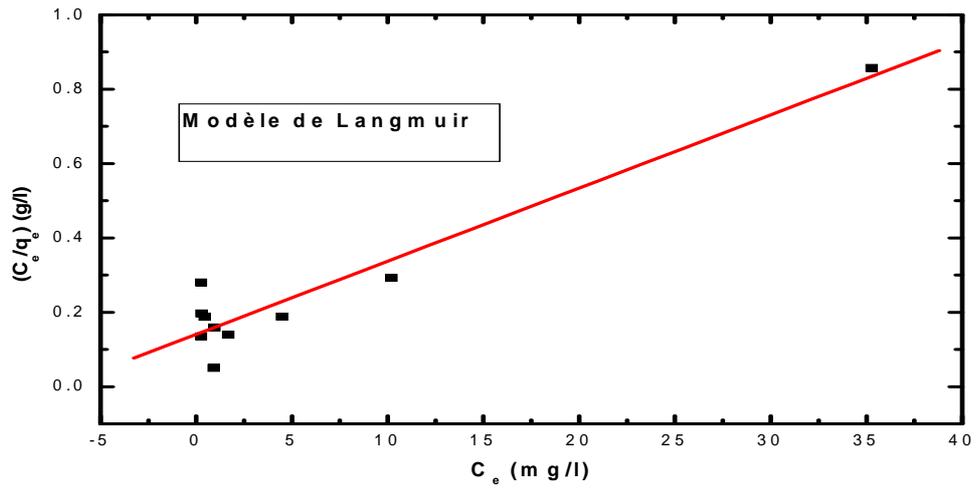


Figure VI-8 : Model de Langmuir pour adsorption de Cu^{2+}

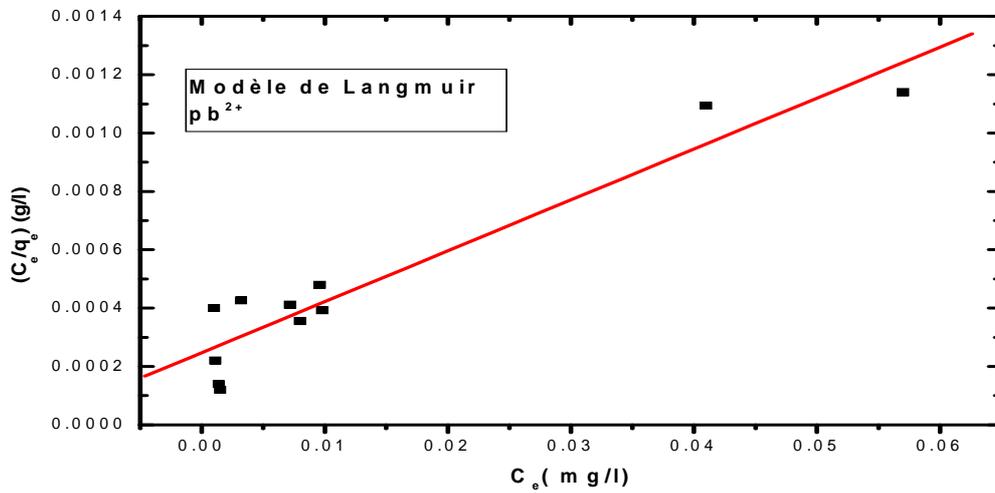


Figure VI-9 : Model de Langmuir pour adsorption de Pb^{2+}

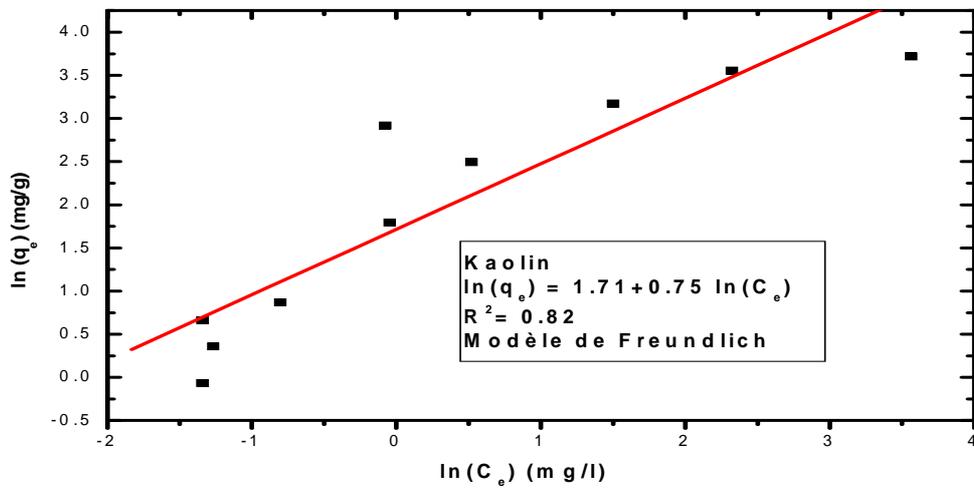


Figure VI-10 : Model de Freundlich pour adsorption de Cu^{2+}

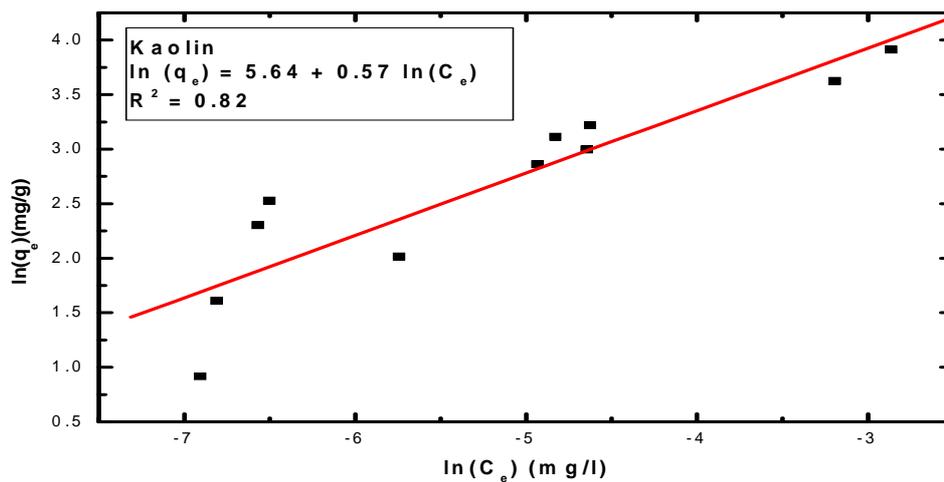


Figure VI-11 : Model de Freundlich pour adsorption de Pb²⁺

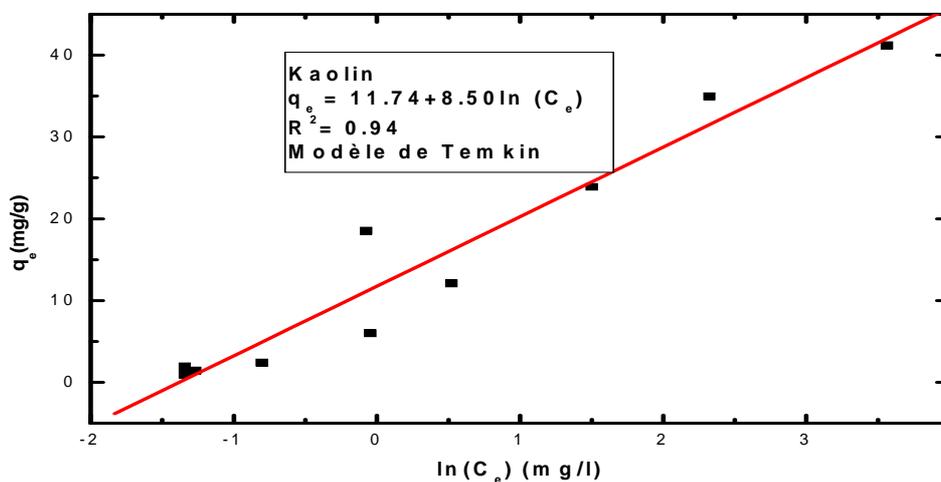


Figure VI-12 : Model de Temkin pour adsorption de Cu²⁺

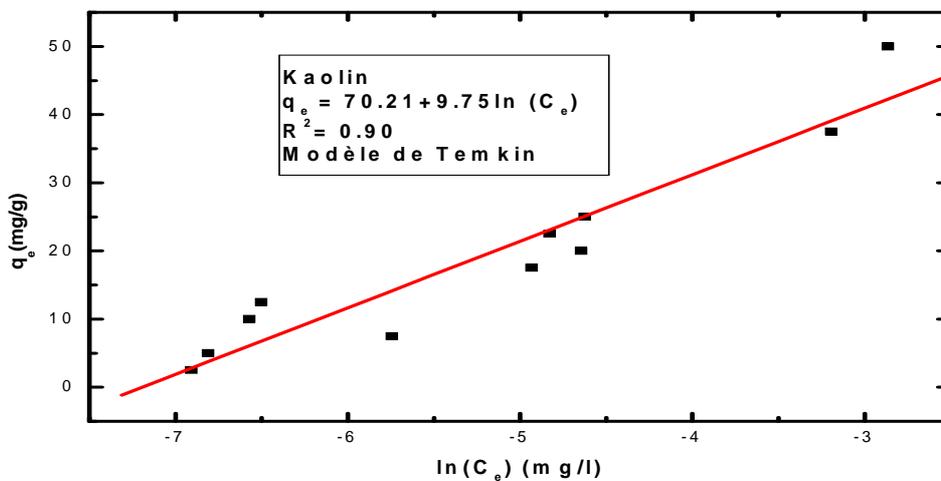


Figure VI-13 : Model de Temkin pour adsorption de Pb²⁺

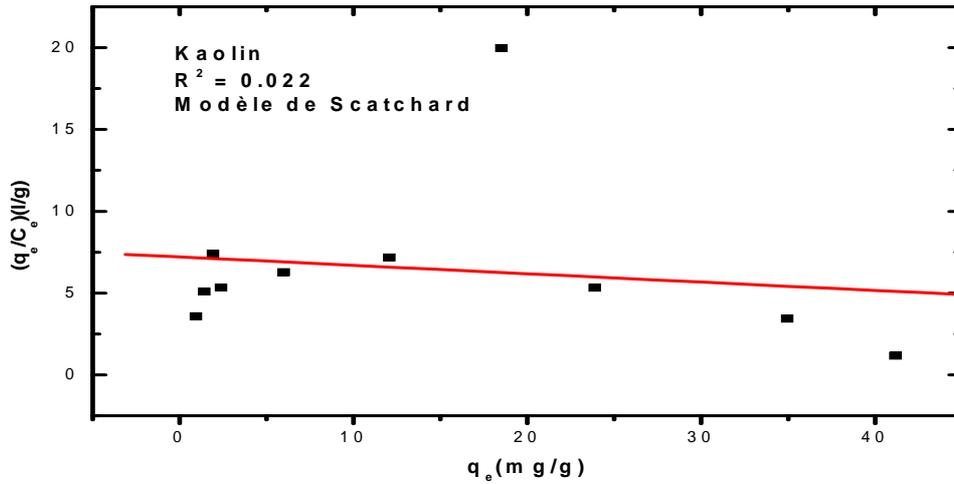


Figure VI-14 : Model de Scatchard pour adsorption de Cu^{2+}

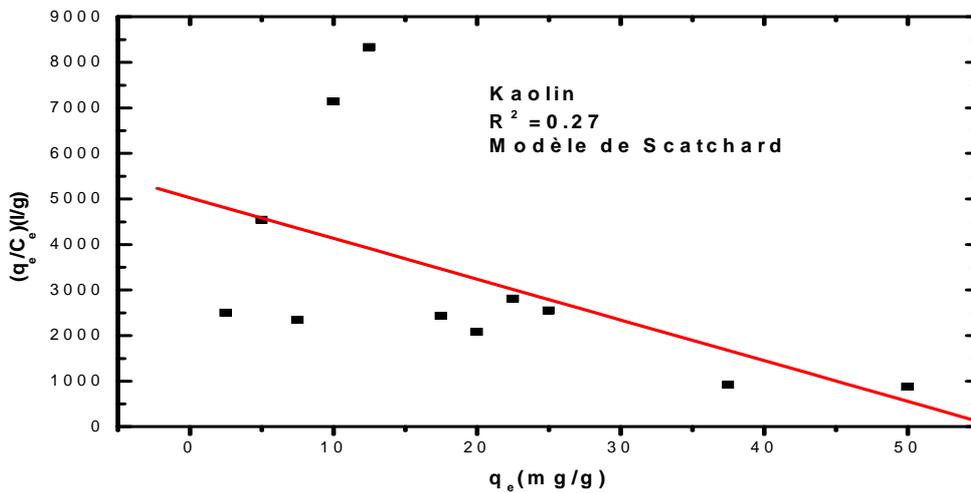


Figure VI-15 : Model de Scatchard pour adsorption de Pb^{2+}

Les modèles de Temkin, Freundlich, et Scatchard montrent que, cette argile a une surface hétérogène. Les constantes de régression pour les modèles de Scatchard sont différentes mais toujours ils sont faibles, où ces valeurs sont dans l'ordre de 0.27 et 0.022 pour le Pb et Cu respectivement. A faible concentration les valeurs de R^2 pour le modèles de Freundlich et Temkin sont plus élevés et égaux ($R^2 = 0.96$), ce qui indique que cette argile possède une surface de grand hétérogénéité.

VI-5- Effet de la température

L'effet de la température sur le pourcentage d'élimination du Cu (II) et Pb (II) par le kaolin est étudié en utilisant 0,2 g d'argiles pour un processus d'adsorption de 150 minutes

avec une vitesse d'agitation de 200 tr / min, en faisant varier la température (25, 50 et 75 ° C) comme indiqué sur la figure VI-16.

Le pourcentage d'élimination du Cu (II) augmente de 97,87 à 99,39 lorsque la température augmente de 25 à 50 ° C. Pour le Pb (II), le pourcentage d'élimination des ions Pb (II) à ces températures augmente légèrement de 99,995 à 99,998%. Tandis que, lorsque la température varie de 50 ° C à 75 ° C, le pourcentage d'élimination augmente légèrement de 99,39 à 99,50 et est resté constant pour Cu (II) et Pb (II) respectivement. Sur la base des pourcentages d'élimination du cuivre et du plomb à ces trois températures, on peut dire que tous les ions plomb ont été adsorbés à la surface de l'adsorbant à 25 ° C, alors que celui du cuivre nécessite une température plus élevée, (50 ° C) afin d'éliminer plus de 99,50%.

Cette augmentation peut être attribuée à la mobilité accrue des ions cuivre et à leur tendance à s'adsorber de la solution à la surface de l'adsorbant ainsi qu'à une plus grande activité des sites de liaison à mesure que la température augmente [6]. L'invariance du pourcentage d'élimination du cuivre et du plomb entre 50 et 75 ° C, confirme ce qui a été dit, c'est-à-dire que presque tous les ions ont été adsorbés, et le phénomène de désorption du Cu (II) et du Pb (II) a commencé à des températures plus élevées, ce qui peut être dû à l'endommagement de la surface d'adsorbant [6].

VI-6-Paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques a une grande importance pour avoir des informations sur la spontanéité et le changement de chaleur des processus d'adsorption.

La quantité d'adsorption de Pb (II) et Cu (II) à 298,15 K ont été calculées pour obtenir les paramètres thermodynamiques qui ont été évalués en utilisant l'équation de Van't Hoff [4].

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Où K_{ad} est la constante d'équilibre des paramètres thermodynamiques pour le processus d'adsorption, Les valeurs de (K_{ad}) ont été définies comme suit :

$$K_{ad} = \frac{q_e}{C_e}$$

ΔS° et ΔH° représentent le changement d'adsorption de l'entropie (KJ/mol K) et l'enthalpie (KJ/mol), respectivement, R est la constante de gaz parfait ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), et T est la température absolue (K).

Le changement d'énergie libre d'adsorption ΔG° a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \text{Ln } K_{\text{ad}}$$

Où R est la constante de gaz parfait et T est la température en Kelvin [30].

La pente et l'ordonnée à l'origine de $\text{Ln } K_{\text{ad}}$ par rapport à $1 / T$ ont été utilisées pour déterminer les valeurs ΔS° et ΔH° , selon la droite de Van't Hoff.

Les paramètres thermodynamiques calculés de K_{ad} , ΔH° , ΔS° et ΔG° sont donnés dans le tableau VI-6.

En comparaison, l'efficacité d'adsorption calculée par les valeurs de K_{ad} pour les ions Pb (II) à 25, 50 et 75 ° C est beaucoup plus élevée que celles du K_{ad} de Cu (II) adsorbé sur le kaolin (B) (tableau VI-5), ce qui a confirmé la forte affinité entre Pb (II) et la surface du kaolin (B) que Cu (II).

La valeur négative de ΔG° indique que la sorption des ions Cu (II) et Pb (II) sur l'adsorbant de kaolin (B) est un processus spontané et réalisable.

La valeur positive de ΔH° indique que la réaction d'adsorption est endothermique; dans le cas du cuivre, une valeur supérieure à 20 kJ mol^{-1} indique que le processus est principalement régi par des interactions chimiques contrairement aux ions plomb. Les valeurs positives de ΔS° indiquent une augmentation aléatoire de l'interface solide-liquide par l'adsorption de Cu (II) et Pb (II) sur le kaolin (B). Les quantités de cuivre et de plomb adsorbées sur le Kaolin (B) qui augmentent avec la température indique que le processus était endothermique.

Tableau VI-6 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des ions Cu (II) et Pb (II) sur l'argile de kaolin (B).

Température (°C)	K_{ad}	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹)
Cu (II)				
25	11.50	-6.06	25.82	0.1
50	40.86	-9.97		
75	50.13	-11.33		
Pb (II)				
25	5434.53	-21.31	16.95	0.16
50	13888.63	-25.62		
75	14204.29	-27.67		

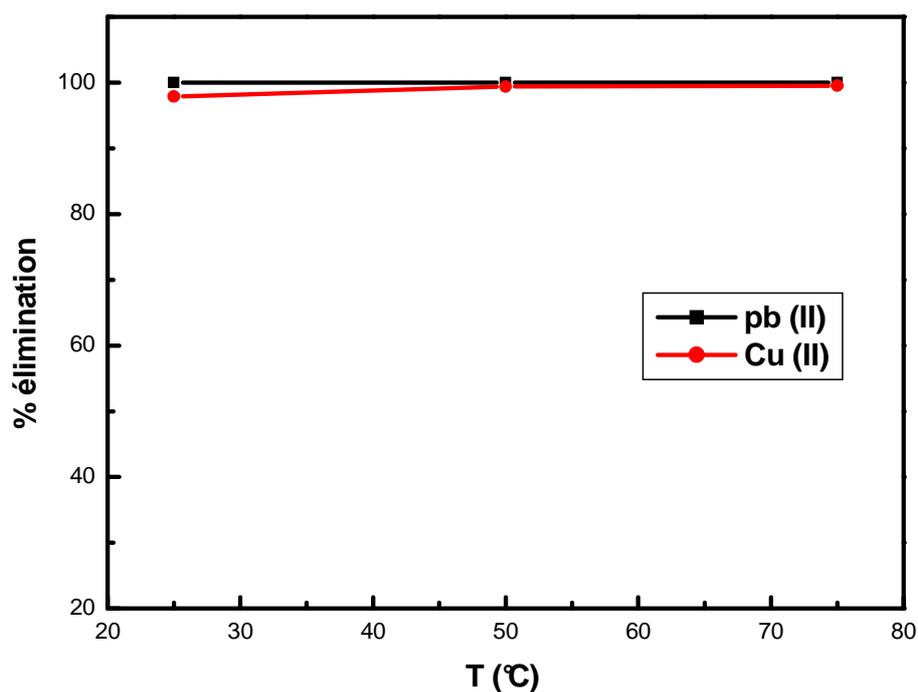


Figure VI-2 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption

Conclusion générale

En conclusion on peut dire que cette étude s'est fixé comme objectif l'étude et la comparaison de dimension fractale des supports préparés au laboratoire et d'autres argiles brute. Ce terme dans les solides adsorbants est utilisé pour quantifier l'hétérogénéité de surface. Compte tenu de rôle de l'hétérogénéité sur la réactivité du matériau avec les différentes espèces réactives.

Dans le but de mieux connaître les propriétés physico-chimiques et morphologiques, les supports proposés ont été caractérisés par différentes méthodes telles que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB, la détermination de l'aire spécifique et la distribution de taille des pores par la méthode BET.

Les résultats de caractérisation de FTIR, DRX ont prouvé le succès de la synthèse des HDLs choisi et l'échantillon préparé de montmorillonite de sodium et confirment l'identité des argiles naturelles étudiés (Kaolin A, Kaolin B et Montmorillonite brute de Maghnia). Les résultats de caractérisation par BET montrent que ces argiles ont des surfaces spécifiques relativement importantes et proches de celles trouvés dans les littératures. Selon la méthode de BJH, il existe un large de distribution des volumes de pores pour tous les solides d'argiles.

La caractérisation par potentiel zêta montre que les argiles cationiques ont des surfaces de charge négatif à l'inverse des argiles anioniques à l'exception le $ZnAlCO_3$ (R=3).

L'étude de la morphologie des argiles élaborées par la technique MEB, indique que ces matériaux sont des plaques lamellaires empilées parallèlement les unes aux autres de différentes tailles.

Les diffractogrammes de DRX montrent la bonne cristallinité des argiles anioniques synthétisés par rapport à celles des argiles cationiques. Ainsi que celles de rapports trois que les autres rapports soit pour les argiles de même structure ($NiAlCO_3$) ou de différentes structure et ça pour les argiles anioniques.

L'analyse par l'infrarouge a transformé de Fourier (FTIR), montre l'existence de tous les groupes fonctionnels habituellement trouvés dans les argiles de mêmes types.

L'analyse fractale a été appliquée sur deux catégories d'argiles à savoir les argiles cationiques et anioniques. La méthode de détermination de la dimension fractale de surface est celle de FHH. Globalement l'analyse montre que ces argiles ont des dimensions fractales

élevées (grand hétérogénéité) ainsi que les argiles anioniques ont des dimensions fractales supérieures à celles des argiles anioniques.

Toujours sur la base de nos résultats, l'analyse fractale des argiles anioniques et cationiques montrent que :

- À faible pression relative, le volume microporeux est le facteur unique qui influence la dimension fractale, autrement dit, sur l'irrégularité de surface.
- A pression relative élevée, on peut remarquer pour les argiles cationiques caractérisées par un fort volume microporeux, la relation entre les dimensions fractales et le volume des micropores, contrairement aux matériaux méso-poreux des argiles anioniques caractérisées par un faible volume microporeux. Ces derniers matériaux montrent la relation linéaire entre l'augmentation de la dimension fractale et l'existence d'une distribution des méso pores de petits diamètres (selon la méthode FHH).
- L'adsorption relative calculée $Q(A)$ d'argiles anioniques et cationiques dépend de la quantité relative de gaz adsorbé dans tous les cas, à l'exception dans le domaine de pression relative faible pour les argiles anioniques.
- À partir de ces résultats, pour mieux quantifier l'irrégularité de la surface de l'argile, il est nécessaire de calculer la dimension fractale dans le domaine de pression relative qui correspond à la taille des pores.
- Sur la base des résultats de calcul de D_s et en les comparants avec la surface spécifique de chaque échantillon, il n'y a aucune relation entre le coefficient de D_s et la surface spécifique
- Selon les résultats de DRX, Il n'y a pas de corrélation entre la taille des cristallites calculée par la relation de Scherrer des argiles étudiées et les valeurs de la dimension fractale de ces argiles.

Les résultats de caractérisations par potentiels zêta montrent que les argiles qui ont des potentiels zêtas plus élevées sont celles ayant plus grand dimension fractale (plus hétérogène).

L'analyse granulométrique montre aussi la relation entre la taille de particule et la dimension fractale, dont selon nos résultats l'augmentation de taille de particule est accompagné par une augmentation de la dimension fractale.

D'autres part, l'étude de l'adsorption de plomb par le Kaolin (B) dans le dernier chapitre, montre que cette argile qui a une dimension fractale élevée, a une grande capacité

d'adsorption. C'est-à-dire il y a une relation entre l'hétérogénéité de surface et la capacité d'adsorption.

Références bibliographiques :

- [1] **GONTE**, Renuka et **BALASUBRAMANIAN**, K. Heavy and toxic metal uptake by mesoporous hypercrosslinked SMA beads: isotherms and kinetics. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, vol. 20, p. S579-S590.
- [2] **LEE**, J.-Y., **CHEN**, C.-H., **CHENG**, S., et al. Adsorption of Pb (II) and Cu (II) metal ions on functionalized large-pore mesoporous silica. *International journal of environmental science and technology*, 2016, vol. 13, no 1, p. 65-76.
- [3] **GOLKHAH**, Sajjad, **ZAVVAR MOUSAVI**, H., **SHIRKHANLOO**, Hamid, et al. Removal of Pb (II) and Cu (II) Ions from Aqueous Solutions by Cadmium Sulfide Nanoparticles. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, vol. 13, no 2, p. 105-117.
- [4] **RAFATULLAH**, M., **SULAIMAN**, O., **HASHIM**, R., et al. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 170, no 2-3, p. 969-977.
- [5] **YU**, Baowei, **XU**, Jing, **LIU**, Jia-Hui, et al. Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide–chitosan aerogel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, vol. 1, no 4, p. 1044-1050.
- [6] **EL KASS**, K. Adsorption of cadmium and copper onto natural clay: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Glob. NEST J*, 2018, vol. 20, p. 198-207.
- [7] **SARI**, Ahmet, **TUZEN**, Mustafa, **CITAK**, Demirhan, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of hazardous materials*, 2007, vol. 149, no 2, p. 283-291.
- [8] **AZZAM**, Ahmed M., **EL-WAKEEL**, Shaimaa T., **MOSTAFA**, Bayaummy B., et al. Removal of Pb, Cd, Cu and Ni from aqueous solution using nano scale zero valent iron particles. *Journal of environmental chemical engineering*, 2016, vol. 4, no 2, p. 2196-2206.
- [9] **ALI**, S. Zulfiqar, **ATHAR**, M., **SALMAN**, M., et al. Simultaneous removal of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) from aqueous solutions by adsorption on *Triticum aestivum*—a green approach. *Hydrol. Curr. Res.*, 2011, vol. 2, no 4, p. 118-125.
- [10] **LEE**, J.-Y., **CHEN**, C.-H., **CHENG**, S., et al. Adsorption of Pb (II) and Cu (II) metal ions on functionalized large-pore mesoporous silica. *International journal of environmental science and technology*, 2016, vol. 13, no 1, p. 65-76.
- [11] **SALEHZADEH**, Jaber. Removal of Heavy Metals Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} from Aqueous Solutions by using *Xanthium Pensylvanicum*. *Leonardo Journal of Sciences*, 2013, vol. 23, p. 97-104.

- [12] **THAVAMANI**, S. Sheeba et **RAJKUMAR**, R. Removal of Cr (VI), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from aqueous solutions by adsorption on alumina. *Res J Chem Sci*, 2013, vol. 2231, p. 44-48.
- [13] **Panadare**, D. C.; Lade, V. G.; Rathod, V. K.: Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solution onto the waste sweet lime peels (SLP): equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Desalin. Water Treat.* 1-16 (2013).
- [14] **WEBER**, W. J. et **MORRIS**, J. C. Kinetics of adsorption of carbon from solutions. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng. SA2*, 1963, vol. 89, p. 31-60.
- [15] **AL-DEGS**, Yahya S., **EL-BARGHOUTHI**, Musa I., **ISSA**, Ayman A., et al. Sorption of Zn (II), Pb (II), and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water research*, 2006, vol. 40, no 14, p. 2645-2658.
- [16] **KAOSER**, Saleh, **BARRINGTON**, Suzelle, **ELEKTOROWICZ**, Maria, et al. Effect of Pb and Cd on Cu adsorption by sand–bentonite liners. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2005, vol. 32, no 1, p. 241-249.
- [17] **Liang**, Lv ; He, J.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X.: Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater. B133*, 119-128 (2016).
- [18] **LAZAREVIĆ**, Slavica, **JANKOVIĆ-ČASTVAN**, Ivona, **JOVANOVIĆ**, Dušan, et al. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*, 2007, vol. 37, no 1-2, p. 47-57.
- [19] **MCBRIDE**, M. B. Trace and toxic elements in soils. *Environmental chemistry of soils*, 1994, p. 308-341.
- [20] **VICO**, L. I. Acid–base behaviour and Cu²⁺ and Zn²⁺ complexation properties of the sepiolite/water interface. *Chemical Geology*, 2003, vol. 198, no 3-4, p. 213-222.
- [21] **Lide**, D. R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. 79th ed., CRC Press, Boca Raton (1998).
- [22] **HILLEL**, D., et al. *Environmental soil physics*. Academic Press, Sanego. *Environmental soil physics*. Academic Press, San Diego., 1998.
- [23] **AMARASINGHE**, BMWPK et **WILLIAMS**, Richard A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2007, vol. 132, no 1-3, p. 299-309.
- [24] **RICORDEL**, S., **TAHA**, S., **CISSE**, I., et al. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Separation and purification Technology*, 2001, vol. 24, no 3, p. 389-401.

- [25] **ORUMWENSE**, Faraday FO. Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 1996, vol. 65, no 4, p. 363-369.
- [26] **UNUABONAH**, E. I., **ADEBOWALE**, K. O., **OLU-OWOLABI**, B. I., et al. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies. *Hydrometallurgy*, 2008, vol. 93, no 1-2, p. 1-9.
- [27] **PADILLA-ORTEGA**, E., **LEYVA-RAMOS**, R., **MENDOZA-BARRON**, J., et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto sepiolite. *Adsorption science & technology*, 2011, vol. 29, no 6, p. 569-584.
- [28] **CHOUCHANE**, Toufik, **YAHY**, M., **BOUKARI**, Atmane, et al. Adsorption of the copper in solution by the kaolin. *Materials and Environmental Science*, 2016, vol. 7, no 8, p. 2825-2842.
- [29] **BHATTACHARYYA**, Krishna G. et **GUPTA**, Susmita Sen. Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination*, 2011, vol. 272, no 1-3, p. 66-75.
- [30] **Demirbas**, A.; **Sari**, A.; **Isildak**, O.: Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. *J. Hazard. Mater.* **B135**, 23–226 (2006)



A New Highly Efficient Algerian Clay for the Removal of Heavy Metals of Cu(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions: Characterization, Fractal, Kinetics, and Isotherm Analysis

Salah Bahah¹ · Saci Nacef¹ · Derradji Chebli¹ · Abdallah Bouguettoucha¹ · Brahim Djellouli¹

Received: 1 October 2018 / Accepted: 19 June 2019
© King Fahd University of Petroleum & Minerals 2019

Abstract

A physicochemical characterization, the irregularity of the surface quantified by the fractal dimension (D_S), and the adsorption of copper (Cu(II)) and lead (Pb(II)) of a kaolin clay from aqueous solutions were studied. In addition, the effects of temperature, contact time, pH of solution, and clay mass on copper Cu(II) and Pb(II) adsorption were investigated. In this work, X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and Fourier transform infrared spectroscopy were applied to study the composition and structure of the clay studied. The Brunauer–Emmett–Teller theory and the t -plot method were used to calculate the specific surface and porosity, respectively. The fractal analysis showed that the material has an irregular surface, with a very complex pore structure. This material has a very high adsorption capacity, which exceeds 97.5% and 99.95% for Cu(II) and Pb(II), respectively, for all concentrations under normal conditions of pH and temperature (pH7, $T = 25$ °C). The maximum adsorption capacity calculated by the Langmuir model was 52.63 mg g⁻¹ for copper (Cu). For lead (Pb) ions, the maximum capacity was 57.30 mg g⁻¹. The adsorption process was rapid, as equilibrium was achieved within 10 min for copper at 25 and 50 mg L⁻¹ and within 30 min at 100 mg L⁻¹. For lead (Pb) ions, equilibrium was achieved within the first minute at all concentrations. The kaolin clay has a better affinity for Pb(II) than Cu(II). The Temkin model showed better correlation with the experimental data for this material. The kinetic study demonstrated that Pb(II) and Cu(II) adsorption on kaolin was in a good accordance with the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords Fractal dimension · Kaolin · Copper · Lead · Adsorption · Kinetics · Isotherm

1 Introduction

Water pollution resulting from the excessive use of chemicals in many industries has become one of the dangers that

humans must address, given the extreme importance that water poses to humans and to the environment.

Heavy metals, which are characterized by high density, compared to water [1, 2], are among the pollutants of water that are dangerous for humans and ecosystems [3]. Among the heavy metals most commonly used in several fields of application, we find copper and lead. These two elements, which come from the corrosion of pipelines and industry, are considered a potential source of contamination of surface waters and groundwater [4, 5]. At high concentrations, these elements lead to environmental and health problems [6]. For this, the removal of copper and lead from contaminated water is still the subject of much research. Several techniques exist for studying the removal of heavy metal ions from water, such as adsorption, flocculation, coagulation, membrane filtration, electrochemical process, solvent extraction, and biocidal [7]. Recently, the electrocoagulation method has also been used [8–10]. This last new method of electrocoagulation is characterized by high particulate removal efficiency, compact

✉ Abdallah Bouguettoucha
abdallah.bouguettoucha@univ-setif.dz

Salah Bahah
basalah.univ@gmail.com

Saci Nacef
nacef_s@yahoo.fr

Derradji Chebli
derradji_chebli@yahoo.fr

Brahim Djellouli
bdjhim@yahoo.fr

¹ Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC),
Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie,
Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria



treatment facility, and the possibility of complete automation, [11, 12]. Physical methods like solvent extraction, membrane filtration, and biocidal have proven to be either too expensive or inefficient to remove heavy metals from water. In the electrocoagulation method, the main disadvantage of the aluminum electrode is the residual aluminum (USEPA guidelines suggest a maximum contamination of 0.05–0.2 (mg L⁻¹) present in the treated water due to the cathodic dissolution. This will lead to health problems like cancer [8]. In addition, according to several studies, good removal efficiency is achieved at a restricted pH (pH 7) [8–10]. However, the adsorption technique by several types of adsorbents such as anionic and cationic clays is one of the simplest treatment methods to implement because it is effective and less expensive. The diversity of the elements that constitute the chemical composition and surface textural are the two main parameters that give these clays a heterogeneous surface. This heterogeneity is an important parameter for the interaction between the surface minerals and the molecules. Often the fractal dimension calculated from the nitrogen adsorption isotherm is the most commonly used term for the analysis of surface heterogeneity.

Kaolin is a natural aluminum silicate hydrate cationic clay, which is predominantly composed by kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄) [13]. This material like other clays is characterized by an irregular surface and a complex surface chemistry, which give it adsorption properties for heavy metals. Owing to its larger abundance and low price, raw material of kaolin was tested as an adsorbent for the removal of copper and lead ions.

In this context, the main objective of this work was to identify the chemical composition, to study their surface heterogeneity by fractal analysis, and demonstrate the efficiency of raw kaolin as an adsorbent for the elimination of salt ions under normal conditions (pH7, *T* = 25 °C). The effects of the adsorbent masse, pH, temperature, and contact time on the adsorption capacity were investigated. The equilibrium adsorption was modeled using Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms. A kinetic study was modeled using pseudo-second-order and intraparticle diffusion models.

2 Preparation and Characterization of Adsorbents

2.1 Pretreatment of Kaolin Sample

Raw kaolin was collected from Bordj Bou Arreridj region, east of Algeria. A step-wise simple pretreatment process comprising drying, grinding, and degreasing was employed on the raw material. It was immersed in excess distilled water and stirred for proper mixing. Thereafter, the adsorbent obtained was treated with hydrogen peroxide to eliminate

organic matter. After the removal of organic matter with H₂O₂, distilled water was used to rinse the adsorbent and then the material was dried at 80 °C for 24 h.

2.1.1 Heavy Metal Solution Preparation

The stock solution, 1000 mg L⁻¹ of Cu(II) was prepared by dissolving predefined amounts of CuSO₄·5H₂O in a liter of distilled water. The required concentrations were obtained by diluting the stock solution to the desired concentrations. The same procedure was used to prepare the required concentrations of lead from the stock solution, 1000 mg L⁻¹ of Pb(II) by dissolving lead nitrate (Pb(NO₃)₂) in a liter of distilled water.

2.2 Adsorption Experiments

A known mass of kaolin was added separately to 50 mL of Cu(II) metal ion solutions in a beaker and stirred vigorously by a magnetic stirrer using a water bath maintained at a constant temperature of 25 °C. The solution was then thoroughly mixed, allowing sufficient time for equilibrium. This was followed by fast filtration, and the remaining metal ion concentrations were determined directly in the supernatant solution by flame atomic absorption spectrometry (AAS) using a PG-990 model. The same procedure was used for the Pb(II) solution.

The concentration of metal retained in the sorbent phase (*q_e*, mg/g) was calculated from the following equation:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

where *q_e* is the adsorbent phase concentration after equilibrium (mg metal ion/g adsorbent), *C_i* and *C_e* are the initial and final (equilibrium) concentrations of metal ion in solution (mg L⁻¹), *V* is the solution volume (L) and *m* is the sorbent mass (g).

The percentage adsorption of heavy metals from aqueous solutions was computed using Eq. 2.

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (2)$$

where *C₀* and *C_t* are the initial concentration and concentration at time *t*, respectively.

2.3 Materials

Aqueous solutions of Cu(II) or Pb(II) salt were prepared by dissolving a known amount of chemically pure metal nitrate (Merck) in double-distilled water. All the other chemicals, namely sodium hydroxide and chloridric acid, were purchased from Merck Company.

3 Results and Discussion

3.1 Adsorbent Characterization

To study the structural properties of the samples, the basal spacing was determined by X-ray diffraction (DRX) analysis using a Bruker D8 advance diffractometer operating at 40 kV and 30 mA with CuK α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). Radial scans were recorded in the reflection scanning mode from $2\theta = 2^\circ$ – 80° . Bragg's law ($n\lambda = 2d\sin\theta$) was used to compute the d_{001} of the examined samples. The chemical composition of the raw material was determined using a Rigaki 3370 X-ray fluorescence (XRF) spectrometer. The analytical results were reported as metal oxides. FTIR analysis was carried out using a FTIR 8400S Shimadzu apparatus. FTIR spectra were recorded in the range of 400–4000 cm^{-1} using the KBr pellet technique. Nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K were measured on a Micromeritics ASAP 2020 instrument. All samples were outgassed at 120 $^\circ\text{C}$ for 6 h under flowing nitrogen before measurements. The total specific surface area was calculated by the Brunauer–Emmet–Teller (BET) method, and the micropore volume area (S_{micro}) was determined by the t -plot method.

3.1.1 Characterization by XRF

The chemical composition of raw Kaolin after pretreatment which was determined by XRF spectrometry is given in Table 1. Analysis of the chemical composition by X-ray fluorescence allowed us to determine the compositions of clay in metal oxides whose contents are evaluated in weight percentage.

This material is mainly composed of silica as SiO_2 , Al_2O_3 , and a higher percentage of CO_2 (30%). Chemical analyses indicate also that the kaolin clay is enriched in Fe_2O_3 , CaO , K_2O , and the presence of several elements traces of metal oxides.

3.1.2 Characterization by XRD

Figure 1 shows the XRD pattern of the kaolin clay which indicates that it is composed mainly of a kaolinite phase with a low amount of illite and a high percentage of impurities of SiO_2 quartz.

3.1.3 Characterization by FTIR

Figure 2 shows the IR spectrum of the kaolin sample. The general features of the OH stretching absorption bands are well established for kaolin [14]. A typical spectrum of kaolin shows four bands at 3697, 3669, 3645 and 3620 cm^{-1} [14–17], and these characteristic bands are observed in the studied kaolin sample at 3627.85 cm^{-1} and 3446.55 cm^{-1}

Table 1 Chemical composition of kaolin clay after pretreatment (in wt%)

No.	Oxide	(% Weight)
1	CO_2	30.0657
2	Na_2O	0.196
3	MgO	1.6617
4	Al_2O_3	9.5546
5	SiO_2	48.7386
6	P_2O_5	0.0528
7	SO_3	0.0448
8	K_2O	2.6713
9	CaO	4.8601
10	TiO_2	0.467
11	V_2O_5	0.0112
12	Cr_2O_3	0.0083
13	MnO	0.0096
14	Fe_2O_3	1.5578
15	NiO	0.0031
16	CuO	0.0015
17	ZnO	0.0022
18	As_2O_3	0.0011
19	Rb_2O	0.0064
20	SrO	0.0069
21	Y_2O_3	0.0011
22	ZrO_2	0.0239
23	Nb_2O_5	0.0012
24	BaO	0.0475

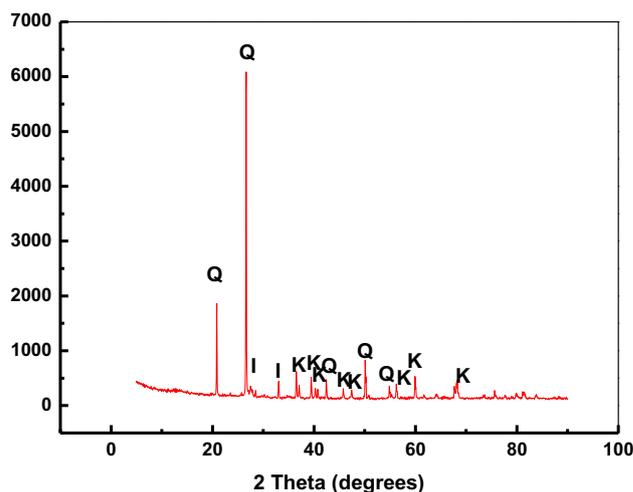


Fig. 1 XRD of Kaolin clay after pretreatment

which represent the OH stretching of hydroxyl layer and H–O–H stretching of Absorbed water in the interlayer, respectively. The peak observed at 1383.83 is assigned to an Al–O as Si cage (TO_4) [14], where T is a tetrahedral atom. The band observed at 1652.88 cm^{-1} is assigned to the H–O–H bending of water. The intense peak at 1031.84 cm^{-1} can be assigned to the Si–O stretching [17, 18]. The peak at

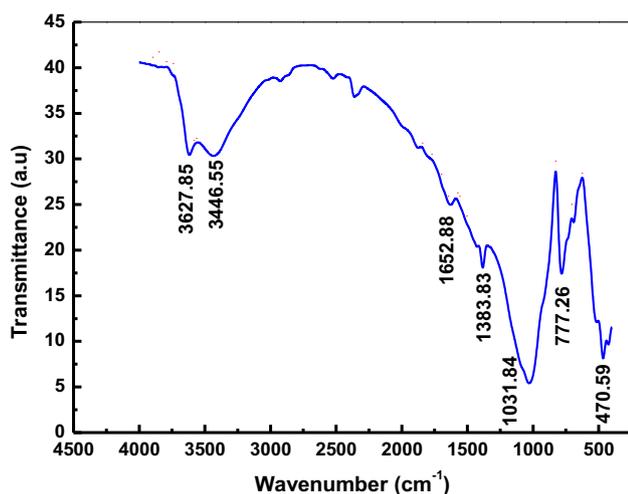


Fig. 2 FTIR of Kaolin clay after pretreatment

777.26 cm^{-1} is attributed to Si–O, perpendicular to the (001) plane of quartz [18], finally the peak at 470.59 cm^{-1} can be attributed to Si–O–Si deformation.

3.1.4 Characterization by BET

The isotherm data for N_2 adsorption/desorption analysis of the kaolin sample is illustrated in Fig. 3. This isotherm showed a typical IV isotherm type according to IUPAC classification [19, 20], with a type H_3 hysteresis loop starting at about 0.43 relative pressures and suggesting mesoporous materials [21–23], as well as the existence of the aggregates of platy particles containing slit-shaped pores, with the possibility of the formation of micropores, and a broad pore-size distribution (PSD) [23, 24]. The surface area of the kaolin clay has been found to be equal to $7.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. The parameters of the porosity of the kaolin clay are presented in Table 2. According to the values of V_{mic} and V_{mes} calculated through the T -plot method (Table 2) suggests that this material is characterized by a very low volume of micropores and high volume of mesopores.

The corresponding transformed curve t is reported in Fig. 4. In the field of multimolecular layer thicknesses less than 5.5 \AA , a straight line substantially through the origin is observed. From the slope of this line, we can calculate the external specific area (Table 2). This value is in excellent agreement with the specific area calculated by the BET method.

3.2 Fractal Analysis

The experimental fractal analysis has shown that the degree of surface irregularities can be expressed by the parameter D_S [25, 26]. The fractal dimension can vary from 2 to 3. The upper value 3 corresponds to a totally irregular or rough sur-

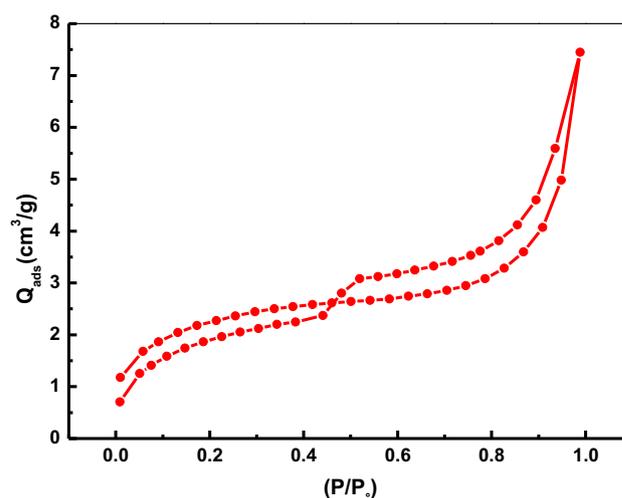


Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherm of Kaolin clay sample after pretreatment

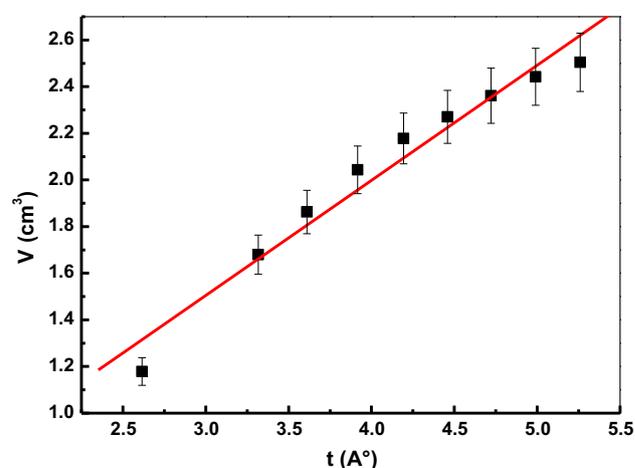


Fig. 4 t -Plots of kaolin clay sample

face, whereas the lowest value of 2 corresponds to a perfectly smooth surface [26].

Adsorption from the gas phase seems to be the most useful for obtaining the surface characteristics of porous adsorbents. Adsorption isotherms of nitrogen have been used to calculate the surface fractal dimension, D_S , [27–31] using the Frankel Halsey Hill (f-FHH) equation. According to this approach, the experimental adsorption V versus the relative pressure P/P_0 was approximated by using the following equation [32].

$$\ln(V) = \frac{-1}{m} \ln\left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right) + C \quad (3)$$

where V is the amount of N_2 adsorbed at the relative pressure p/p_0 , C is a constant, $(-1/m)$ is the slope of the linear segments of $\ln(V)$ versus $\ln(\ln(P_0/P))$, which is related to D_S . The magnitude of the parameter $1/m$ distinguishes two possible adsorption regimes, namely [33]:

Table 2 Parameters of porosity of kaolin clays after pretreatment

S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	C	Q_m (cm ³ /g)	S_{cum} (m ² /g)
7.50	7.58	0.011519	0.000037	0.011481	432.98	1.76	3.95

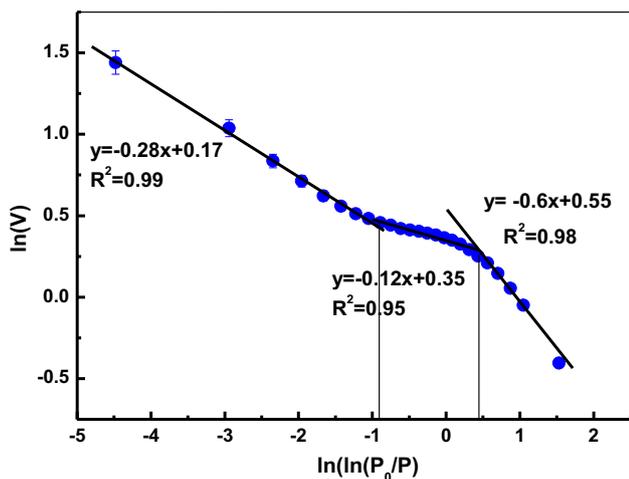


Fig. 5 Plot of $\ln(V)$ versus $\ln(\ln(P_0/P))$ reconstructed from the N_2 gas adsorption isotherm

- the van der Waals regime for $1/m < 1/3$, yielding the surface fractal dimension

$$D_s = 3 \left(1 - \frac{1}{m} \right) \tag{4}$$

- or the capillary condensation regime for $1/m > 1/3$, yielding

$$D_s = 3 - \frac{1}{m} \tag{5}$$

In this work both the $D_s = 3(1 - \frac{1}{m})$ and $D_s = 3 - \frac{1}{m}$ values were used to evaluate fractal dimensions at various ranges of relative pressure.

Figure 5 shows the FHH plot of the kaolin clay. In all cases, there was an excellent linear adjustment for these model equations within the range of these relative pressures, with values for the coefficients $R^2 > 0.95$, indicating that the pore spaces in the clay studied have fractal characteristics. The fractal dimensions calculated from the three linear segments are presented in Table 3.

In both cases, for the van der Waals regime or the capillary condensation regime, the values of the fractal dimensions at medium relative pressures (0.25–0.62) are higher than those at the low and high relative pressures (Table 3). In addition, the values of D_s calculated in the range of low relative pressures are less than those of D_s calculated at high relative pressures. Higher values of the fractal dimensions of the medium relative pressure range can be associated with an increase in the complexity of the pore surface when going

Table 3 Fractal dimensions derived from FHH

Fractal FHH model			
p/p_0	0.01–0.21	0.25–0.62	0.66–0.98
R^2	0.98	0.95	0.99
$(1/m)$	0.60	0.12	0.28
$D = 3(1 - 1/m)$	1.2	2.64	2.16
$D = 3 - (1/m)$	2.4	2.88	2.72

from a low relative pressure, which corresponds to the range of volume micropore filling, to a medium relative pressure, which in turn corresponds to the range of volume mesopore filling. The decrease in the complexity from medium to high relative pressure can be attributed to the appearance of new macropore filling which has less pore surface complexity.

3.3 Investigation of Adsorption

3.3.1 Effect of pH

The variation of the pH of metal solutions is highly affected by the adsorption process for the removal of metal ions from aqueous solutions. The adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions on the kaolin clay was studied as a function of pH that ranged from 2 to 10. The removal of metal ions from aqueous solutions by adsorption was found to be dependent on the solution pH. As shown in Fig. 6a, b. The curves of adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions increase steadily with the increase in pH from 2 to 5 for copper and from 2 to 3 for lead. The decrease in the adsorption below pH 5 and pH 3 can be explained by the fact that at a pH below 5 and 3, the H_3O^+ ions present in the aqueous solutions compete with the free metal ions Cu(II) and Pb(II) for the active sites [34]. The adsorptions of Cu(II) and Pb(II) ions are relatively constant when the equilibrium solution pH was between 5 and 9.5, and between 3 and 10 respectively, with a slight decrease in copper and lead adsorption at a pH of 8, which can be explained by the beginning of the formation of metals hydroxyl. These later are participating in the adsorption and precipitate on kaolin [35], which is confirmed by the increase in the percentage removal at a pH of 9.5 with copper and a pH of 9 and 10 with lead. At these ranges of pH, the % removal of copper and lead are about 97.90 and 99.95%, for copper and lead, respectively.

It should be noted that in the case of lead, the adsorption thereof is very high in the low pH range (98.5%), against that of copper, where the adsorption does not exceed (25%).

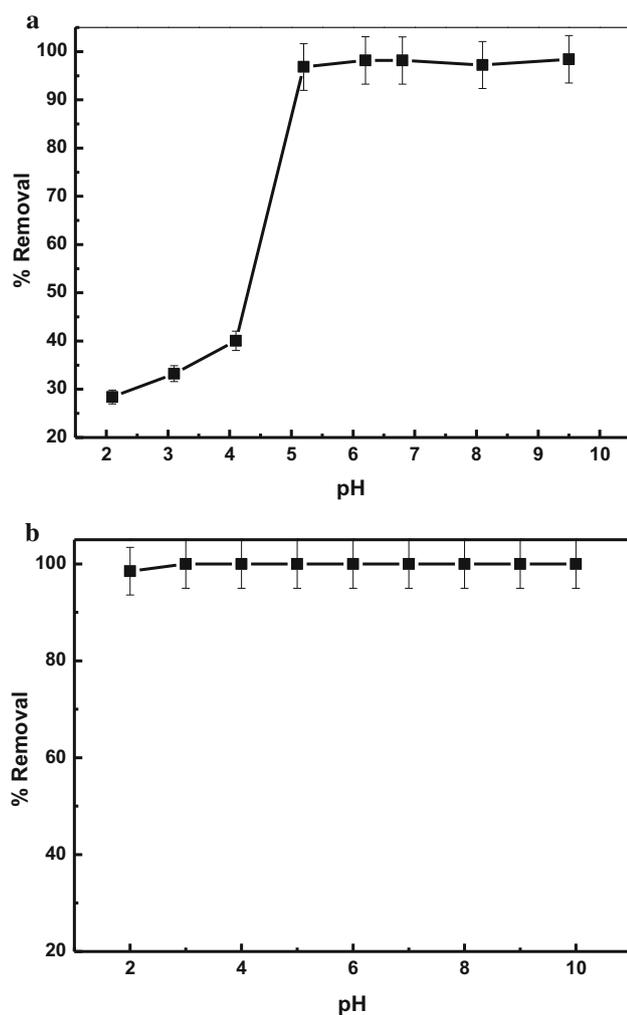


Fig. 6 Percentage of metal adsorbed of **a** Cu(II) and **b** Pb(II) onto kaolin clay surface as a function of pH, $V = 50$ ml, initial concentration 50 mg/l, 25°C , $m_{\text{ads}} = 0.2$ g

This is probably due to the large number of active sites in the surface and electro negativity power of lead with regard to copper.

Compared to other adsorbents, this clay has a very high adsorption capacity for Cu(II) and pb (II) in a wide range of pH [5–9.5] for Cu(II) and pH [3–10] for pb (II).

Other studies have reported that the maximum adsorption efficiency for Pb(II) and Cu(II) ions was obtained at pH of 6 [36–38].

The high adsorption capacity of the studied kaolin, over a wide pH range which is shown in Fig. 6, is an indication of the high density of negative charges of the surface. It can be concluded that the electronic attraction is the main adsorption mechanism for this clay. In addition, there is also a link between the amounts of copper and lead adsorbed, and the pH of the samples amended. In an alkaline medium, the negative charge density of the kaolin surface increases, and the mechanism can be presented in the following ways:

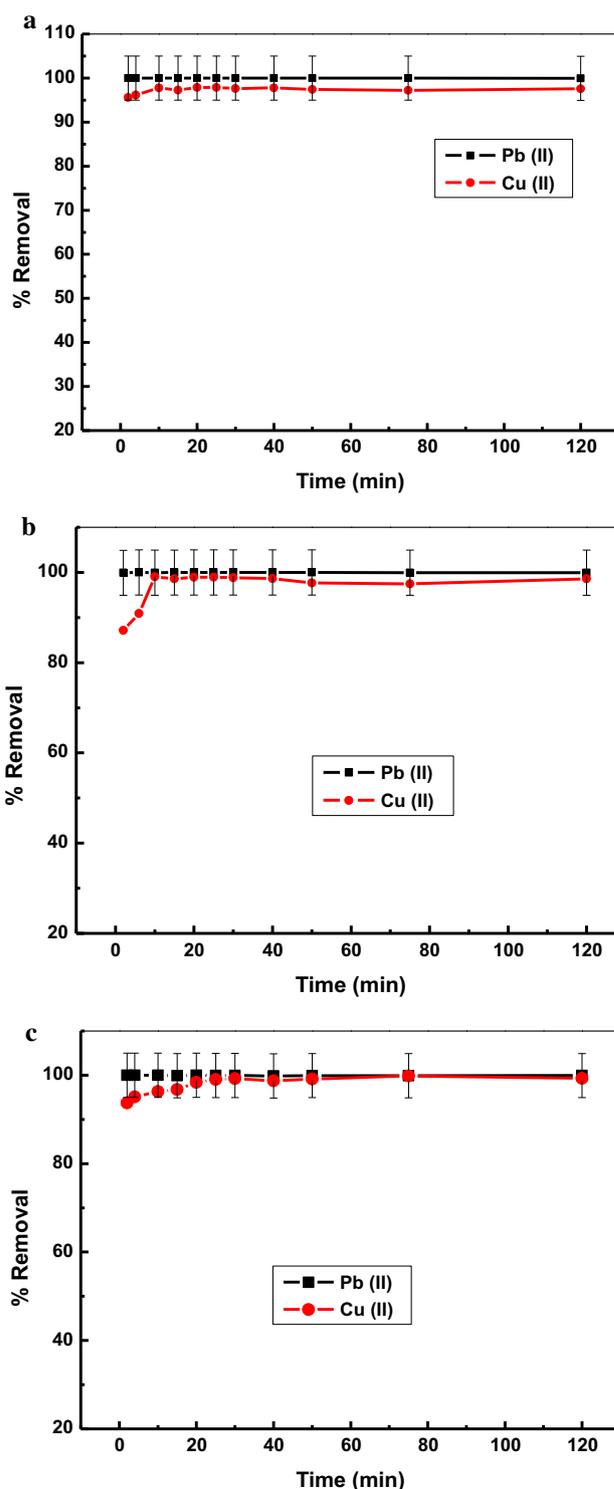


Fig. 7 Effect of time on the % removal of Cu(II) and Pb(II) ions **a** 50, **b** 100, **c** 150 (mg/L) on clay Kaolin, (25 mg/l, 50 ml solution, 25°C , pH 7, 0.2 g adsorbent dose)

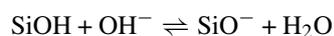
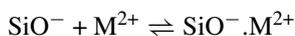


Table 4 Isotherm models and their linear forms [45, 46]

Isotherm model	Equation	Linear form	Plot
Langmuir	$q_t = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T) + \frac{RT}{b} \ln(C_e)$	q_e versus $\ln(C_e)$
Scatchard	$\frac{q_e}{C_e} = q_m k - q_e k$	$\frac{q_e}{C_e} = q_m k - q_e k$	$\frac{q_e}{C_e}$ versus q_e



where $\text{M} = \text{pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

A similar mechanism was proposed by several authors for metal adsorption on different adsorbents [39, 40].

3.3.2 Effect of Contact Time

Figure 7a–c shows the rate of removal of Cu(II) and Pb(II) ions by the kaolin clay. Or, the equilibrium time is reached after the first 10 min for Cu(II) at a concentration of 25 mg L⁻¹ and 50 mg L⁻¹, and in 30 min for Cu(II) at a concentration of 100 mg L⁻¹. The adsorption capacity and percentage removal efficiency of copper increase slightly with increasing the contact time for concentrations of 50 and 100 mg L⁻¹. Still, according to Fig. 7a–c, this material has a very high elimination capacity that exceeds 97.5% for all the concentrations of copper. For lead (Pb(II)), the equilibrium time is reached from the first seconds of the contact between the three concentrations of the lead solution (25, 50 and 100 mg L⁻¹) and the adsorbent, where the rate of removal of lead is higher initially. According to some authors, the initial rapid phase may involve physical adsorption or ion exchange at the surface [41, 42]. In the case of lead, these results are in agreement with the results found by other research working on the adsorption of Pb(II) on mesoporous materials [35]. In addition, this adsorbent has a very high efficiency of removal of lead ions from the solution, where the percentage of removal exceeds 99.95% for all the studied concentrations, which is higher than that of Cu(II). Besides, the adsorption capacity was in a state of dynamic equilibrium with the amount of Cu(II) and Pb(II) adsorbed from the kaolin clay. However, this equilibrium is disturbed by desorption and adsorption phases. According to the fractal analysis, this mesoporous material has a surface of great heterogeneity, with a value of $D_s > 2.50$ (irregular pore surface), causing the formation of heterogeneous binding sites on the surface of the clay, and that’s what drives the metals absorbed and rearrange the coordinating environment around the functional groups, i.e., redistribution of energy between the adsorbate (Cu(II) and Pb(II)) and the adsorbent, which can be one of the parameters which disturbed the equilib-

rium. In other words, the very complex pore structure of the surface of the clay gives it a large storage capacity for pb (II) and Cu(II) ions.

In addition, according to the chemical characterization, the diversity of the presence of element traces such as V₂O₅, ZrO₂, (Table 1) can play the role of a catalyst that increases the adsorption capacity. For the selectivity of adsorption, it was found that retention rates of lead are higher than those of copper (Pb(II) > Cu(II)). Higher concentrations in the adsorption of Pb(II) with regard to Cu(II) might be due to its higher polarizing power. The order of percent removal of the metal ions studied shows that our results are in agreement with other results such as those of Azzam et al. [41], Salehzadeh [43], Sheeba Thavamani and Rajkumar [44], Ali et al. [45]. In addition, the maximum removal percentage of metal ions of lead and copper on the studied kaolin clay is higher than those obtained by these authors.

3.3.3 Adsorption Isotherms

The mechanisms of adsorption are presented using the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Scatchard isotherms, which are the equations most frequently used to represent data on adsorption from solutions. These isotherms were obtained at 25 °C. The isotherm models, their linear forms, and respective coefficients are presented in Table 4.

The first model of Langmuir equation (Table 4) is intended for the homogeneous surface and assumes uniform energies of adsorption onto the surface and no transmigration of the adsorbate in the plane of the surface [7].

Where q_e and q_{max} are the equilibrium and maximum heavy metal adsorption (mg/g), C_e is the equilibrium heavy metal ion concentration in the solution (mg L⁻¹), K_L which is the Langmuir constant (L mg⁻¹) increases with the affinity of the sorbent for the sorbate, and q_{max} represents the maximum adsorption capacity (mg g⁻¹) of the sorbent.

The essential characteristics of the Langmuir isotherm can be expressed in term of a dimensionless equilibrium parameter R_L that is given by the following equation [46].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{6}$$

where C_0 is the initial amount of adsorbate, R_L values between 0 and 1 indicate the suitability of the adsorbent for the adsorbate at the temperature studied.

For the linearized Freundlich, Temkin, and Scatchard adsorption isotherms (Table 4), q_e , C_e reflect the equilibrium heavy metal adsorption (mg/g) and the equilibrium heavy metal ion concentration in the solution (mg L^{-1}), respectively. K_F and n are the Freundlich constants. b and K_T are the Temkin constants, and R is the universal gas constant ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}$). And $B_T = RT/b$ is related to the heat of sorption (J mol^{-1}). A positive value of the constant B_T shows that the adsorption process is endothermic [47]. The constants q_m (mg g^{-1}) and k (L mg^{-1}) are the Scatchard isotherm parameters. Figure 8a, b shows the adsorption isotherms of heavy metal ions on the kaolin clay measured at a pH of 7. Isotherm parameters for the adsorption of Cu(II) and pb (II) ions onto the kaolin adsorbent at 25 °C are shown in Table 5. By comparing the correlation coefficients, it can be concluded that both Temkin and Langmuir isotherm models provide good models for the adsorption system. The model of Langmuir suggests that the adsorption process is monolayer adsorption onto a surface with a finite number of identical sites that are homogeneously distributed over the adsorbent surface [41].

As seen from Table 5 in the Langmuir isotherm, the calculated adsorption capacities for copper and lead are 52.63 and 57.30 mg g^{-1} , respectively. According to several authors, such as Lazarevic [48], McBride [49], Vico [50], the quantity of specifically adsorbed ions on the surface of solids is strongly dependent on metal electronegativity, as discussed above, hydrated ion radii, hydration energy, etc. The hydrated ionic radii of the metals, being Pb^{2+} (4.01 Å) > Cu^{2+} (4.19 Å) [51]. According to Hillel [52], the smaller the ionic radius, and the greater the valence, the more closely and strongly is the ion adsorbed. On the other hand, the greater the ion's hydration, the stronger its hydration enthalpy, the farther it is from the adsorbing surface and the weaker its adsorption.

This is in agreement with our results. On the other hand, the greater the ion's hydration, the stronger its hydration enthalpy, the farther it is from the adsorbing surface and the weaker its adsorption [53, 54], as well as the hydration energy $E_h(\text{Pb}^{2+}) = -1481 \text{ kJ mol}^{-1}$ < Hydration energy of $E_h(\text{Cu}^{2+}) = -2100$. This indicates theoretically a high affinity of Pb cations to the adsorbent and hence higher removal of Pb(II) compared with Cu(II) [53]. This is also in agreement with our results. The R_L and n values obtained (Table 5) according to Langmuir and Freundlich models indicate a favorable adsorption of copper and lead ions ($0 < R_L < 1$, $1 < n < 10$) [35]. The adsorption mechanism is interpreted by chemical interactions ($n > 1$) [55]. So the Freundlich equation did not represent a better model, with regard of R^2 for copper and lead (Table 5). According to the values of 8.50, 70.21 (J/mol) for copper and lead ions, respectively, the process is

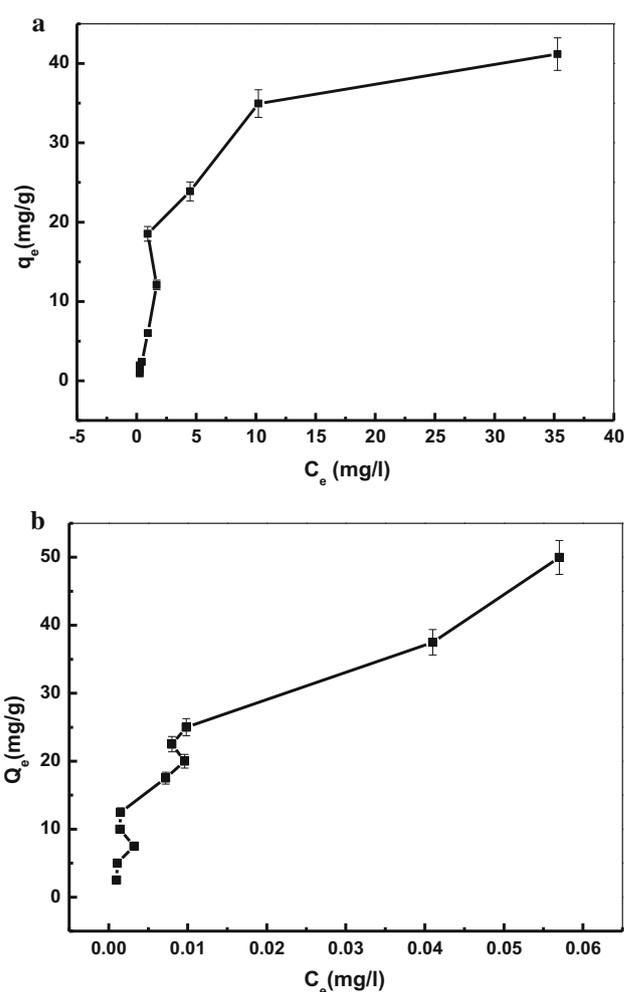


Fig. 8 Adsorption isotherm for copper (a) and lead (b) at pH 7, $V = 50 \text{ ml}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{ads}} = 0.2 \text{ g}$

a physical sorption ($B_T > 20 \text{ kJ/mol}$). The positive value of B_T indicates that the process is endothermic [55]. Based on the K_L , K , and K_T values calculated for the three models, which determine the affinity between copper and lead ions and the surface of kaolin, we found that the affinity between lead ions and the Kaolin surface is higher than that found in the case of copper, according to the Langmuir, Freundlich, and Scatchab models, i.e., $K_{L, \text{Pb}} \gg K_{L, \text{Cu}}$, $K_{F, \text{Pb}} \gg K_{F, \text{Cu}}$ and $K_{\text{Pb}} \gg K_{\text{Cu}}$, respectively (Table 5), but in the model of Temkin, we found $K_{T, \text{Cu}} \gg K_{T, \text{Pb}}$.

According to Scatchab plot, the deviation from linearity obtained implies that the surface of the adsorbent presents many types of binding sites with distinct affinities present on the surface of the kaolin [47]. This is confirmed by the values of (R^2) obtained, ($R^2 = 0.019$ for Cu(II), $R^2 = 0.28$ for Pb(II)), and in agreement with our results obtained according to the fractal analysis and the kinetic study discussed, whereas R^2 of Scatchab plot and D_s of FHH plot implies that the clay studied has a great heterogeneity of surface.

Table 5 Isotherm constants for lead and copper adsorption onto kaolin adsorbent

	Langmuir				Freundlich			Temkin				Scartchab	
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L (mg/L)	K_F	n	R^2	b	B (J/mol)	K_T (L/mg)	R^2	q_m (mg/g)	K (L/mg)
Copper	52.63	0.00257	0.90	0.88	5.56	1.31	0.82	291.52	8.50	3.98	0.93	41.18	0.08
Lead	57.30	70.64	0.90	0.000283	281.46	1.75	0.81	35.30	70.21	1.14	0.90	49.99	50.01

Table 6 Comparison of maximum adsorption capacity of different clays for the removal of Pb(II) and Cu(II) ions

Adsorbent	Q_{max} (mg/g)		Refs.
	Pb(II)	Cu(II)	
Natural clay	–	15.41	[39]
Kaolinite clay	4.76	–	[56]
Turkish kaolinite clay	31.75	–	[40]
Kaolinite clay	16.16	–	[57]
Modification with sodium tetraborat of same kaolinite clay	42.92	–	[57]
Spiolite	13.8	–	[58]
Kaolinite clay	–	48.64	[59]
Natural sorbents	62.2	–	[60]
Kaolinite	–	9.2	[61]
Activated kaolinite	–	10.1	[61]
Montmorillonite	–	31.8	[61]
Activated montmorillonite	–	32.3	[61]
Kaolinite clay	57.30	52.63	This work

Moreover, The higher maximum Pb(II) and Cu(II) sorption capacity calculated from Langmuir isotherm (q_m) values could be related to the more negative potential of the kaolin surface. Many workers have experimented other clays as low-cost adsorbents for metal ion removal such as those listed in references [39, 40, 56–61]. A comparison of the maximum uptake of Pb(II) and Cu(II) ions onto different kaolin clays and other clays are given in Table 6. According to the q_m values presented, the adsorption capacity of the clay used in the present study is significant, which may be related to the type and density of active sites responsible for the adsorption of metal ions from the solution. Therefore, the kaolin studied is considered to be excellent and a potential adsorbent for copper and lead ions removal from aqueous solutions.

3.3.4 Kinetic of Adsorption

The experimental results for this clay show a rapid initial adsorption rate as shown in (Fig. 7). The copper and lead metal ions interact easily with the active sites available in the adsorbent surface.

The sorption kinetic models can be divided into two main types: a reaction-based model and diffusion-based model.

Reaction-Based Model In order to calculate the adsorption rate constants of copper and lead, the second-order reaction kinetic was applied for both metals. The pseudo-second-order model considers the rate-limiting step in the adsorption of heavy metals is a chemisorption involving valence forces through sharing or exchange of electrons between the adsorbent and the adsorbate [36, 62]. The rate of removal of copper and lead ions concentration at 25 °C shows that Cu(II) and Pb(II) ions removal by raw kaolin follows second-order rate kinetics, satisfying the equation given by Liang et al. [47]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{7}$$

where K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) is the rate constant for second-order kinetics, q_e is the maximum adsorption loading, K_2 and q_e were calculated from the intercept and slope of the plot of t/q_t versus t (Fig. 9a, b). The linearity plot of t/q_t versus t indicates a good agreement of experimental q_e values with those derived from the second-order kinetic model.

For copper, the correlation coefficients for the second-order kinetic model are all equal to 0.9999. The calculated q_e values were found to be 6.09, 12.30 and 24.90 $mg\ g^{-1}$ at 25, 50 and 100 $mg\ L^{-1}$, respectively, which are in agreement with the experimental data: 6.09, 12.31 and 24.89 at 25, 50 and 100 $mg\ L^{-1}$, respectively. The rate constants calculated were found to be – 16.93, 0.82 and 0.17 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) at 25, 50 and 100 $mg\ L^{-1}$, respectively. On the other hand for lead, the correlation coefficients are all equal to 0.9999. The calculated q_e values were found to be 6.24, 12.49, and 24.97 $mg\ g^{-1}$ at 25, 50 and 100 $mg\ L^{-1}$, respectively, which are in agreement with the experimental data: 6.24, 12.49, and 24.97. The rate constants calculated were found to be – 17.79, – 8.76 and – 11.05 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) at 25, 50 and 100 $mg\ L^{-1}$, respectively. The rate constants of copper and lead show that the rate of removal increases with increasing the solution concentration from 25 to 50 $mg\ L^{-1}$ and decreases from 50 to 100 $mg\ L^{-1}$. This decrease can be related to the decrease in the active sites available on the adsorbent surface.

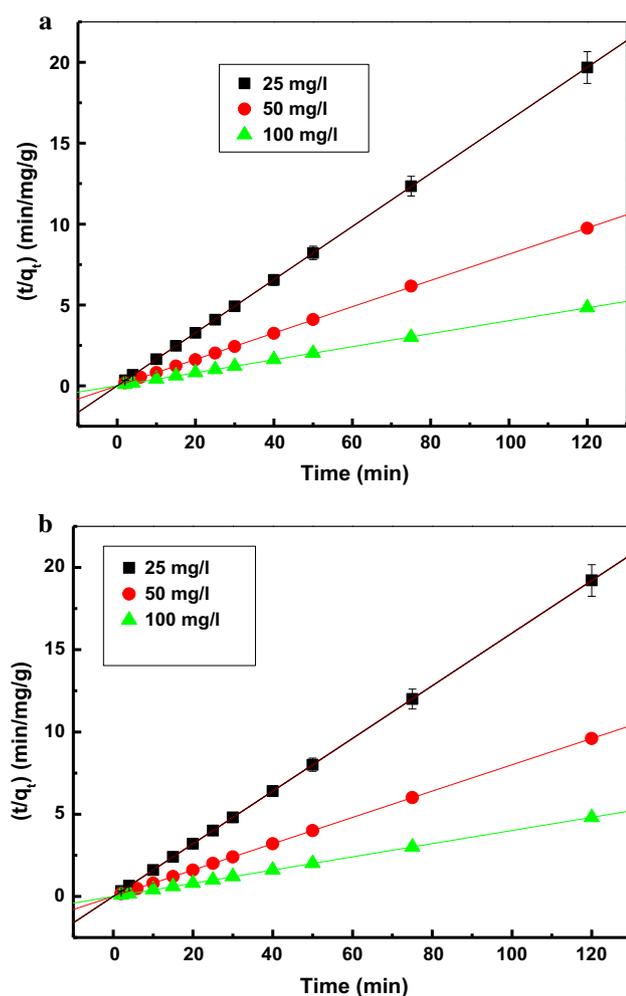


Fig. 9 Pseudo-second-order model for **a** Cu(II) and **b** Pb(II) adsorption onto clay Kaolin

Diffusion-Based Models The pseudo-second-order kinetic model clearly showed a perfect fit, but could not identify the diffusion mechanism. For that, the kinetic results were then analyzed by using external diffusion and internal diffusion models.

External Diffusion Model If external diffusion of metal cations is the rate-limiting step, one can apply the equation below (Eq. 8) which can be fitted into sorption data with some success [63].

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (8)$$

where C_0 , C_t , A/V , and t are the initial metal concentration at time t , the external sorption area to the total solution volume, and sorption time, respectively. The external diffusion coefficient k_f (cm s^{-1}) can be calculated from the slope of the straight line obtained from Eq. (8).

Table 7 External and internal diffusion models parameters for Cu(II) and pb (II) adsorption

External diffusion parameters			Internal diffusion parameters	
C_0 (mg/l)	k_f ($\text{cm s}^{-1} \times 10^{-6}$)	R^2	k_d ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	R^2
<i>Pb(II)</i>				
25	0.538	0.88	-0.0004	0.73
50	1.187	0.86	0.0015	0.15
100	0.059	0.40	-0.0088	0.65
<i>Cu(II)</i>				
25	0.879	0.98	0.0452	0.82
50	3.518	0.85	0.5299	0.82
100	0.527	0.94	0.3377	0.95

The parameters for the external diffusion model are shown in Table 7. The external diffusion model shows excellent correlation with the sorption data of Cu(II) and Pb(II) at the initial stage ($t < 20$ min) in all studied concentrations and with high correlation coefficients obtained ($R^2 > 0.85$), except in the case of Pb(II) at 100 mg L^{-1} . This would indicate that the sorption of pb (II) and Cu(II) are probably a surface process occurring on the exterior of the sorbent particle. Table 7 shows that k_f values increase with the increase of the initial Pb(II) and Cu(II) concentration from 25 to 50 mg L^{-1} . It decreases then from 50 to 100 mg L^{-1} for both metals. This decrease can be explained by the lower competition for the sorption surface sites at lower concentrations. At higher concentrations, ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$), the competition for the surface active sites will be high, and consequently, lower sorption rates are obtained, as explained by Yahya et al. [60].

Internal Diffusion Model Contribution of intraparticle diffusion mechanism can be tested by applying the Weber and Morris equation [64]. The intraparticle diffusion plots (q_t vs. $t^{0.5}$) according to the equation [65]:

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (9)$$

where q_t , k_i , t are the surface concentrations of the adsorbate at time t (mg g^{-1}), the internal diffusion coefficient ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), and sorption time (min).

According to this model, the plot of uptake, q_t , versus the square root of time ($t^{1/2}$) should be linear if intraparticle diffusion is involved in the adsorption process, and if these lines pass through the origin, then the intraparticle diffusion is the rate-controlling step. If the plots are not totally linear, and do not pass through the origin, then intraparticle diffusion could not be the only mechanism involved [64].

Smaller R^2 values, in the initial stage (Table 7), show that the experimental data don't fit the model very well. Moreover, this line does not pass through the origin (Fig. 10) which

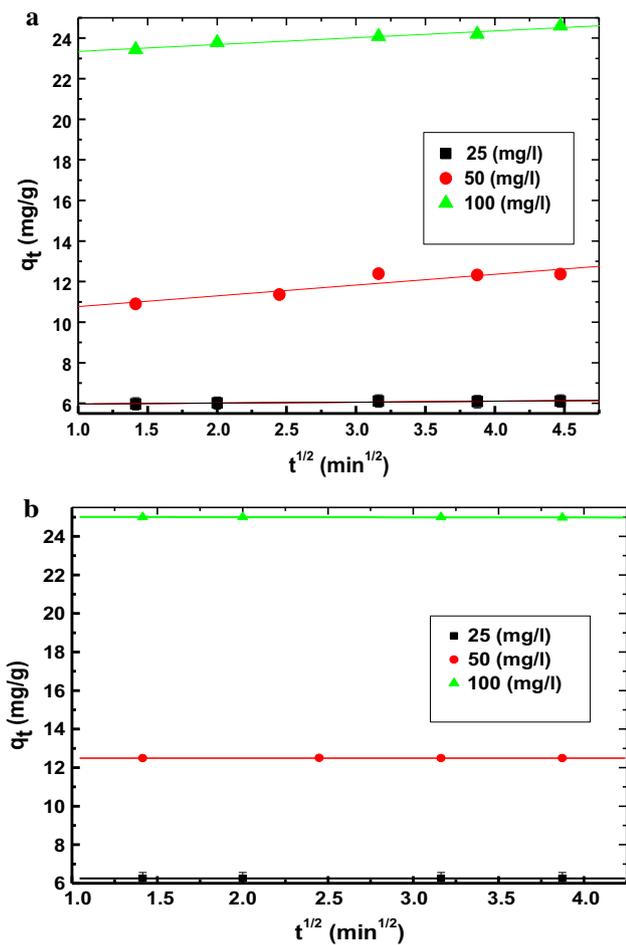


Fig. 10 Plots of internal diffusion model for a Cu(II), b pb (II) adsorption

indicates that external diffusion is the dominant process at the earlier stages of interaction. Due to the adsorbent surface heterogeneity quantified by the fractal dimension and the presence of several active trace element (Table 1), these results are in agreement with the results obtained by Yahya et al. [60] who worked on the sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents. The low value of the correlation coefficient of Pb(II) which is lower than that of Cu(II) at $t < 20$ min (Table 7) can be explained by the fact that copper diffuses easily into the kaolin while the Pb(II) resists. According to Kaoser et al. [66], this behavior would be explained by the larger ionic radius for Pb (121 pm) than for copper (73 pm).

3.3.5 Effect of Temperature

The effect of temperature on the percentage removal of Cu(II) and Pb(II) by the kaolin is investigated using 0.2 g of clays for a 150-min adsorption process with a stirring speed of

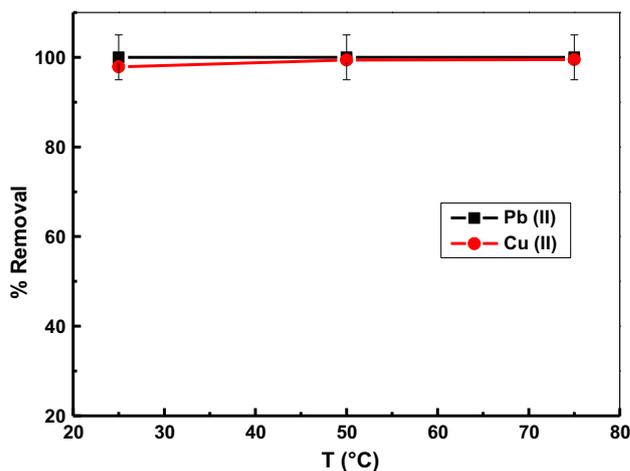


Fig. 11 Percentage of metal adsorbed of a Cu(II) and b Pb(II) onto kaolin clay surface as a function of pH, $V = 50$ ml, initial concentration 50 mg/l, 25 °C, $m_{ads} = 0.2$ g

200 rpm, by varying the temperature (25, 50 and 75 °C) as shown in Fig. 11.

The Cu(II) percentage removal increased from 97.87 to 99.39 as the temperature increased from 25 to 50 °C. For Pb(II), the percentage removal of Pb(II) ions at these temperatures, increased slightly from 99.995 to 99.998%. But from 50 to 75 °C the removal % increased slightly from 99.39 to 99.50 and remained constant for Cu(II) and Pb(II) respectively. Based on the removal percentages of copper and lead at these three temperatures, it can be said that all lead ions were adsorbed on the surface of the adsorbent at 25 °C, whereas that of copper required a higher temperature, (50 °C) in order to eliminate more than 99.50%.

This increase can be assigned to the increased mobility of copper ions and to their tendency to adsorb from the solution to the surface of the adsorbent as well as to a greater activity of binding sites as the temperature increases [36]. The invariance of removal percentage of copper and lead between 50 and 75 °C, confirms what has been stated, i.e., almost all ions were adsorbed, and the desorption phenomenon of Cu(II) and Pb(II) started at higher temperatures, which may be due to the damaging of the adsorbent surface [36].

3.3.6 Thermodynamic Parameters

The determination of thermodynamic parameters has a great importance to evaluate the spontaneity and the heat change of the adsorption processes.

The amount of Cu(II) uptakes at 298.15 K was calculated to obtain the thermodynamic parameters which were evaluated using the Van't Hoff equation [67]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{10}$$

Table 8 Thermodynamic parameters for the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions onto kaolin clay

Temperature (°C)	k_{ad} (dimensionless)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
<i>Cu(II)</i>				
25	11.50	- 6.06	25.82	0.10
50	40.86	- 9.97		
75	50.13	- 11.33		
<i>Pb(II)</i>				
25	5434.53	- 21.31	16.95	0.13
50	13888.63	- 25.62		
75	14204.29	- 27.67		

where K_d is the thermodynamic parameters equilibrium constant for the adsorption process,

The values of (K_{ad}) were defined as follows:

$$K_{ad} = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

ΔS° and ΔH° , the entropy (kJ/mol K) and enthalpy (kJ/mol) change of adsorption, respectively, R is the universal gas constant (8.314×10^{-3} kJ mol⁻¹ K⁻¹), and T is the absolute temperature (K).

The free energy change of adsorption ΔG_{ads}° was calculated by using the following equation:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln K_d \quad (12)$$

where R is the universal gas constant and T is the Kelvin temperature [46].

The slope and the intercept of the plots of $\ln K_{ad}$ versus $1/T$ were used to determine the ΔH° and ΔS° values, according to the van't Hoff plot of $\ln K_{ad}$ versus $1/T$.

The calculated thermodynamic parameters which consist of K_{ad} , ΔH° , ΔS° , and ΔG° are given in Table 8. In comparison, the adsorption efficiency calculated by K_{ad} values for Pb(II) ions for 25, 50, and 75 °C are much higher than those of K_{ad} of Cu(II) adsorbed on kaolin (Table 6), which confirmed the high affinity between Pb(II) and the surface of kaolin, than Cu(II).

The negative value of ΔG° indicates that the sorption of Cu(II) and Pb(II) ions onto the raw kaolin adsorbent was spontaneous and feasible processes. The positive value of ΔH° indicates that the adsorption reaction is endothermic; in the case of copper the value above 20 kJ mol⁻¹ indicates that the process is predominantly governed by chemical interactions in contrast to lead ions. The positive values of ΔS° indicate that a randomness increase at the solid–liquid interface through the adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto the raw kaolin. The amount of copper and lead adsorbed on the adsorbent increased by increasing the temperature indicating the process to be endothermic.

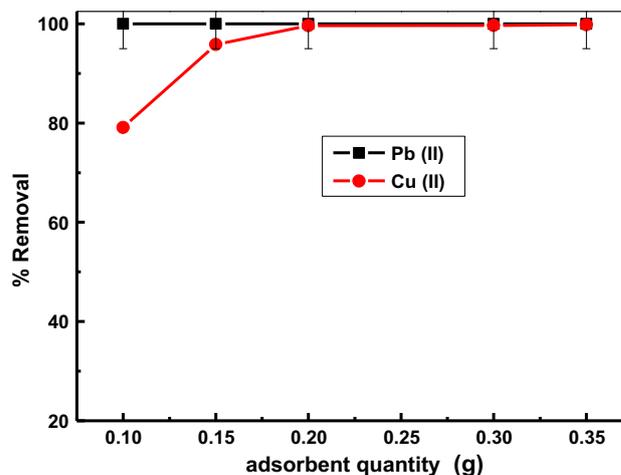


Fig. 12 Effect of adsorbent quantity on Cu(II) and Pb(II) removal for kaolin clay ($C_0 = 50$ mg/L, pH 7, contact time 120 min, $T = 298$ K)

3.3.7 Effect of the Amount Kaolin Clay

At optimum pH values (pH 7), the effect of adsorbent quantity was studied using a solution of 50 mg/L of Cu(II) and Pb(II) with amounts varying from 50 to 350 mg. The results are presented in Fig. 11. As can be observed in this figure, the quantitative removal of Cu(II) increased, with increasing the amount of clay. With a dose of kaolin clay less than 200 mg, this latter dose represents the optimum clay dosage required to eliminate the 50 mg/L of Cu(II) ion. However, the amount of adsorbed ions reaches a near constant value when the adsorbent amount is 0.2 g or more. In this case, the increase in the efficiency can be explained by the increase in the surface area. In case of lead ions, the percentage of removal of lead ions is higher than 99.99% for all the quantities of clays used, as shown in Fig. 12.

The highest efficiency of the removal of lead at a low dose of kaolin can be explained by the effect of the higher electronegativity of Pb(II) (2.33) than that of Cu(II) (1.90) and the large amounts of functional groups available on the adsorbent.

4 Conclusion

As a new adsorbent, kaolin clay pretreated was used for the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from contaminated water. The XRD and XRF analyses showed, respectively, the presence of the phases and the chemical composition of the kaolin clay. The general features of the OH stretching absorption bands are well established for kaolin. The specific surface obtained using BET method is $7.5 \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$ and is similar to those of other kaolin. In addition, this work indicated that the kaolin clay can be used as an efficient low-cost adsorbent. The Scatchard plot analysis revealed the great heterogeneous surface of kaolin and was confirmed by the fractal analysis suggesting that there is an irregular pore surface. This material is characterized by a very reactive surface toward copper and lead ions; which has a greater ability to remove these ions under normal conditions of temperature and pH (25 °C and pH 7). Thermodynamic data indicated the spontaneity and the endothermic nature of the adsorption process; data were best fitted with the model of Temkin isotherm. The experimental results of kinetics showed a more rapid initial adsorption rate of lead than that of copper ions. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) were well fitted by the pseudo-second-order reaction kinetic.

References

- Tchounwou, P.B.; Yedjou, C.G.; Patlolla, A.K.; Sutton, D.J.: Heavy metal toxicity and the environment. *Mol. Clin. Environ. Toxicol.* **101**, 133–164 (2012)
- Gupta, P.; Diwan, B.: Bacterial, bacterial exopolysaccharide mediated heavy metal removal: a review on biosynthesis, mechanism and remediation strategie. *Biotechnol. Rep.* **13**, 7–58 (2017)
- Ibrahim, W.M.; Hassan, A.F.; Azab, Y.A.: Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* **3**, 241–249 (2016)
- Shabani, K.S.; Aredejani, F.D.; Singh, R.N.; Marandi, R.; Soleimanyfar, H.: Numerical modeling of Cu^{2+} and Mn^{2+} ions biosorption by *Aspergillus niger* fungal biomass in a continuous reactor. *Arch. Min. Sci.* **56**(3), 461–476 (2011)
- Shabani, K.S.; Ardejani, F.D.; Badii, K.; Olya, M.E.: Preparation and characterization of novel nanomineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution batch and continuous systems. *Arab. J. Chem.* **10**, 3108–3127 (2017)
- Danil de Namor, A.F.; El Gamouz, A.; Frangie, S.; Martinez, V.; Valiente, L.; Webb, O.A.: Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *J. Hazard. Mater.* **241–242**, 14–31 (2012)
- Selim, K.A.; El-Tawil, R.S.; Rostom, M.: Utilization of surface modified phyllosilicate for heavy metals removal from aqueous solutions. *Egypt. J. Petrol.* **27**, 393–401 (2017)
- Kamaraj, R.; Ganesan, P.; Lakshmi, J.; Vasudevan, S.: Removal of copper from water by electrocoagulation process—effect of alternating current (AC) and direct current (DC). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **20**, 399–412 (2013)
- Vasudevan, S.; Lakshmi, J.; Packiyam, M.: Electrocoagulation studies on removal of cadmium using magnesium electrode. *J. Appl. Electrochem.* **40**, 2023–2032 (2010)
- Vasudevan, S.; Lakshmi, J.; Sozhan, G.: Electrocoagulation Studies on the Removal of Copper from Water Using Mild Steel electrode. *Water Environ. Res.* **84**, 209–219 (2012)
- Vasudevan, S.; Lakshmi, J.; Layara, J.; Sozhan, G.: Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminum, aluminum alloy and mild steel anodes. *Hazard. Mater.* **164**, 1480–1486 (2009)
- Vasudevan, S.; Lakshmi, J.; Vanathi, R.: Electrochemical coagulation for chromium removal: process optimization, kinetics, isotherm and sludge characterization. *Clean* **38**, 9–16 (2010)
- Murray, H.H.: *Applied Clay Mineralogy*, vol. 2, 1st edn. Elsevier Science, Amsterdam (2006)
- Saikia, B.J.; Parthasarathy, G.: Fourier transform infrared spectroscopic characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *J. Mod. Phys.* **1**, 206–210 (2010)
- Kiros, A.; Gholap, A.V.; Gigante, G.E.: Fourier transform infrared spectroscopic characterization of clay minerals from rocks of Lalibela churches, Ethiopia. *Int. J. Phys. Sci.* **8**(3), 109–119 (2013)
- Djomgoue, P.; Njopwouo, D.: FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* **3**, 275–282 (2013)
- Diko, M.; Ekosse, G.: Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analyses of Kaolinitic Clays from South Africa And Cameroon. *J. Ogola Acta Geodyn. Geomater.* **13**(2), 149–158 (2016)
- Vaculikova, L.; Plevova, E.; Vallova, S.; Koutnik, I.: Characterization and differentiation of Kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodyn. Geomater.* **8**, 59–67 (2011)
- Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.: Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985)
- Bergaya, F.; Lagaly, G.: *Handbook of Clay Science*, 2nd edn. Elsevier B.V, Amsterdam (2013)
- Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edn. Academic Press, London (1982)
- Brunauer, S.; Emmett, P.E.; Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938)
- Li, A.; Ding, W.; He, J.; Dai, P.; Yin, S.; Xie, F.: Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich shale reservoirs: a case study of lower Cambrian Qiongzhusi formation in Malong block of eastern Yunnan Province, South China. *Mar. Pet. Geol.* **70**, 46–57 (2016)
- Sing, K.S.W.: The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. *Colloids Surf.* **38**, 113–124 (1989)
- Sing, K.S.W.: Physisorption of gases by carbon blacks. *Carbon* **32**, 1311–1317 (1994)
- Liu, X.; Xiong, J.; Liang, L.: Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **22**, 62–72 (2015)
- Celis, R.; Cornejo, J.; Hermosin, M.C.: Textural properties of synthetic clay-ferrihydrite associations. *Clay Miner.* **33**, 395–407 (1998)
- Helmy, A.K.; Ferreira, E.A.; De Bussetti, S.G.; Peinemann, N.: Surface areas of kaolin, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and hydroxy-Al montmorillonite. *Colloid Polym. Sci.* **276**, 539–543 (1998)
- Hajnos, M.; Korsunskaja, L.; Pachepsky, Y.: Soil pore surface properties in managed grasslands. *Soil Tillage Res.* **55**, 63–70 (2000)
- Zhang, S.; Tang, S.; Tang, D.; Huang, W.; Pan, Z.: Determining fractal dimensions of coal pores by FHH model: problems and effects. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **21**, 929–939 (2014)



31. Yang, F.; Ning, Z.; Liu, H.: Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China. *Fuel* **115**, 378–384 (2014)
32. Pfeifer, P.; Cole, M.W.: Fractals in surface science: scattering and thermodynamics of adsorbed films II. *New J. Phys.* **14**, 221–232 (1990)
33. Sokolowska, Z.; Borowko, M.; Reszko-Zygmunt, J.; Sokolowski, S.: Adsorption of nitrogen and water vapor by alluvial soils. *Geoderma* **107**, 33–54 (2002)
34. Gonte, R.; Balasubramanian, K.: Heavy and toxic metal uptake by mesoporous hypercrosslinked SMA beads: isotherms and kinetics. *J. Saudi Chem. Soc.* **20**, 579–590 (2016)
35. Lee, J.Y.; Chen, C.H.; Cheng, S.; Li, H.Y.: Adsorption of Pb(II) and Cu(II) metal ions on functionalized large-pore mesoporous silica. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **13**, 65–76 (2016)
36. Golkhah, S.; Mousavi, H.Z.; Shirkan, H.; Khaligh, A.: Removal of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions by cadmium sulfide nanoparticles. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**(2), 105–117 (2017)
37. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A.: Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *J. Hazard. Mater.* **170**, 969–977 (2009)
38. Yu, B.; Xu, J.; Liu, J.-H.; Yang, S.-T.; Luo, J.; Zhou, Q.; Wan, J.; Liao, R.; Wang, H.; Liu, Y.: Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide–chitosan aerogel. *J. Environ. Chem. Eng.* **1**, 1044–1050 (2013)
39. El Ass, K.: Adsorption of cadmium and copper onto natural clay: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Glob. NEST J.* **20**(2), 198–207 (2018)
40. Sari, A.; Tuzen, M.; Soylak, M.; Citak, D.: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.* **149**, 283–291 (2007)
41. Azzam, A.M.; El-Wakeel, S.T.; Mostafa, B.B.; El-Shahat, M.: Removal of Pb, Cd, Cu and Ni from aqueous solution using nano scale zero valent iron particles. *J. Environ. Chem. Eng.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.048>
42. Sana, Z.A.; Makshoof, A.; Muhammad, S.; Muhammad, I.D.: Simultaneous removal of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) from aqueous solutions by adsorption on *Triticum aestivum* a green approach. *Hydrol. Curr. Res.* **2**, 4 (2011)
43. Jaber, S.: Removal of heavy metals Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Fe³⁺ from aqueous solutions by using *Xanthium pensylvanicum*. *Leonardo J. Sci.* **2013**, 10–97 (2013)
44. Sheeba Thavamani, S.: Removal of Cr(VI), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from aqueous solutions by adsorption on alumina. *Res. J. Chem. Sci.* **3**(8), 44–48 (2013)
45. Ali, S.; Athar, M.; Salman, M.; Din, M.I.: Simultaneous removal of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) from aqueous solutions by adsorption on *Triticum aestivum*—a green approach. *Hydrol. Curr. Res.* **2**, 118 (2011). <https://doi.org/10.4172/2157-7587.1000118>
46. Demirbas, A.; Sari, A.; Isildak, O.: Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. *J. Hazard. Mater.* **B135**, 23–226 (2006)
47. Liang, L.; He, J.; Wei, M.; Evans, D.G.; Duan, X.: Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* **B133**, 119–128 (2016)
48. Lazarevic, S.; Jankovic-Castvan, I.; Jovanovic, D.; Milonjic, S.; Janackovic, D.; Petrovic, R.: Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Appl. Clay Sci.* **37**, 47–57 (2007)
49. McBride, M.B.: Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York (1994)
50. Vico, L.: Acid-base behaviour an Cu²⁺ and Zn²⁺ complexation properties of the sepiolite/water interface. *Chem. Geol.* **198**, 213–222 (2003)
51. Lide, D.R.: Handbook of Chemistry and Physics, 79th edn. CRC Press, Boca Raton (1998)
52. Hillel, D.: Environmental Soil Physics. Academic Press, San Diego (1998)
53. Amarasinghe, B.M.W.P.K.; Williams, R.A.: Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chem. Eng. J.* **132**, 299–309 (2007)
54. Ricordel, S.; Taha, S.; Cisse, I.; Dorange, G.: Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Sep. Purif. Technol.* **24**, 389–401 (2001)
55. Figen, G.; Bahar, B.: Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *J. Mol. Liq.* **243**, 790–798 (2017)
56. Orumwense, F.F.O.: Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **65**, 363–369 (1996)
57. Unuabonah, E.I.; Adebowale, K.O.; Olu-Owolabi, B.I.; Yang, L.Z.; Kong, L.X.: Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies. *Hydrometallurgy* **93**, 1–9 (2008)
58. Padilla-Ortega, E.; Leyva-Ramos, R.; Mendoza-Barron, J.; Guerrero-Coronado, R.M.; Jacobo-Azuara, A.; Aragon-Piña, A.: Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto sepiolite. *Adsorpt. Sci. Technol.* **29**(6), 569–584 (2011)
59. Chouchane, T.; Yahi, M.; Boukari, A.; Balaska, A.; Chouchane, S.: Adsorption du cuivre en solution par le kaolin. *J. Mater. Environ. Sci.* **7**(8), 2825–2842 (2016)
60. Al-Degs, Y.S.; El-Barghouthi, M.I.; Issa, A.A.; Khraisheh, M.A.; Walker, G.M.: Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. *Water Res.* **40**(26), 45–2658 (2006)
61. Bhattacharyya, K.G.; Sen Gupta, S.: Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: an insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination* **272**, 66–75 (2011)
62. Panadare, D.C.; Lade, V.G.; Rathod, V.K.: Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solution onto the waste sweet lime peels (SLP): equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Desalin. Water Treat.* **52**, 7822–7837 (2014)
63. Lee, C.K.; Low, K.S.; Chew, S.L.: Removal of anionic dyes by water hyacinth roots. *Adv. Environ. Res.* **3**, 343–351 (1999)
64. Okoronkwo, A.E.; Anwasi, S.: Biosorption modeling of copper and zinc adsorption from aqueous solution by *Tithonia diversifolia*. In: CSN Conference Proceeding, pp. 92–102. Chemical Society of Nigeria, Deltachem (2008)
65. Weber, W.J.; Morris, J.C.: Kinetics of adsorption of carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* **89**, 31–63 (1963)
66. Kaaser, S.; Barrington, S.; Elektorowicz, M.; Wang, L.: Effect of Pb and Cd on Cu adsorption by sand-bentonite liners». *Can. J. Civ. Eng.* **32**(1), 241–249 (2005)
67. Tan, I.A.W.; Ahmad, A.L.; Hameed, B.H.: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **164**, 473–482 (2009)

Study and Elucidation of Fractal Dimension in Anionic and Cationic Clays: Relationship between Fractal Dimensions to the Amount Adsorbed and Pore Size

BAHAH Salah^a, NACEF Saci^b, CHEBLI Derradji^c, DJELLOULI Brahim^d
and BOUGUETTOUCHA Abdallah^{e,*}

Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), Département de Génie des Procédés,
Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000 Sétif, Algérie.

E-mail: ^abahsal_2007@yahoo.fr, ^bnacef_s@yahoo.fr, ^cderradji_chebli@yahoo.fr,
^dbdjhim@yahoo.fr, ^{e*}abdallah.bouguetoucha@univ-setif.dz

Keywords: Anionic clays; Cationic clays; Fractal dimension; geometrical heterogeneity; Frenkel-Halsey-Hill model

Abstract. In order to search the correlation between textural properties and geometrical heterogeneity in clays, as characterized by the surface fractal dimension. We used three different cationic clays; namely Kaolin of Hamam Dbagh, Montmorillonite (Mt) of Maghnia and a sample prepared from Sodium Montmorillonite (Na-Mt)); and three different synthetic anionic clays, ZnAlCO₃, MgAlCO₃ at a molar ratio equal to three (R=3), and NiAlCO₃ with different molar ratios (R=2, R=3 and R= 4). This D_s, parameter was evaluated from nitrogen (N₂) analysis gas. The fractal Frenkel-Halsey-Hill (FHH) (D_s) models; was used to estimate the surface fractal dimensions at two ranges of relative pressure. The first between, 0.08 and 0.22, which were found D_s to be 2.59, 2.53 and 2.68 from Kaolin, Montmorillonite and Sodium Montmorillonite clays, respectively, and 2.33, 2.61, 2.53, 2.56 and 2.56 for ZnAlCO₃ and MgAlCO₃, NiAlCO₃ (2, 3 and 4), respectively. And other at medium relative pressure, which there was an excellent linear adjustment for F-H-H equation within the range between 0.37 and 0.82, which were found D_s to be 2.77, 2.64 and 2.82 for Kaolinite, Montmorillonite and Sodium Montmorillonite clays respectively, and 2.68, 2.64, 2.40, 2.60, 2.47 for ZnAlCO₃, MgAlCO₃, NiAlCO₃ (2, 3 and 4), respectively. SEM characterization confirmed the heterogeneous distribution of the particles and the BET analysis confirmed the fractal nature of the surface of these materials.

1. Introduction

Orderly and disordered porous structure solids are two classes of materials used in many applications. Pore structure, distribution, size, shape, reagents are among the factors that affect surface structure.

Because of their potential effects on the reactivity of materials, and relationship with ordered surface porosity; distribution, pore sizes, and structure stability; are the subjects of several scientific works such as, for example, Siyang Wang et al, Guodong Deng et al, and Sarang M et al [1-3]. As well, Sarang M et al, during his works on a model ordered mesoporous lithium-ion battery anodes, they find, a relationship between pore sizes, and surface texture. So that, the evolution of metal oxide anode mesostructure during battery operation is greatly affected by the initial mesopore dimensions and the surface becomes more heterogeneous with small mesopores (≈9 nm) during the first two charge–discharge cycles, conversely, with anodes that have larger ordered mesopores (17-28 nm). Moreover, this preservation of ordered structure has resulted in a significant improvement in capacity retention. On the other hand, the solids of heterogeneous surface in anionic and cationic clays train a very significant particular family used in different applicability, as adsorbents, catalysis and catalyst precursor. Importance of the irregular surface led certain researchers to investigate the role of this property of several types of cationic clays, [4-6] and others on the other hand, there are not many, or rare, authors who studied this property in anionic clays. The last families of anionic clays or Layered double hydroxides (LDH) are a family of layered inorganic materials according to

structure this, consists of positively charged metal hydroxide sheets with anions located between the layers to compensate the positive layer charges. The composition of LDH is generally, represented by the following equation [7-11]:



Where, M^{2+} represents divalent cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}), M^{3+} represents trivalent cations (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+}), A^{n-} represents inorganic or organic anions (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}), m is the number of interlayer water and $X(=M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+}))$ is the layer charge density of LDH. The presence of hydroxyl groups makes the LDH hydrophilic. Cation clays of montmorillonite and kaolin are phyllosilicates, which are classified into the main groups according to the type of the layers, interlayer content, charge of the layers and chemical formulas [6,12,13] Kaolin is phyllosilicate dioctahedric structural group 1:1 and of ideal structural formula [14]:



Montmorillonite (Mt) and sodium montmorillonite (Na-Mt) prepared are a well-known naturally occurring 2:1 type layered clay mineral composed of two tetrahedral sheets sandwiching one octahedral sheet [15] its structure formula [8]:



The 2:1, type layers are negatively charged and stacked one on top of another along the c axis; the negative charges on the layers are balanced by the cation in the interlayer spaces [16].

Fractal analysis can be used to describe the geometric and textural properties of the solid surface, the fractal dimension D_s , is introduced as the intensive property that characterizes the surface geometry and used as index of the surface roughness or structural irregularity of the solid [17,18]. The fractal dimension can vary from 2 to 3. The upper value 3 corresponds to a totally irregular or rough surface, whereas the lowest value 2 corresponds to a perfectly smooth surface [18].

adsorption from gas phase seems to be the most useful for obtaining the surface characteristics of porous adsorbents, which adsorption isotherms of nitrogen have been used to calculate surface fractal dimension, D_s ; [19-23], using the Frenkele Halseye Hill (f-FHH) equation, first introduced by Pfeifer and Cole., 1990 [24], this model is expressed by the following equation:

$$\ln N = C - (D_s - 3)\ln(-\ln(x)) \quad (4)$$

Where N is the amount of, e.g. N_2 adsorbed at relative pressure $x = \frac{p}{p^\circ}$ (p is the equilibrium pressure on the sample and p° the vapor pressure of N_2 at 77 K).

In order to study the relationship between fractal dimensions (D_s) to the amount adsorbed and pore size we used models proposed by Jaroniec et al., 1997 and Nasrin and Khalili et al., [25, 26]:

$$Q(A) = \frac{A^{D_s-3} - A_{\max}^{D_s-3}}{A_{\min}^{D_s-3} - A_{\max}^{D_s-3}} \quad (5)$$

$$N'(A) = N'_{\max} Q(A) \quad (6)$$

In these equations $\theta(A)$ is the degree of pore filling, D_s is the fractal dimension, A is the adsorption potential, $N'(A)$ is the amount adsorbed and N'_{\max} is the maximum amount adsorbed. The A_{\min} refers to the capillary condensation in the larger pore sizes and A_{\max} corresponds to the pores of the minimum size.

Knowing that in our work fractal dimension (D_s) was determined from adsorption data (p/p°) between 0.08 and 0.22 [27, 28], and between 0.37 and 0.82.

The main objective of this work is to investigate the fractal characteristics of the surface of different anionic and cationic clays and to study the correlations between this parameter (D_s) and the various textural properties of these materials.

2. Experimental

2.1. Raw materials

Nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), magnesium nitrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), were purchased from Panreac. Sodium carbonates (Na_2CO_3), Sodium hydroxide (NaOH), were purchased from Merck.

2.2 Synthesis and preparation of materials

2.2.1 Synthesis of materials

A series of NiAlCO_3 with different molar ratios ($R=2$, $R=3$ and $R=4$) and MgAlCO_3 ZnAlCO_3 at a molar ratio equal to three ($R=3$), were synthesized by the co-precipitation method at constant pH [29]. An aqueous solution, containing appropriate amounts of nitrate elements (metal salt hydrates as sources), was added drop-wise into an alkaline solution of Na_2CO_3 and NaOH at room temperature, under vigorous stirring; during the synthesis, the pH was adjusted to 10, the resulting suspension was stirred for 18 h at 65°C . After cooling to room temperature, the white precipitate was centrifuged and washed several times, with distilled water until no traces of nitrate (AgNO_3 test), could be detected, and then dried overnight in an oven at 100°C .

2.2.2 Preparation of Na-Montmorillonite

To prepare sodium montmorillonite; 1 M of NaCl solution was added slowly into a suspension of montmorillonite, under constant vigorous stirring; the mixture was stirred with, a motor stirrer for 24 hours to attain equilibrium for ion exchange. After three successive treatments, the homoionic montmorillonite was dialyzed in distilled water until it was free of chloride, then it was separated by centrifugation to eliminate all other solid phases (quartz and cristobalite). The Na-Mt (fraction < 2 nm) was recovered by decantation, dried at 80°C , then sieved.

2.3. Characterization

To study the structural properties of the samples, basal spacing, crystallites sizes were determined by X-ray diffraction analysis using a Bruker D8 advance diffractometer operating at 40 kV and 30 mA with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). Radial scans were recorded in, the reflection scanning mode from $2\theta = 2-80^\circ$. Bragg's law $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ was used to compute the d_{001} of the examined samples. FT-IR analysis was carried out using a FTIR 8400S Shimadzu; FT-IR spectra were recorded, in the range of $400-4000$ cm^{-1} using the KBr pellet technique. Nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K were measured on a Micromeritics ASAP 2020 instrument; all samples were outgassed at 110°C for 16 h under flowing nitrogen before measurements.

The total specific surface area was calculated by the Brunauer–Emmet–Teller (BET) method, the micropore volume area (S_{micro}), was determined by the t-plot method, and the pore volume distributions were measured by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. The morphological features and surface characteristics of samples, were obtained from scanning electron microscopy (SEM), using a Philips XL30 Scanning Electron Microscope at an accelerating voltage of 10 kV.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization by X-ray diffraction (XRD)

The XRD patterns of the carbonate forms of LDH_s (NiAlCO_3 , MgAlCO_3 and ZnAlCO_3) and three types of the cationic clays of montmorillonite (Mt), sodium montmorillonite (Na-Mt) and kaolin are presented in Fig.1; The NiAlCO_3 samples with $2 \leq R \leq 4$, and MgAlCO_3 , ZnAlCO_3 with $R=3$ show the features characteristic of hydrotalcite. The value of the basal spacing d_{003} With NiAlCO_3 shifts from 7.60 \AA for the aluminum (Al) rich samples (low R) to 7.82 \AA for the samples with low Al content (high R). For MgAlCO_3 and Zn_RAlCO_3 with $R=3$ these d_{003} values are 7.60 \AA and 7.61 \AA respectively.

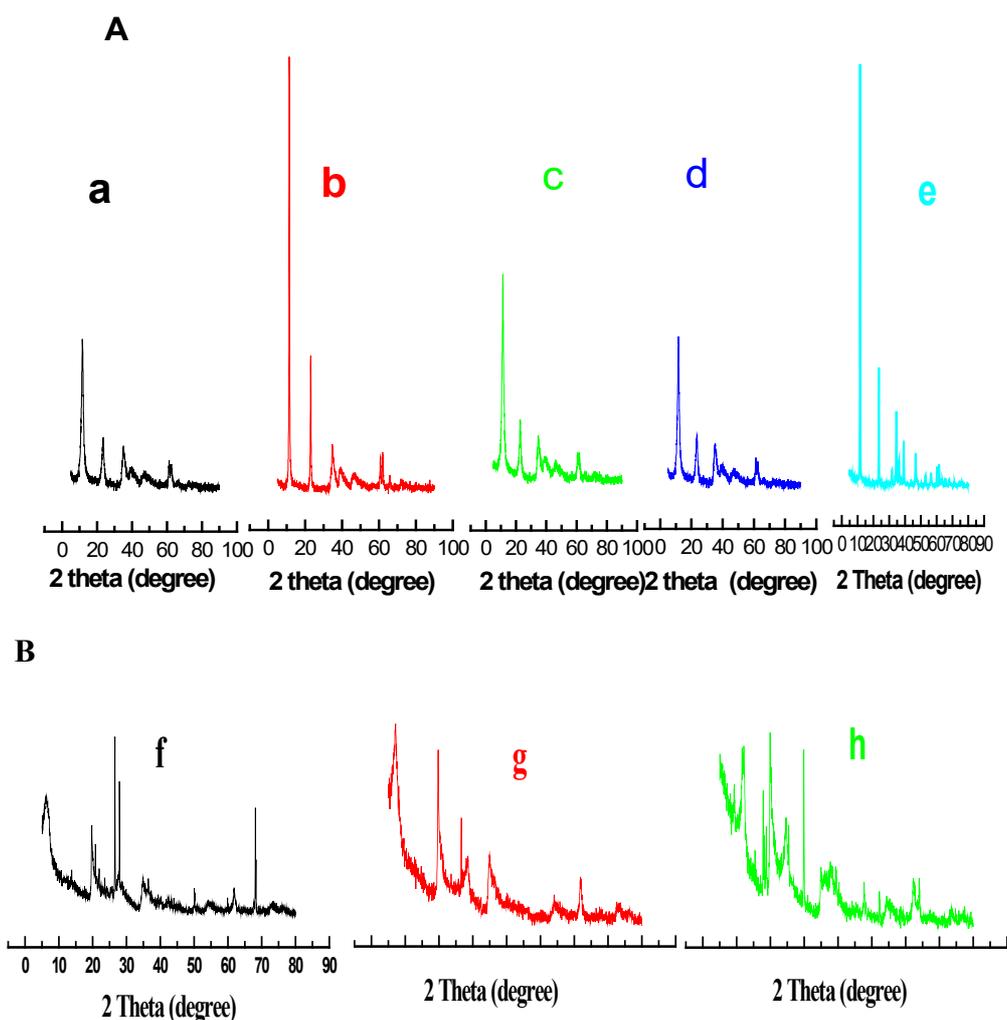


Figure 1. A. XRD patterns of anionic clays: (a) NiAlCO_3 (R=2), (b) NiAlCO_3 (R=3), (c) NiAlCO_3 (R=4), (d) MgAlCO_3 (R=3), (e) ZnAlCO_3 (R=3). **B)** XRD patterns of cationic clays: (f) Mt, (g) Na-Mt and (h) kaolin.

The intensity and sharpness of the 003 and 006 reflections indicate that all the compounds are well crystallized with a lamellate structure; while the peaks (110) and (113) observed with 2θ between 55 and 65, show the typical reflexions of LDHs.

The difference between the intensity of the peaks 003 and 006 for the anionic clays is reflected in the difference of crystallinity between these clays; it is noted that ZnAlCO_3 is more crystallized than the other types and the NiAlCO_3 clay with R=3 is well crystallized than those with a molar ratio of 2 and 4.

Based on the values of the cell parameters calculated, the following remarks can be made:

The basal spacing d_{003} for the NiAlCO_3 types increases proportionally with the increase of the molar ratio (R), this increase is due to the increase in the electrostatic interactions resulting from the replacement of divalent cations by the trivalent.

For cationic clays, the examination of the diffractograms (Fig. 1 (B)) of montmorillonite (Mt) and sodium montmorillonite (NaMt) shows that the inter-reticular distance drops at 14.32 to 12.18 \AA this is due to the beginning of the divalent cations such as K^+ , Mg^{2+} which are replaced by Na^+ of smaller atomic ray.

The diffractogram shows also the reduction in the intensity of the lines corresponding to quartz after purification of the sodium montmorillonite nowing that quartz makes up the impurity prevailing among the other impurities such as calcite and dolomite. It is also noticed that the inter-reticular

distance from kaolin is equal 7.23 Å, and that this last sample contains also other impurities such as quartz, hematite and calcite.

Table 1. Full width at half maximum 2θ (FWHM (β)), crystallites sizes τ (nm) for anion and cationic clays, basal spacing d_{003} and d_{001} for anionic and cationic clays.

Anionic clays				
system	Molar ratio (R)	basal spacing (Å°) d_{003}	FWHM (β) (003)	crystallite size τ (Å°)
MgAlCO₃	3	7.77	0.1476	541
ZnAlCO₃	3	7.61	0.2460	325
	2	7.60	0.3444	232
NiAlCO₃	3	7.75	0.2952	270
	4	7.82	0.3936	203
Cationic clays				
System		basal spacing (Å°) d_{001}	FWHM (β) (001)	crystallite size τ (Å°)
Montmorillonite (Mt)		14.32	0.7872	101
Sodium Montmorillonite (Na-Mt)		12.42	0.3936	202
Kaolin		7.23	0.3936	203

The average size of the crystallites presented in Table 1 was estimated using, the equation of Scherrer in 003 reflexions for anionic clays and 001 for cationic clays; according to the following equation [30, 31]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (7)$$

Where K, is a factor of the form, which is equal to 0.9, λ is the monochromatic wavelength which is equal to 0.15406 nm, β is the full width at half maximum, τ the crystallite size τ (nm). According to the results of Table 1, one observes that the more the material is well crystallized the larger the size of the crystallites no matter what the type of the clay and generally the size of the crystallites of the anionic clays is higher that of the cationic clays.

3. 2. Characterization by IR:

IR spectra for cationic and anionic clays are shows in Fig. 2, for the anion clays, the first peaks from 400 cm^{-1} to 900 cm^{-1} are assigned to the stretching vibration and bending vibration of M–O and M–OH, The region between 1000 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} for all LDHs comprises two bands essential. The first is an intense peak located between 1300 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} indicate the symmetrical band of vibration of the anionic of carbonate and the other absorption band between 1630 cm^{-1} - 1660 cm^{-1} is due to the bending vibration of interlayer water molecules.

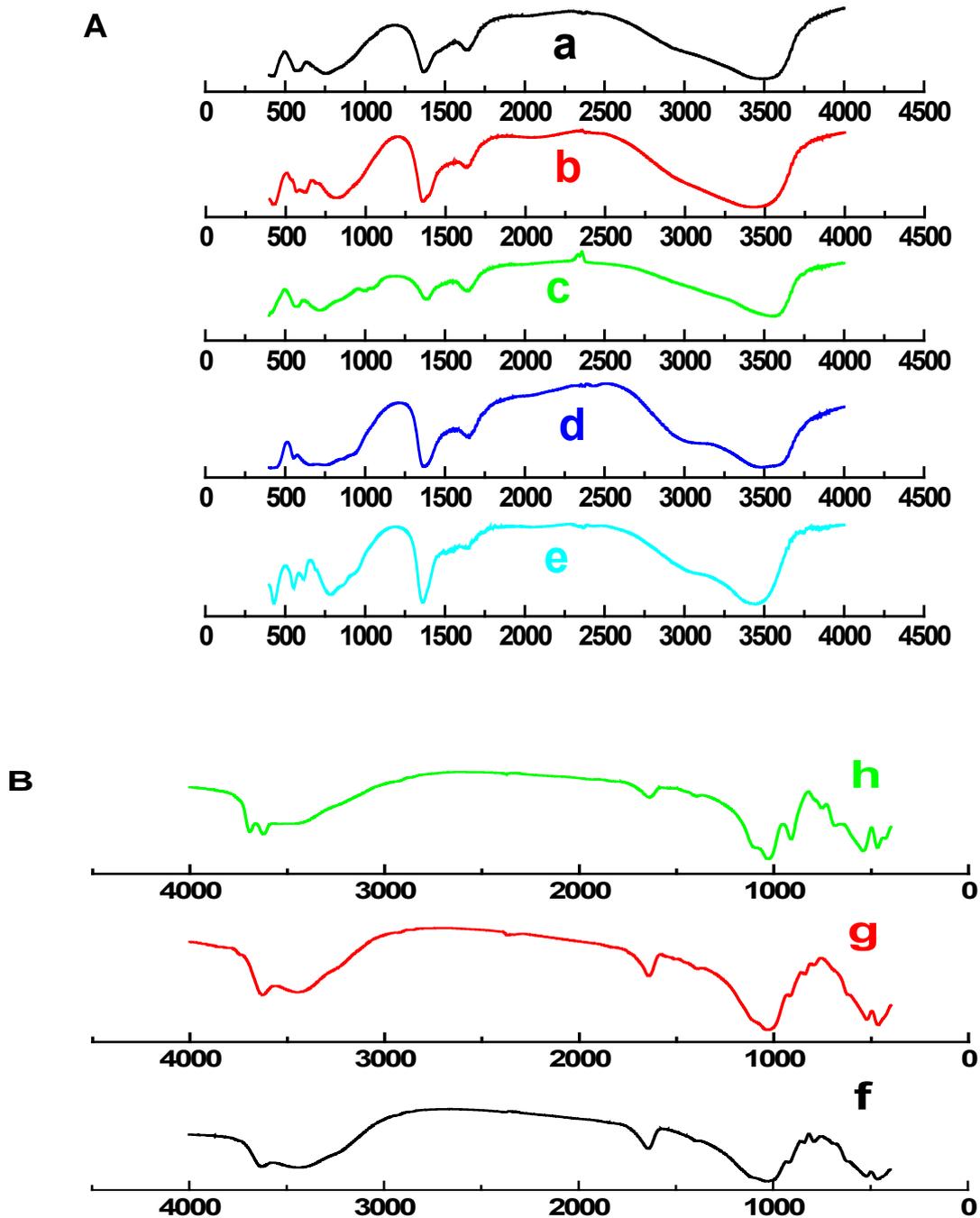


Figure 2. A) FTIR Spectrum of anionic clays: (a) NiAlCO_3 (R=2), (b) NiAlCO_3 (R=3), (c) NiAlCO_3 (R=4), (d) MgAlCO_3 (R=3), (e) ZnAlCO_3 (R=3); **B)** FTIR spectrum of cationic clays: (f) Mt, (g) Na-Mt and (h) kaolin.

The last peaks between 3000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} are associated with the O-H stretching vibrations of the hydroxyl groups in the layers and interlayer water molecules [32]. Fig.2 (B) displays the FTIR spectra of montmorillonite, sodium montmorillonite and kaolin respectively. In general, the constituent units of clay minerals include hydroxyl groups, tetrahedral silicate/aluminate anions, octahedral metal cations, and interlayer cations. In IR-spectra OH-stretching modes lie in the spectral region of $3400\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$. Si-O and Al-O stretching modes, are found in the $700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ range; Si-O and Al-O bending modes, dominate in $150\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ [33]. The FTIR spectra of (Mt) and (Na-Mt) show two absorption bands at the frequency region of $3000\text{--}3850\text{ cm}^{-1}$ due to stretching vibration modes of hydroxyl groups (OH) of cationic clay layers and interlayer water molecules at

3749 cm^{-1} 3445 cm^{-1} respectively. The frequency at approximately 1638 cm^{-1} and the strong band at 1032 cm^{-1} are due to bending vibration modes of (OH) to the interlayer water molecules and (Si-O) respectively. For kaolin, the sharp bands at 3695.36 cm^{-1} and 3623.03 cm^{-1} are due to the stretching vibration modes of hydroxyl groups (OH) of cationic clay layers. The bands that appear at 3459.09 cm^{-1} and 1630.70 cm^{-1} are due to the stretching and bending vibration modes of (OH) to the interlayer water molecules respectively.

The frequency region at approximately 1031.85 cm^{-1} is assigned to the bending vibration of Si-O, moreover, it is observed that for montmorillonite, sodium montmorillonite and kaolin in the low frequency region at 450 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} , in all the spectra absorption bands appear due to the stretching vibration modes of the oxide and hydroxide of metals.

For Mt and Na-Mt, the intensive peaks at 520 cm^{-1} and 519.78 cm^{-1} was due to the bending vibrations of Al-O-Si bond of Mt and Na-Mt respectively [34]. While the bands at 916.12 cm^{-1} , 915.16 cm^{-1} correspond to the Al-OH bending vibrations of Mt and Na-Mt respectively. The bands at 794.62 cm^{-1} and 797.51 cm^{-1} are due to the OH bond deformation of gibbsite [35]. Si-O stretching vibrations were observed at around 691.43 cm^{-1} reflecting the presence of quartz in Mt. The OH⁻ of MgAlOH of Mt and Na-Mt absorbs near 841, 87 cm^{-1} and 840.91 cm^{-1} respectively [36]. The OH-bending region of kaolin shows vibrations of the inner surface of the OH groups at 910.34 cm^{-1} and the additional band near 753.15 cm^{-1} is associated with the hydroxyl surface. The peaks at 468.67 cm^{-1} and 538.10 cm^{-1} belong to the Si-O-Si bending and Si-O asymmetrical bending vibration and indicate the presence of orthoclase in all the samples [37]. Si-O stretching vibrations were observed at around 688.54 cm^{-1} reflect the presence of quartz in kaolin.

3.3. Characterization by SEM

The micrographs obtained with a low amplification Fig. 3 of the anionic and cationic clays show a heterogeneous distribution of the particles. Large particles with different sizes and thickens having geometrical forms and others very small which seem to be a powder are observed. These particles are characterized by surface lamellar plates and aggregates of stacked nanosheets.

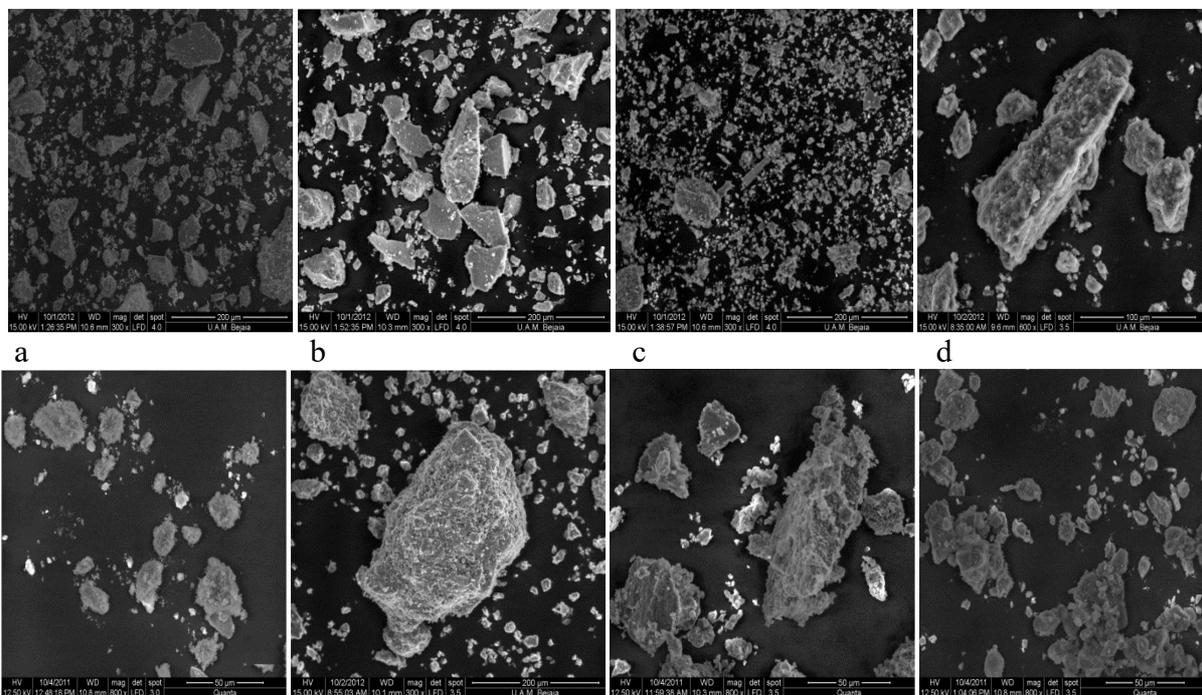


Figure 3. SEM images of particle clays a small amplification of (a) NiAlCO₃ (R=2), (b) NiAlCO₃ (R=3), (c) NiAlCO₃ (R=4), (d) MgAlCO₃ (R=3), (e) ZnAlCO₃ (R=3), (f) Mt, (g) Na-Mt (h) kaolin.

3. 4. Characterization by BET

The isotherm data for N₂ adsorption/desorption analysis of all clay samples are illustrated in Fig. 4. The adsorption/desorption isotherms of anionic and cationic clays samples showed typical type IV isotherm (IV) according to IUPAC [15, 38]. According to the hysteresis loop shape of N₂ adsorption/desorption isotherms, the clay samples can be divided into two shapes: H2 and H3 loop starting at about 0.4 relative pressure.

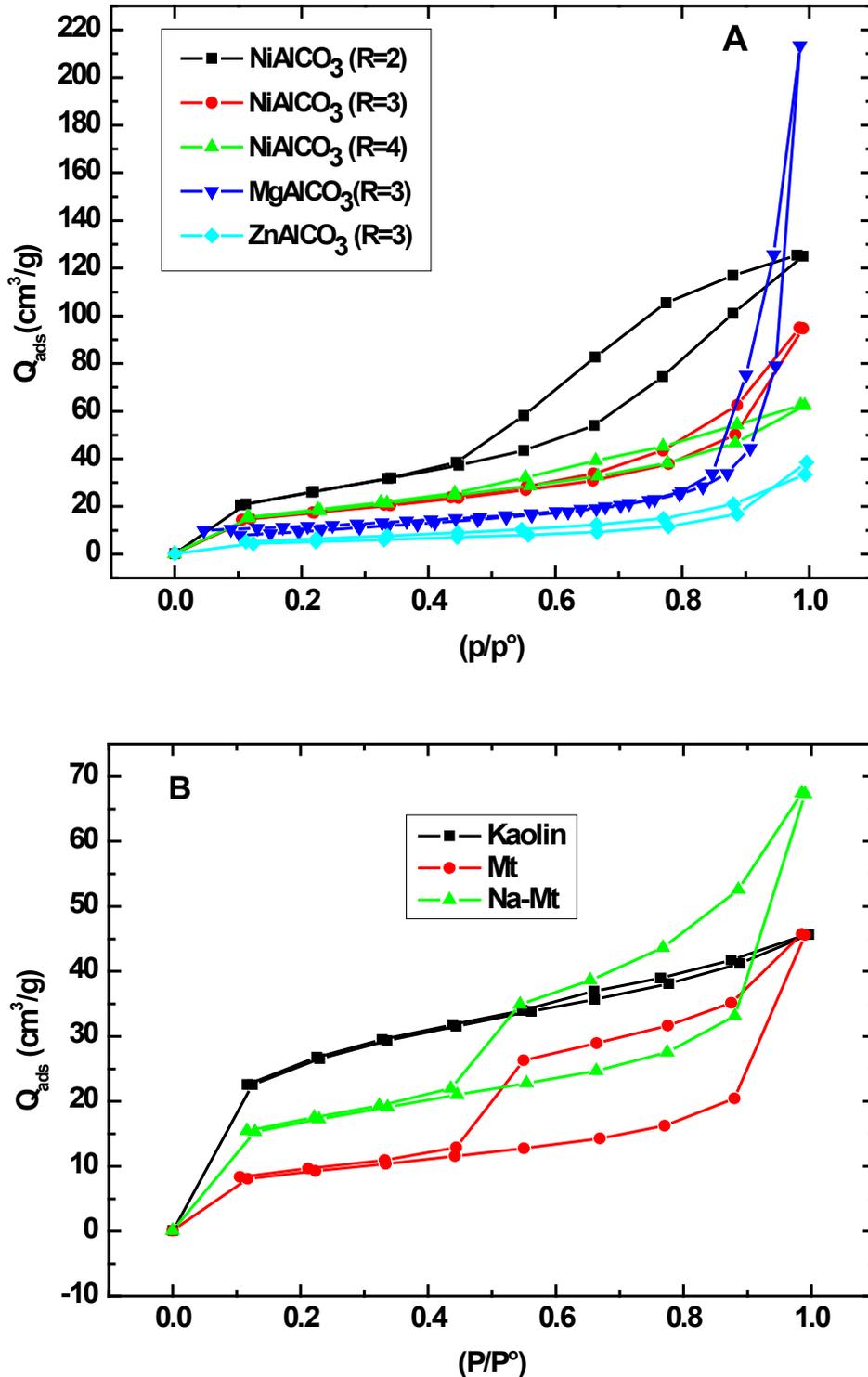


Figure 4. A). N₂ adsorption/desorption isotherms of anionic clays samples, **B)** N₂ adsorption/desorption isotherms of cationic clays samples.

The shape H2 characterized by large hysteresis between adsorption and desorption, Fig. 4.(B), is observed in the open pores, which contain mainly inkbottle-shaped pores and a small amount of parallel-plate pores or cylindrical pores [18, 39]. The isotherms of all anionic clays showed H3 loops, characteristic of mésoporeux materials [40, 41]. Which represent the existence of the aggregates of platy particles containing slit-shaped pores, with the possibility of the formation of micropores, and broad pore size distribution (PSD) [39, 42]. This is agreement with the results obtained by SEM images, Fig. 3. a, b, c, d, e, f, g, h, and curve of pore size distribution of sample of anionic clays, Fig. 5. The specific surface area computed starting from these isotherms (S_{BET}) for cationic clays shows a more significant surface of kaolin and sodium montmorillonite than montmorillonite Table. 2,

Table 2. Parameters of equation FHH and porosity of anionic and cationic clays.

Anion clays	NiAlCO₃ (R=2)	NiAlCO₃ (R=3)	NiAlCO₃ (R=4)	MgAlCO₃ (R=3)	ZnAlCO₃ (R=3)
S_{BET} (m ² /g)	96.34	66.86	80.59	61.50	16.54
V_t (cm ³ /g)	0.196821	0.398549	0.236642	0.355858	0.039180
V_{mic} (cm ³ /g) selon T-plot	0.0002226	0.001107	0.001554	0.001768	0.00017
D_S for $p/p^\circ \in [0.05-0.22]$ according to FHH	2.53	2.54	2.55	2.55	2.30
1/m	0.47	0.46	0.45	0.45	0.70
R	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
D_S for $p/p^\circ \in [0.37-0.82]$ according to FHH	2.40	2.60	2.46	2.64	2.68
R	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Cation clays	Kaolin		Mt	Na-Mt	
S_{BET} (m ² /g)	88.52		32.68	75.87	
V_t (cm ³ /g)	0.144028		0.057533	0.096648	
V_{mic} (cm ³ /g) selon T-plot	0.004594		0.000263	0.01036	
D_S for $p/p^\circ \in [0.05-0.22]$ according to FHH	2.59		2.52	2.67	
1/m	0.41		0.48	0.33	
R	0.99		0.99	0.99	
D_S for $p/p^\circ \in [0.37-0.82]$ according to FHH	2.77		2.74	2.82	
R	0.99		0.99	0.99	

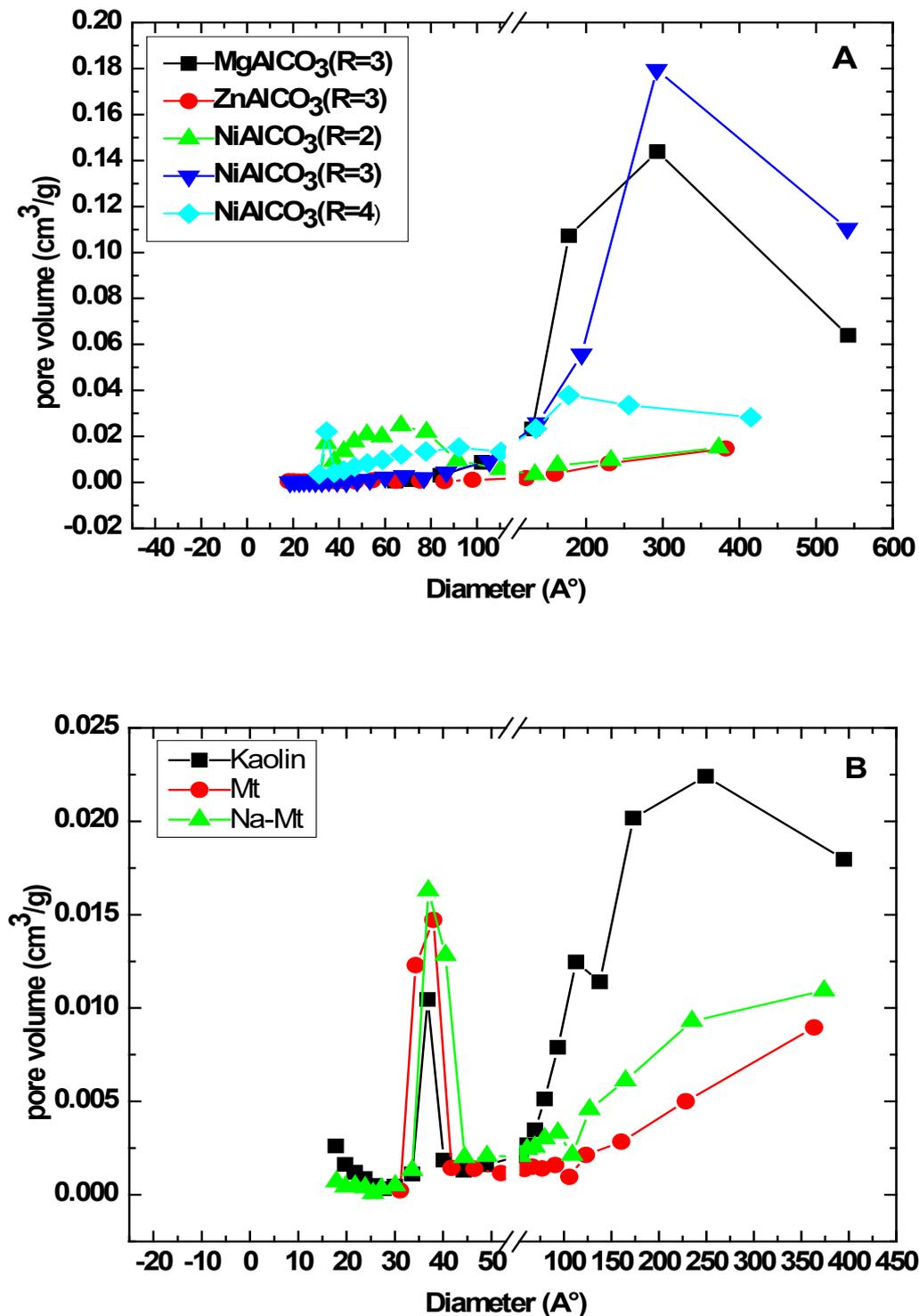


Figure 5. A) Pore size distribution curves of anionic Clays. B). Pore size distribution curves of cationic clays.

For anionic clays, specific surfaces of anionic clays are presented in Table.2.

The order of specific surfaces for the three types of anionic clays with type of NiAlCO₃ : S_{BET} , (NiAlCO₃ (R=2)) S_{BET} , (NiAlCO₃ (R=4)) S_{BET} , (NiAlCO₃ (R=3)) molar ratio 3 becomes as follows: S_{BET} , (NiAlCO₃) \succ S_{BET} , (MgAlCO₃) \succ S_{BET} , (ZnAlCO₃). For the same t

The pore volume distribution of anionic clays is monodal for MgAlCO₃ (R=3), which show a maximum at about 292.9 Å. But are bimodal for NiAlCO₃(R=2) and NiAlCO₃ (R=4), the first type of NiALCO₃ (R=2) show a first maximum at about 34.5 Å, a shoulder at about 52.2 Å, and a

second maximum at 66.9 \AA . For NiAlCO_3 ($R=4$), the curve show a first maximum at about 34.6 \AA , a shoulder at about 92.2 \AA , and a second maximum at 177.4 \AA . The study of pores volume distribution of NiAlCO_3 ($R=3$) and ZnAlCO_3 ($R=3$) presented in Fig.5, show a broad distribution in the range of pore volumes less than 90 \AA , these smaller mesopores reflect the presence of pores within nanosheets [40]. But NiAlCO_3 ($R=3$), show a maximum at about 292 \AA , as in MgAlCO_3 ($R=3$), in contrast for ZnAlCO_3 ($R=3$), which present a homogeneous distribution of pore volumes with diameter superior 90 \AA .

For cationic clays of montmorillonite, sodium montmorillonite, and kaolin, the distributions of pore volumes are monodal of Mt and Na-Mt with show a maximum at 38 \AA and 36.6 \AA respectively. For kaolin the curve, show a first maximum at about 36.8 \AA , a shoulder at about 112.9 \AA , and a second maximum at 249.3 \AA .

4. Fractal Analysis

The FHH plots of samples in the range of relative pressures between 0.05-0.22, and between 0.37-0.82 are shown in Fig.6, and Fig.7, respectively. In all cases, there was an excellent linear adjustment for these model equations within the range of these relative pressures, with values for coefficients R^2 equal 0.99, indicating that the pore spaces in clays studied have fractal characteristics.

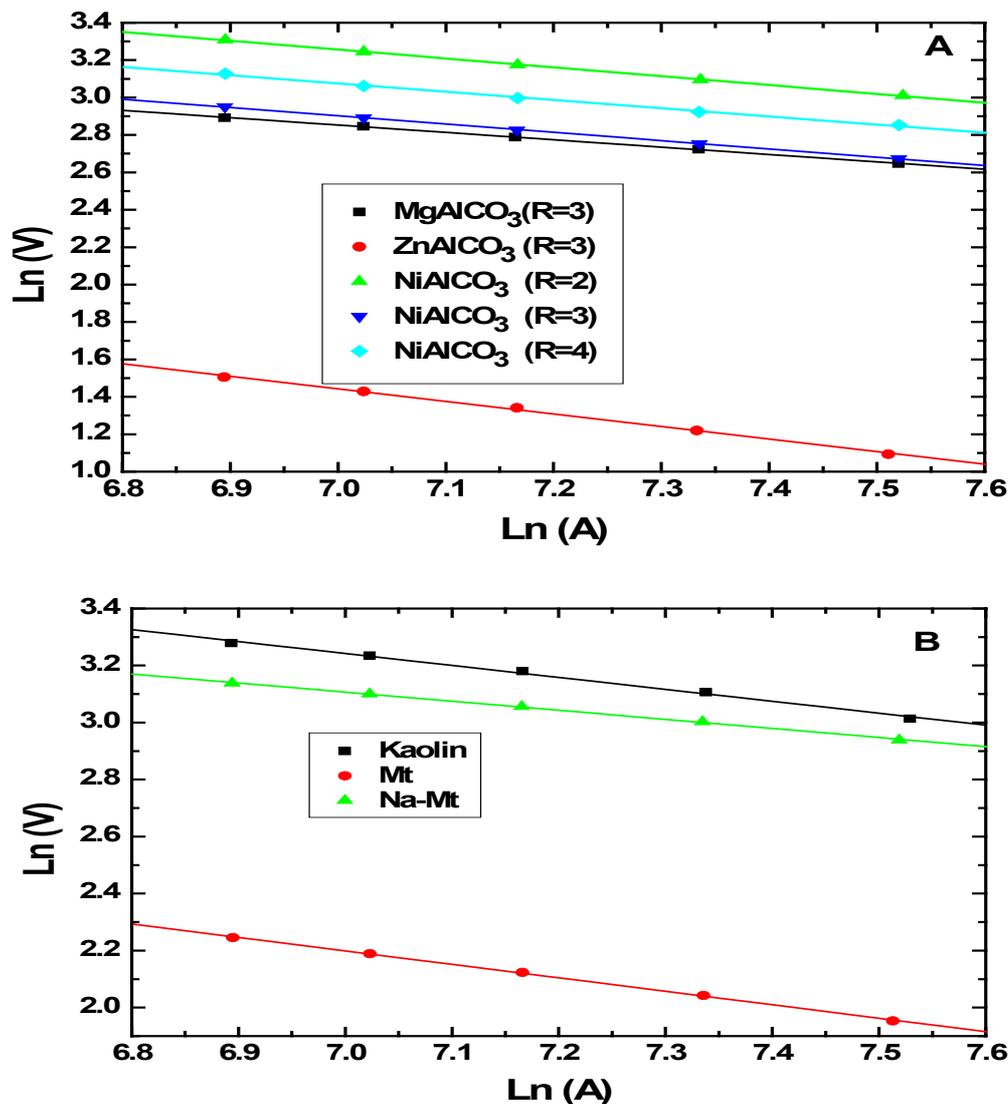


Figure 6. A). Linear relationship (FHH equation) for determining the fractal dimension of anionic clays by nitrogen adsorption with $P/P^\circ \in [0.05, 0.22]$. B) Linear relationship (FHH equation) for determining the fractal dimension of cationic clays by nitrogen adsorption with $P/P^\circ \in [0.05, 0.22]$.

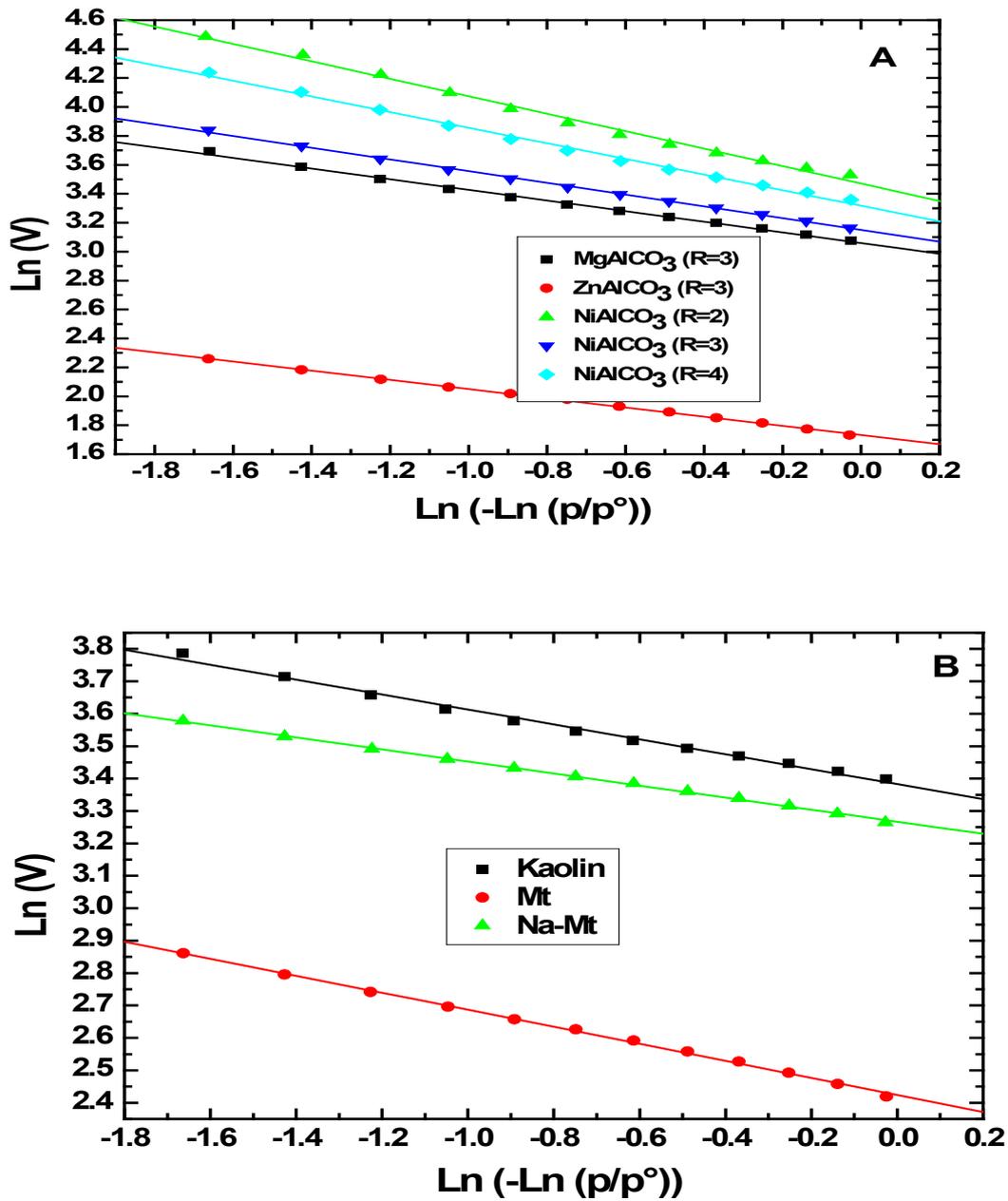


Figure 7. A. Linear relationship (FHH equation) for determining the fractal dimension of anionic clays, by nitrogen adsorption with $P/P^\circ \in [0.37, 0.82]$. (B) Linear relationship (FHH equation) for determining the fractal dimension of anion clays by nitrogen adsorption with $P/P^\circ \in [0.37, 0.82]$.

The computation results of surface area (m^2/g), fractal dimension (D_s), parameter ($1/m$), total volume (cm^3/g), micro-pore volume (cm^3/g), coefficients R^2 , are presented in the Table.2. For cationic clays, the order of fractal dimension according to FHH equation with low relative pressure, Table.2, becomes as follows: $D_{s, \text{Na-Mt}} > D_{s, \text{Kaolin}} > D_{s, \text{Mt}}$, which may be due to the purification of natural montmorillonite accompanied by the beginning of divalent cations such as K^+ , Mg^{2+} replaced by Na^+ of smaller atomic ray on the property of surface of Na-Mt characterized by D_s . For the same type of anionic clay of NiAlCO_3 , no strong differences of D_s are observed for NiAlCO_3 (R=2), NiAlCO_3 (R=3), and NiAlCO_3 (R=4), where we have $D_{s, \text{NiAlCO}_3(\text{R}=4)} \approx D_{s, \text{NiAlCO}_3(\text{R}=3)} \approx D_{s, \text{NiAlCO}_3(\text{R}=2)}$. For different types of anionic clays with the same molar ratio, we have, $D_{s, \text{MgAlCO}_3(\text{R}=3)} \approx D_{s, \text{NiAlCO}_3(\text{R}=3)} > D_{s, \text{ZnAlCO}_3(\text{R}=3)}$. This order of D_s shows that, there is no influence of the nature of cations, which is introduced into the structure of materials, except ZnAlCO_3 (R=3), which can be

interpreted by another factor that we discuss thereafter. But we can see the remarkable effect of micro porous volume on the value of fractal dimension, where computation results show that, the more volume micro porous is large the more fractal dimension is higher whatever the type studied of clay, Table.2. At higher relative pressure ($p/p^\circ \in [0.37, 0.82]$), for cationic clays, which have large microporous volumes, the order of D_s computed by the FHH model, is the same as that in the low relative pressure when: $D_{s, Na-Mt} > D_{s, Kaolin} > D_{s, Mt}$. On the other hand, where anionic clays have a low microporosity surface irregularity is changed and the order of fractal dimensions for $NiAlCO_3$ becomes as follows:

$D_{s, NiAlCO_3(R=3)} > D_{s, NiAlCO_3(R=4)} > D_{s, NiAlCO_3(R=2)}$. For different types of anionic clays with the same molar ratio, we have $D_{s, ZnAlCO_3(R=3)} > D_{s, MgAlCO_3(R=3)} > D_{s, NiAlCO_3(R=3)}$, the order of D_s in these cases explains, the absence of any correlation between microporous volume and D_s , Table.2. On the other hand, based on the values of fractal dimensions obtained, there is no correlation between D_s calculated in the two ranges of relative pressure and specific surfaces, Tables.1 and 2. When comparing the degree of surface irregularity according to D_s of anionic and cationic clay types, we notice that: all cationic clays with H_2 hysteresis loops have irregular surface higher than, those of anionic clays with H_3 type. Table 2, Fig. 5 (B) shows that there is a distribution of pore volumes for small diameters (less than 30 \AA) for Na-Mt and kaolin than Mt, which may be another factor that influences the order of the irregular surface. For anionic clays, characterized by type H_3 hysteresis loops, which indicate slit-shaped mesopores, there is no relationship between the volume of the micro pores and fractal dimension according to the order of D_s . However, according to the pore size distribution curves of $NiAlCO_3(R=3)$, $ZnAlCO_3(R=3)$ Fig. 5 (A), we can notice that these mesoporous materials which have a large pore size distribution (PSD) at small diameters (less than 30 \AA) have a higher fractal dimension than those which do not have pores less than 30 \AA Table. 2. Based on the results of DRX analysis, there is not any correlation between crystallite sizes of studied clays calculated starting from the relation of Scherer, basal spacing, Table. 1 and the values of fractal dimension of these clays Table. 2.

The relationship between fractal dimension (D_s) to the amount adsorbed and pore size proposed by Jaroniec et al. [25], was studied in two ranges of relative pressure.

At low relative pressure from 0.05 to 0.22, which corresponds, range of volume micropore filling. Anionic clays of $MgAlCO_3$ (R=3), $NiAlCO_3$ (R=3) and $ZnAlCO_3$ (R=3) show a deviation from linearity that $NiAlCO_3$ (R=2) and $NiAlCO_3$ (R=4) of $Q(A)$ vs. $N'(A)/N'_{max}$, But no related to the fractal dimension calculated in this range of relative pressure, Table 3.

So, the calculated relative adsorption $Q(A)$ is independent from the relative amount of gas adsorbed ($N'(A)/N'_{max}$).

For cationic clays, Fig. 8 (B) shows a high linearity of $\theta(A)$ vs. $N'(A)/N'_{max}$, where the slopes of the lines increased as D_s increased, Table 3. At relative pressure, from 0.36 to 0.82, range of mesopore filling, for anionic clays, in contrast in the low relative pressure, there are linear relationships between fractal dimensions calculated at this range and deviation from linearity, Fig. 9 (A) and Table.3.

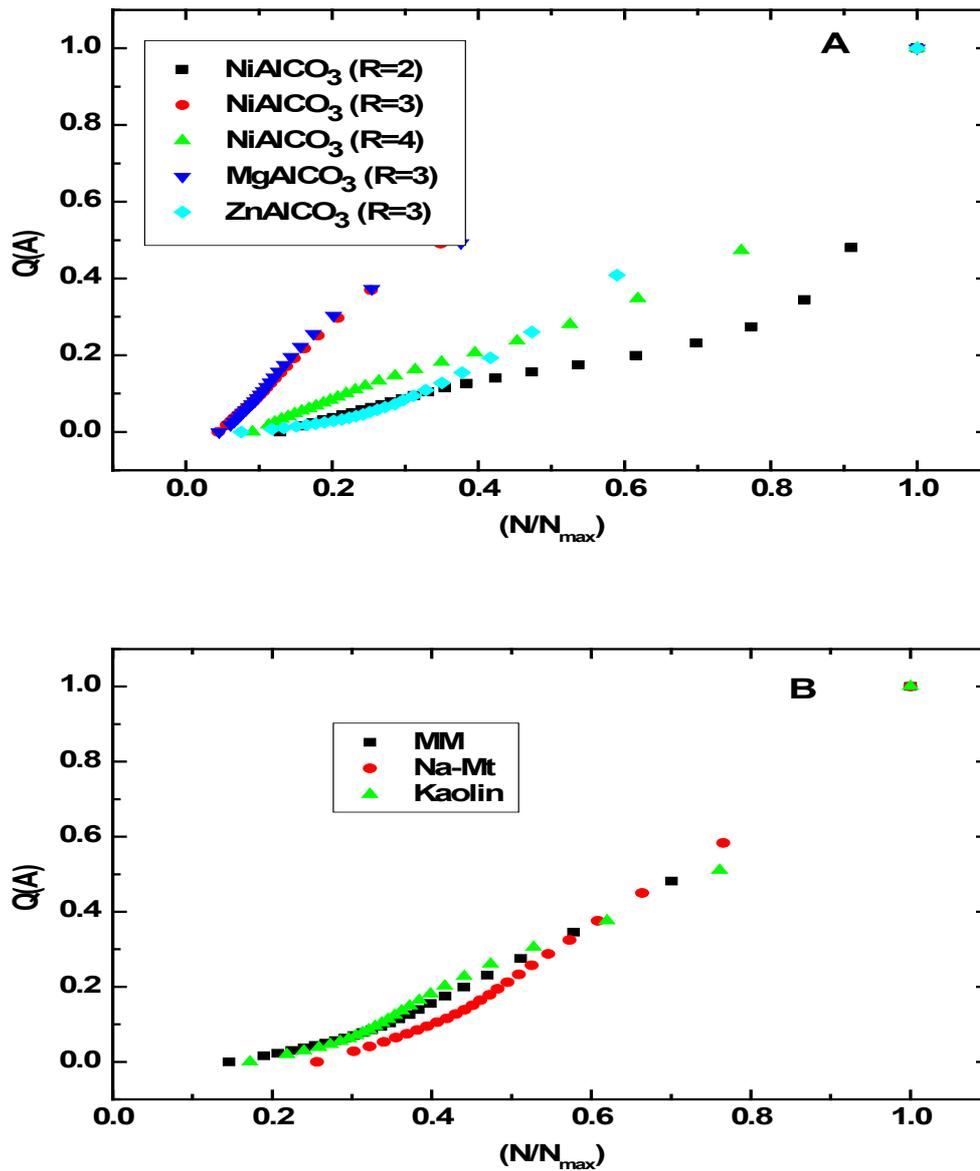


Figure 8 A). Variations of the $Q(A)$ versus the $N(A) / N_{max}$ for different values of D_s at (P/P_0) 0.05–0.22. B). Variations of the $Q(A)$ versus the $N(A) / N_{max}$ for different values of D_s at (P/P_0) 0.05–0.22.

These results can be attributed to the nature of pore size of anionic clays, which are classified as mesoporous materials. So we can say that, the calculation of fractal dimension in the relative pressure corresponds to the mesopore range gives a good indexing of the irregularity of surfaces of material mesoporous. In addition, we can say the same thing in the case of micropore materials. For cationic clays studied, which have considerable micro and mesopore volumes, there is always a linear relationship between the slope and the fractal dimension in the two ranges of relative pressure domains Fig.9 (B) and Table.3.

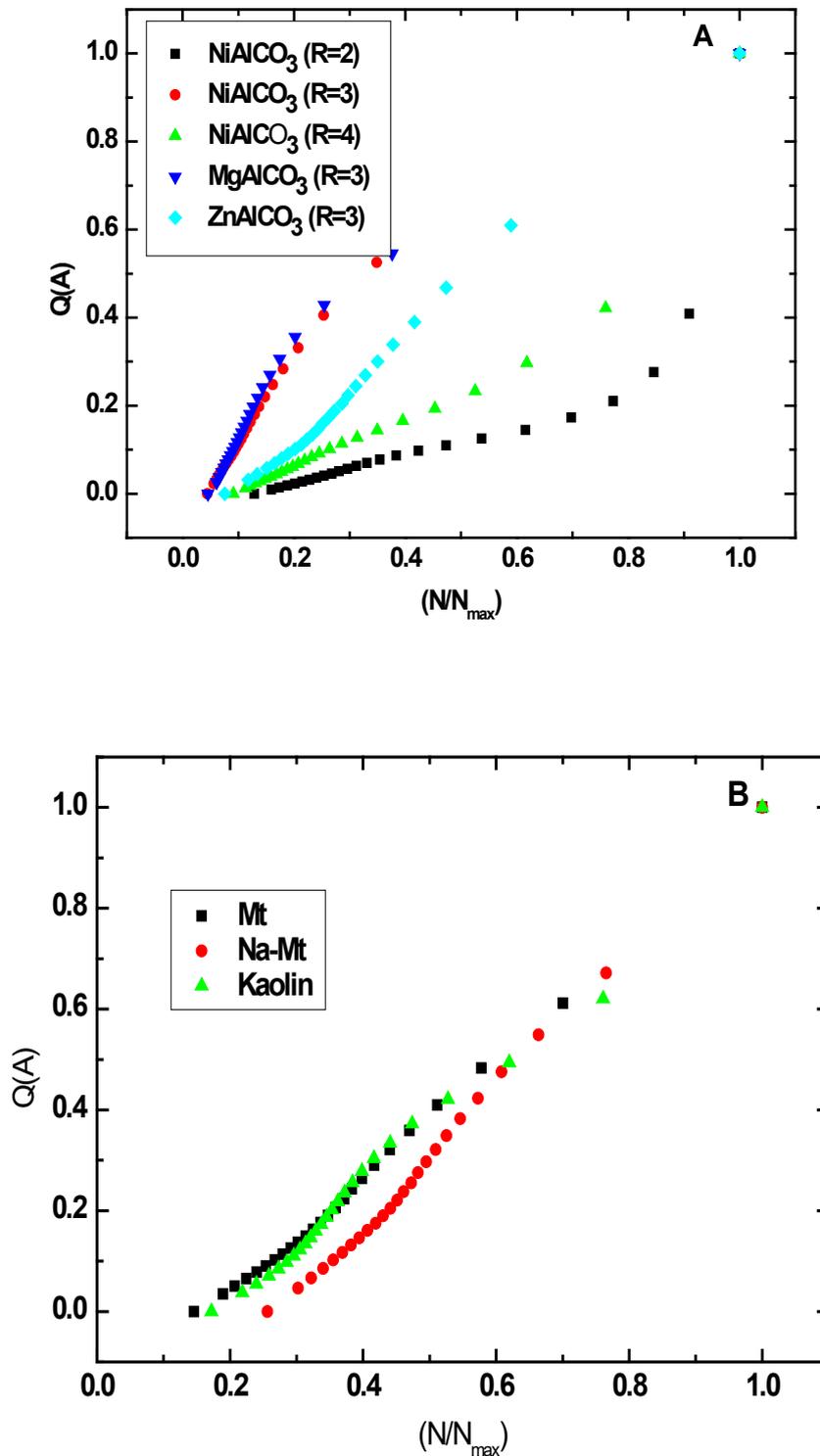


Figure 9. (A) Variations of the $Q(A)$ versus the $N(A) / N_{max}$ for different values of D_S at (P/P_0) 0.36–0.82. (B) Variations of the $Q(A)$ versus the $N(A) / N_{max}$ for different values of D_S at (P/P_0) 0.36–0.82.

These results are in agreement with the results expressed from pore size distribution curves of anionic and cationic clays.

Table 3. Values of fractal dimensions and slopes of anionic and cationic clays.

Range of relative pressure								
0.05-0.22								
Type of clay	NiAlCO ₃ (R=2)	NiAlCO ₃ (R=3)	NiAlCO ₃ (R=4)	MgAlCO ₃ (R=3)	ZnAlCO ₃ (R=3)	Mt	Na-Mt	Kaolin
Fractal dimension (D)	2.53	2.54	2.55	2.55	2.30	2.52	2.67	2.59
Slope (p)	0.70	1.08	0.89	1.07	1.06	1.12	1.34	1.14
Range of relative pressure								
0.36-0.82								
Type of clay	NiAlCO ₃ (R=2)	NiAlCO ₃ (R=3)	NiAlCO ₃ (R=4)	MgAlCO ₃ (R=3)	ZnAlCO ₃ (R=3)	Mt	Na-Mt	Kaolin
Fractal dimension (D)	2.40	2.60	2.46	2.64	2.68	2.74	2.82	2.77
Slope (p)	0.65	1.07	0.86	1.07	1.15	1.19	1.39	1.20

5. Conclusion

In this study, two cationic clays naturel of kaolin, motmorillonite, one sample prepared of sodium montmorillonite and three different anionic clays composites of (Ni/Al), (Mg/Al) and (Zn/Al) synthesized by co-precipitation method, were characterized by FTIR, XRD, BET and SEM. Characterization results of FTIR, XRD proved the successful synthesis of LDHs composites and sample prepared of sodium montmorillonite. Characterization results of BET confirm the irregularity of the studied surface of the clay particles.

Fractal model were here applied to characterize surface irregularity of particles studied, based on our results of fractal analysis, the following results can be reached from anionic and cationic clays:

- At low relative pressure, based on the results of D_s computed according to the model of FHH, microporous volume is the unique factor, which influences fractal dimension, in other words, in the irregularity of surface.
- At high relative pressure, we can notice for cationic clays characterized by strong volume microporous, the relationship between fractal dimensions and volume micro pore, in contrast for materials mesoporous of anionic clays characterized by small volume microporous. These latter materials show the linear relationship between the increase of the fractal dimension and the existence of pore distribution at small mesopore diameters.
- The calculated relative adsorption $Q(A)$ of anionic and cationic clays dependent from the relative amount of gas adsorbed in all case except the range of low relative pressure for anionic clays.
- From these results, for better quantifying the irregularity of clay surface, it is necessary to calculate fractal dimension in the range of relative pressure, which corresponds the pore size.
- Cationic clays characterized by an H₂ hysteresis loop and large microporous volume have a higher fractal dimension than those of the anionic clays of hysteresis loop H₃ of low microporosity.
- Based on calculation results of D_s and comparing them with specific surface area of each sample, there is no effect of D_s coefficient on the surface area.
- There is no correlation between crystallite sizes of studied clays and the values of fractal dimension of these clays.

Reference

- [1] Siyang Wang, Pattarasai Tangvijitsakul, Zhe Qiang, Sarang M Bhaway, Kehua Lin, Kevin A. Cavicchi, Mark Deland Soucek, and Bryan D. Vogt, Role of amphiphilic block copolymer composition on pore characteristics of micelle-templated mesoporous cobalt oxide films, DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01026 (2016).
- [2] Guodong Deng, Zhe Qiang, Willis Lecorchick, Kevin A. Cavicchi, and Bryan D. Vogt, Nanoporous Nonwoven Fibril-Like Morphology by Cooperative Self-Assembly of Poly(ethylene oxide)-block-Poly(ethyl acrylate)-block Polystyrene and Phenolic Resin, *Langmuir*, 30, 9(2014), 2530-2540.
- [3] Sarang M. Bhaway, Zhe Qiang, Yanfeng Xia, Xuhui Xia, Byeongdu Lee, Kevin G. Yager, Lihua Zhang, Kim Kisslinger, Yu-Ming Chen, Kewei Liu, Yu Zhu, and Bryan D. Vogt, Operando Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering/X-ray Diffraction of Model Ordered Mesoporous Lithium-Ion Battery Anodes, *ACS Nano*, 11, 2 (2017), 1443-1454.
- [4] M. Ben Ohoud, Thesis, university of Orléans, 266 (1988).
- [5] A. De Stefanis, A.A.G. Tomlinson, Th. Steriotis, G.Ch. Charalambopoulou, U. Keiderling, *Applied surface science*, 253 (2007), 2633-2639.
- [6] M. S. Hassan, Thesis, Materials. Institut National Polytechnique of Lorraine - INPL, 158 (2005).
- [7] V. Rives, Nova Science, New York, 2001.
- [8] S. V. Krishna, G. Pugazhenthii, *J. Exp. Nanosci* 8 (2013), 19–32.
- [9] Ruixia Shi, Ping Yangn, Yunyu Yin, Xiaobin Dong, JiaLi, *Ceram. Int.* 40 (2014), 6855–6863.
- [10] V. R. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorgan. Chem.* 34 (1995), 883-892.
- [11] A. Burzlauff, S. Brethauer, C. Kasper, B. Jackisch, T. Scheper, *Cytometry Part A*. 62A (2004), 65.
- [12] R. Duda, L. Rejl, D. Slivka, *Minerals (in Czech). Aventinum, Prague.* 519 (1990).
- [13] J. H. Bernard, R. Rost, *Encyclopaedic knowledge of minerals (in Czech). 1st ed. Academia, Prague.* 704 (1992).
- [14] E. ERRAIS, Réactivité de surface d'argile naturelle, étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thesis, university Strasbourg, (2011).
- [15] F. Bergaya, G. Lagaly, (Eds.), *Handbook of Clay Science*, first ed. *Developments in Clay Science 1*. Elsevier B.V., Amsterdam, (2006), 4–8.
- [16] F. Bergaya, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*. Second ed. 5. Elsevier B.V., Amsterdam, (2013).
- [17] S. W. SING. Kenneth, *Carbon*, Vol.32, No. 7 (1994) 1311-1317.
- [18] Xiangjun Liu., Jian Xiong, Lixi Liang, *J. Nat. Gas Sci. and Eng.* 22 (2015) 62-72.
- [19] R. Celis, J. Cornejo, M. C. Hermosin, *Clay Miner.* 31 (1996) 335 – 363.
- [20] A. K. Helmy, E. A. Ferreiro, S. G. De Bussetti, N. Peinemann, *Colloid Polym. Sci.* 276 (1998) 539–543.
- [21] M. Hajnos, L. Korsunskaja, Y. Pachepsky, *Soil Tillage Res.* 55 (2000), 63–70.
- [22] S. Zhang, S. Tang, D Tang, W. Huang, Z. Pan, *J. Nat. Gas Sci. and Eng.* 21 (2014) 929-939.
- [23] Y. Yang, M., R., Tang Sulpice H. Chen, S. Tian, Y Ban, *J. Plant Growth Regul.* (2014), 33, 612–625.
- [24] P. Pfeifer, M.W. Cole, *J. New Chem.* 14 (1990) 221.
- [25] M. Jaroniec, M. Kruk, JP. Olivier, *Langmuir* 13(5) (1997), 1031–5.
- [26] N. R. Khalili, M. Pana, G. Sand, *Carbon* 38 (2000) 573–588.
- [27] J. G. Carriazo, R. Molina, S. Moreno, Fractal dimension and energetic heterogeneity of gold-modified Al/Fe/Ce pill's. *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 3354–3360.
- [28] A. Gil, G. Yu Cherkashinin, S. A. Korili, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 639–641.
- [29] W. T. Reichle, S. Y. Kang, D.S. Everhardt, *J. Catal.* 101 (1986), 352–359.

-
- [30] F. Bellezza, M. Nocchetti, T. Posati, S. Giovagnoli, A. Cipiciani, *J. Colloid. Interf. Sci.* 376 (2012) 20–27.
- [31] F. Kovandaa, D. Kolouseka, Z. Cilova, V. ulinsky, *Appl. Clay Sci.* 28 (2005) 101–109.
- [32] L-g Yan, K. Yang, R-r. Shan, T. Yan, J. Wei, S-j. Yu, H-q. Yu, B. Du, *J. Colloid. Interf. Sci.* 448 (2015) 508–516.
- [33] L. Vaculikova and E. Palevova, *Acta Geodyn. Geomater*, Vol.2, No.2 (138) (2005) 167-175.
- [34] Z. Navratilova, P. Wojtowicz, L. Vaculikova, and V. Sugarkova, *Journal of Acta Geodynamica. Geomaterialia*, 4 (2007) 59-65.
- [35] B. Saikia, G. Parthasarathy, India. *J. Mod. Phy.* 1, (2014)206-210.
- [36] G. Sposito, *Clays and Clay Miner.* Vol. 31, No. 1, (1983) 9-16.
- [37] D. Burhan, C. Emin, Investigation of Central Anatolian Clays by FTIR Spectroscopy, *Int. J. Nat. Eng. Sci.* 3 (3) (2009) 154-161.
- [38] K. S. W Sing, D. H Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Pure *Appl. Chem.* 57 (4) (1985) 603-619.
- [39] Ang Li , Wenlong Ding, Jianhua He, Peng Dai, Shuai Yin a, Fei Xie.a, *Mar. Petrol. Geol.* 70 (2016) 46-57.
- [40] S.J. Gregg, K. S. W. Sing, *Ads. Surf. area poros.* (1982), 2nd Ed, London.
- [41] S. Brunauer, P Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [42] J. Zhou, S. Yang, J. Yu, Z. Shu, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1114–1121.

المخلص

من أجل البحث عن العلاقة بين الخواص التركيبية والنسجية من جهة وعدم التجانس الهندسي في الفخار الذي يميزه البعد الكسري للسطح من جهة أخرى (D_s). استخدمنا أربعة أنواع من طين الفخار الموجبة، وهم الكاولين من حمام دباغ (أ)، الكاولين من منطقة برج بوعريريج (ب) والمونتموريونيت من مغنية وعينة معدلة إنطلاقاً من هذا الأخير وتسمى مونتموريونيت الصوديوم. كما استخدمنا كذلك ثلاثة أنواع أخرى من الفخار السالب الذي قمنا بتحضيرهم في المخبر وهم $ZnAlCO_3$ ، $MgAlCO_3$ و $NiAlCO_3$ علماً أن النسبة المولية بين المغنيزيوم و الألمنيوم وكذلك بين الزنك و الألمنيوم تساوي 3 وكذلك $NiAlCO_3$ هذا الأخير الذي حضرنا منه أيضاً ثلاثة أنواع و هذا انطلاقاً من النسبة المولية بين النيكل و الألمنيوم و هم النسبة المولية 2، 3 و 4. المعامل D_s ، تم حسابه إنطلاقاً من معطيات إدمصاص غاز النيتروجين (N_2). النموذج الكسوري المقترح من طرف (Frenkel-Halsey-Hill (FHH)؛ تم استخدامه لتقدير أبعاد السطح الكسورية في نطاقين من الضغط النسبي. الأول بين 0.08 و 0.22 حيث وجدنا المعامل D_s يساوي 2.59، 2.64، 2.53 و 2.68 لكل من الكاولين (أ)، الكاولين (ب) والمونتموريونيت و مونتموريونيت الصوديوم على التوالي و 2.33، 2.61، 2.53، 2.56 و 2.56 لكل من $ZnAlCO_3$ و $MgAlCO_3$ ، $NiAlCO_3$ (2، 3 و 4) على التوالي. كما قمنا أيضاً بحساب نفس المعامل في الضغط النسبي المتوسط، والذي الذي أعطى تناسب خطي ممتاز لمعادلة F-H-H ضمن النطاق بين 0.37 و 0.82 حيث وجدنا المعامل الكسوري D_s يساوي 2.77، 2.88، 2.64 و 2.82 لكل من الكاولين (أ)، الكاولين (ب) والمونتموريونيت و مونتموريونيت الصوديوم على التوالي و 2.68، 2.64، 2.40، 2.60، 2.47 لكل من $ZnAlCO_3$ و $MgAlCO_3$ ، $NiAlCO_3$ (2، 3 و 4) على التوالي. أكد توصيف SEM التوزيع غير المتجانس للجزيئات وأكد تحليل BET طبيعة عدم التجانس الهندسي المتكرر لسطح هذه المواد. تم استخدام جزيئات Pb^{2+} و Cu^{2+} لدراسة تأثير عدم التجانس على قدرة الإمتزاز. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن طين الكاولين الذي يظهر عدم تجانس كبير وفقاً لقيم الأبعاد الكسورية ومعاملات (R^2) لديه قدرة ادمصاص كبيرة.

الكلمات المفتاحية: الفخار السالب؛ الفخار الموجب؛ البعد الكسوري؛ عدم التجانس الهندسي؛ نموذج Frenkel-Halsey-Hill

Abstract.

In order to study the relation between structural, textural properties and geometrical heterogeneity in clays, as characterized by the surface fractal dimension, we used five different cationic clays, namely Kaolin of Hamam Dbagh (A), Kaolin of Bordj Bou Arreridj (B), Montmorillonite (Mt) of Maghnia and a sample prepared from Sodium Montmorillonite (Na-Mt) and three different synthetic anionic clays, $ZnAlCO_3$, $MgAlCO_3$ at a molar ratio equal to three ($R=3$), and $NiAlCO_3$ with different molar ratios ($R=2$, $R=3$ and $R=4$). This D_s , parameter was evaluated from nitrogen (N_2) analysis gas. The fractal Frenkel-Halsey-Hill (FHH) (D_s) models; was used to estimate the surface fractal dimensions at two ranges of relative pressure. The first between, 0.08 and 0.22, which were found D_s to be 2.59, 2.64, 2.53 and 2.68 from Kaolin(A), Kaolin(B), Montmorillonite and Sodium Montmorillonite clays, respectively, and 2.33, 2.61, 2.53, 2.56 and 2.56 for $ZnAlCO_3$ and $MgAlCO_3$, $NiAlCO_3$ (2, 3 and 4), respectively. And other at medium relative pressure, which there was an excellent linear adjustment for F-H-H equation within the range between 0.37 and 0.82, which were found D_s to be 2.77, 2.88, 2.64 and 2.82 for Kaolin (A), Kaolin (B), Montmorillonite and Sodium Montmorillonite clays respectively, and 2.68, 2.64, 2.40, 2.60, 2.47 for $ZnAlCO_3$, $MgAlCO_3$, $NiAlCO_3$ (2, 3 and 4), respectively. SEM characterization confirmed the heterogeneous distribution of the particles and the BET analysis confirmed the fractal nature of the surface of these materials. The use of probe molecules such as Pb^{2+} and Cu^{2+} have been used to study the effect of heterogeneity on the adsorption capacity. The results obtained show that kaolin clay (B), which exhibits great heterogeneity according to fractal dimension values and the regression coefficients of the models which characterize heterogeneous surfaces, has a large adsorption capacity.

Keywords: Anionic clays; Cationic clays; Fractal dimension; geometrical heterogeneity; Frenkel-Halsey-Hill model

Résumé

Afin d'étudier la relation entre les propriétés structurales et texturales avec l'hétérogénéité géométrique des argiles, caractérisée par la dimension fractale de surface (D_s). Nous avons utilisé quatre argiles cationiques différentes; à savoir Kaolin de Hamam Dbagh(A), Kaolin de la région de Bordj Bou Arreridj (B), Montmorillonite de Maghnia (Mt) Montmorillonite sodique (Mt- Na) préparé à partir de la montmorillonite brute et trois argiles anioniques synthétiques différentes, $ZnAlCO_3$, $MgAlCO_3$ avec un rapport molaire égal à trois ($R = 3$) et $NiAlCO_3$ avec des rapports molaires différents ($R = 2$, $R = 3$ et $R = 4$). Ce paramètre D_s a été évalué à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote (N_2). Le modèle fractal de Frenkel-Halsey-Hill (FHH); a été utilisé pour estimer les dimensions fractales de surface dans deux domaines de pression relative. Le premier entre 0,08 et 0,22, pour lequel on a trouvé que D_s était 2.59, 2.64, 2.53 et 2.68 des argiles de kaolin(A), kaolin (B), montmorillonite et de montmorillonite sodique, respectivement, et de 2,33, 2,61, 2,53, 2,56 et 2,56 pour $ZnAlCO_3$ et $MgAlCO_3$ et $NiAlCO_3$ (2, 3 et 4), respectivement. D'autres à pression relative moyenne, pour lesquels il existe un excellent ajustement linéaire pour l'équation de FHH dans l'intervalle compris entre 0.37 et 0.82, soit D_s égal 2.77, 2.88, 2.64 et 2.82 respectivement pour les argiles kaolin (A), kaolin (B), montmorillonite et montmorillonite sodique et 2.68, 2.64, 2.40, 2.60 et 2,47 pour $ZnAlCO_3$, $MgAlCO_3$, $NiAlCO_3$ (2, 3 et 4), respectivement. La caractérisation par SEM a confirmé la distribution hétérogène des particules et l'analyse BET a confirmé la nature fractale de la surface de ces matériaux. Les molécules sonde telles que Pb^{2+} et Cu^{2+} ont été utilisées pour étudier l'effet de l'hétérogénéité sur la capacité d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que l'argile du kaolin (B) présente une grande hétérogénéité selon les valeurs de dimension fractales et les coefficients de régressions des modèles qui caractérisent les surfaces hétérogènes et a une grande capacité d'adsorption.

Mots-clés : Argiles anioniques; Argiles cationiques; Dimension fractale; hétérogénéité géométrique; Modèle Frenkel-Halsey-Hill