جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHRAZ FES

UNIVERSITÉ DE TOULON

N° d'Ordre : **56/2020**

THÈSE en Cotutelle

pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

UNIVERSITÉ SIDI MOHAMMED BEN ABDALLAH

FACULTÉ DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ - FÈS

***Centre d'études doctorales* "Sciences et Technologies"**

***Formation Doctorale* : Sciences des Matériaux et Procédés Industriels**

***Spécialité* : Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement**

&

UNIVERSITÉ DE TOULON

***Ecole Doctorale* : ÉCOLE DOCTORALE MER ET SCIENCES (ED 548)**

***Discipline* : Chimie**

***Spécialité* : Génie des Matériaux et de l'Environnement**

présentée

Par

Youssef EL OUARDI

Bentonite et diatomite modifiées versus polymères à empreintes ioniques : vers de nouveaux matériaux pour l'extraction du nickel et de l'argent d'effluents contaminés

Soutenue le 10/11/2020 devant le jury composé de :

Pr. Mohammed LACHKAR	***Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès***	**Président**
Pr. Nicolas MARMIER	***Université de Nice Sophia Antipolis***	**Rapporteur**
Pr. Abdeljalil BENLHACHEMI	***Université Ibn Zohr, Agadir***	**Rapporteur**
Pr. Fouad KHALIL	***Faculté des Sciences et Techniques Fès***	**Rapporteur**
Pr. Pascale PRUDENT	***Université Aix-Marseille***	**Examinatrice**
Pr. Véronique LENOBLE	***Université de Toulon***	**Co-encadrante**
Pr. Catherine BRANGER	***Université de Toulon***	**Directrice de thèse**
Pr. Abdelkrim OUAMMOU	***Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès***	**Directeur de thèse**

Année Universitaire : 2020-2021

Remerciements

Le présent travail a été réalisé à l'Université de Toulon, au sein du Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM), dirigé par le Professeur Jean-François Chailan et à l'Institut Méditerranéen d'Océanologie (MIO), équipe Chimie de l'Environnement Marin, dirigé par le Docteur Stéphane Mounier, et au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Organométalliques Moléculaires et Environnement (LIMOME), de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès, dirigé par le Professeur Mohammed Lachkar. Il s'inscrit dans la cadre d'une cotutelle entre l'université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès et l'université de Toulon.

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Nicolas Marmier, Professeur à l'université Nice Sophia Antipolis, M. Fouad Khalil, Professeur à la faculté des sciences et techniques de Fès et M. Abdeljalil Benlhachemi, Professeur à l'université Ibn Zohr à Agadir pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de rapporter ce mémoire. Je remercie également Mme. Pascale Prudent, professeur à l'Université d'Aix-Marseille, et M. Mohammed Lachkar, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah pour avoir accepté de juger ce travail. Je profite de cette occasion pour remercier M. El Hassane Aqachmar, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah pour ses nombreux conseils surtout au début de la thèse et pour les discussions passionnantes que nous avons pu avoir.

J'exprime toute ma gratitude à mes encadrants Catherine Branger, Véronique Lenoble et Abdelkrim Ouammou qui ont assumé une lourde tâche avec efficacité, rigueur et humanisme. Ils m'ont transmis leur passion pour la recherche et ont toujours su m'écouter et respecter ma liberté d'initiative. Pour l'excellence de leur encadrement, leur aide précieuse, leur soutien, leur disponibilité, leur infinie patience et ainsi que leur confiance dont ils m'ont honoré tout au long de ces années de travail en commun, je leur adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance, qu'ils soient certains de ma gratitude.

Je remercie le Docteur Katri Laatikainen de l'Université de Lappeenranta (Finlande) pour sa collaboration dans ce projet.

Je souhaite remercier l'équipe du centre CURI de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, en particulier le Docteur Mohamed Akhazzane pour faciliter l'accès à certains appareils d'analyse et son aide lors des mesures. Je remercie également le Docteur Pascale carrière, le Docteur Armand Fahs, Gaël Durrieu, Christophe Le Poupon et Sébastien D'onofrio pour faciliter l'accès à certains appareils d'analyse et leur aide lors des mesures, et tout le personnel du laboratoire MAPIEM, laboratoire MIO et du laboratoire LIMOME pour leur disponibilité et leur aide apportée au cours de mon travail. Je remercie également M. Bernard Angeletti du centre CEREGE de l'université d'Aix Marseille pour ses compétences en analyses par ICP-MS.

J'adresse également mes vifs remerciements au professeur Mohamed Abou-salama, le chef du département de chimie à la faculté pluridisciplinaire de Nador, et M. Sofian El Barkany, Professeur à la

faculté pluridisciplinaire de Nador pour faciliter l'accès à certains appareils d'analyse et pour leurs conseils éclairés au cours de ces années de recherche.

Je remercie Souza Marco et Maïa Florian pour leur investissement et pour leur travail fourni dans le cadre de leur stage.

Siham et Karim, je tiens à vous remercier de tout mon cœur pour tout ce que vous avez fait pour moi, merci pour m'avoir accueillie chaleureusement chez vous. Merci pour tous les bons moments passés avec vous. Merci à Aymen et Cirine, pour tous ces moments de bonheur passés avec vous.

Je remercie également Houssam et Carmen de m'avoir accueilli chaleureusement chez vous, je les remercie pour les nombreux conseils je leur souhaite une très bonne continuation dans leur carrière.

Au cours de ces années de thèse, j'ai également fait des rencontres inoubliables, je ne peux finir ces quelques lignes sans remercier des personnes qui me sont chers. Mes remerciements s'adressent à mes copains doctorants avec qui j'ai partagé plein de souvenirs pendant ces années de thèse Cyril, Nicolas, Marie, Amonda, Anas, Abdeslam. Sans oublier les anciens : Chennah Ahmed, Rabia Cherfouh, et Madi… et tous ce que j'ai pu oublier. J'ai partagé plein de bons moments et appris beaucoup avec eux.

Ayoub Nouhi je te remercie de tout cœur d'avoir toujours être présent et pour tous les échanges que nous avons eus. J'espère qu'on arrivera à se voir plus souvent dans le futur.

J'adresse un grand et chaleureux merci à mes amis : (Issam, Koudad, Mourad, Dardor, Akhiat, El Yazid, Imad, Karim, Slimi, Ettriki, Bekkali,…) pour la bonne ambiance que j'ai tant appréciée.

Un grand merci à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Pour finir, mes remerciements s'adressent à tous les membres de ma famille (El Ouardi et Ghay) de m'avoir toujours encouragée. J'adresse un grand merci à mon cousin Khalid pour m'avoir soutenu et avoir toujours été là pour moi. Je remercie mes parents pour tout ce qu'ils m'ont donné, pour leur soutien et leurs encouragements pendant ces longues années d'étude. Un grand merci à mes sœurs Bouchra et Hakima et à mes frère Rachid et Mohamed pour leurs encouragements, leur compréhension et leur grand amour qui m'ont permis de surmonter toutes les difficultés. Je vous aime beaucoup.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 19

Chapitre I : Synthèse bibliographique 23

I-1. Les dinanderies en tant que sources de pollution à Fès (Maroc) 24
I-1.1. Présentation 24
I-1.2. Description et impact de l'activité 24

I-2. Premier métal d'intérêt : le nickel 26
I-2.2. Occurrence environnementale 26
I-2.2. Principales applications du nickel 27
I-2.3. Spéciation du nickel 27
I-2.4. Exposition au nickel et effets sur la santé 31

I-3. Deuxième métal ciblé : l'argent 32
I-3.1. Occurrence environnementale 32
I-3.2. Principales applications de l'argent 33
I-3.3. Spéciation de l'argent 34
I-3.4. Exposition à l'argent et effets sur la santé 36

I-4. Principales technologies d'élimination du nickel et de l'argent en solution 36
I-4.1. Précipitation et coprécipitation 37
I-4.2. Coagulation-floculation 38
I-4.3. Electrocoagulation 39
I-4.4. Techniques membranaires 39
I-4.5. Adsorption sur phase solide 41

I-5. Bilan sur les différentes techniques d'extraction du nickel et de l'argent 45

I-6. Bentonite 45
I-6.1. Présentation de la bentonite 45
I-6.2. Principales applications 46
I-6.3. Modification de la bentonite 47

I-7. Diatomite 52
I-7.1 Présentation de la diatomite 52
I-7.2. Principales applications 52
I-7.3. Modification de la diatomite 53

I-8. Polymères à Empreintes Ioniques (IIPs) 55
I-8.1. Polymères à empreintes moléculaires 55
I-8.2. Polymères à empreintes ioniques 56
I-8.3. Composants nécessaires pour la synthèse des IIPs 57
I-8.4. Les polymères à empreintes ioniques appliqués au nickel et à l'argent 63

Conclusions 70

Références 71

Chapitre II : Étude des propriétés physico-chimiques de la diatomite et de son efficacité pour l'adsorption du nickel et de l'argent 87

II.1. An insight of enhanced natural material (calcined diatomite) efficiency in nickel and silver retention: application to natural effluents. 88

1. Introduction 89

2. Materials and Methods 90
2.1. Solids preparation 90
2.2. Solids characterization 90
2.3. Reagents 91
2.4. Adsorption experiments 91
2.5. Isotherms and adsorption models 93

3. Results and discussion 94
3.1. Physico-chemical chemical characterization of raw and modified diatomites 94
3.2. Morphological characterization of the raw and modified diatomites 98
3.3. Nickel and silver retention in single-component systems 100
3.4. Nickel and silver retention in binary-component systems 107
3.5. Nickel and silver retention in natural effluents 109
3.6. Regeneration study 110

4. Conclusions 111

II-2. Etudes complémentaires 112
II-2.1. Echantillonnage des eaux réelles étudiées 112
II-2.2. Echantillonnage de la diatomite et traitement thermique 114
II-2.3. Composition chimique de la diatomite brute et modifiée par traitement thermique 116
II-2.4. Adsorption du nickel et de l'argent dans l'eau du robinet 117

II-3. Bilan du chapitre 119

Références 120

Chapitre III: Étude des propriétés physico-chimiques de la bentonite et de son efficacité pour l'adsorption du nickel et de l'argent 125

III-1. Impact of thermal treatment on bentonite ability towards nickel and silver retention 126

Introduction 127

Materials and Methods 128
Solids preparation 128
Solids Characterization 128
Reagents and vessel 129
Adsorption experiments 130
Isotherms and adsorption models 131

Results and discussion 132
Physico-chemical characterization of the considered materials 132
Morphology and characterization of the considered materials 136

Nickel and silver retention in single-component systems 137
Nickel and silver retention in binary-component systems 141
Nickel and silver retention in natural effluents 143
Regeneration study 144

Conclusions 145

III-2. Etudes complémentaires 146
III-2.1. Echantillonnage de la bentonite et traitement thermique 146
III-2.2. Composition chimique des bentonites brute et calcinées 146
III-2.3. Cinétique d'adsorption 147
III-2.4. Adsorption du nickel par Raw-Be et Be550 en présence d'acide humique 148

III-3. Bilan du chapitre 150

Références 151

Chapitre IV : Impact de l'activation chimique par le carbonate de sodium et des activations chimique et thermique combinées sur les propriétés de la bentonite 155

IV-1. Enhancing clay adsorption properties: a comparison between chemical and combined chemical/thermal treatments 156

1. Introduction 157

2. Materials and Methods 158
2.1. Reagents and vessel 158
2.2. Solids preparation 158
2.3. Solids characterization 159
2.4. Adsorption experiments 159
2.5. Theoretical and calculations fundamentals 161

3. Results and discussion 162
3.1. Physico-chemical characterization of the considered materials 162
3.2.Morphology and characterization of the considered materials 163
3.3.Kinetic adsorption 165
3.4.Nickel and silver retention in single-component systems 166
3.5.Nickel and silver retention in binary-component systems 169
3.6.Nickel and silver retention in natural effluents 170
3.7.Regeneration study 173

4. Conclusions 174

IV-2. Etudes complémentaires 176
IV-2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 176
IV-2.2. Analyse thermique (ATD/ATG) 176
IV-2.3. Adsorption du nickel et de l'argent par Na-Be et Na-Be450 en présence d'acide humique 177
IV-2.4. Valorisation de la bentonite 178

IV-3. Bilan du chapitre 180

Références 181

Chapitre V : Adsorption du nickel par des polymères à empreintes ioniques (IIP_S) 187

V-1. Cadre de l'étude 188

V-2. Removal of nickel from environmental waters using complex adjusted ion imprinted polymers 190

1. Introduction 191

2. Experimental 192
2.1. Chemicals and instrumentation 192
2.2. Synthesis of ion imprinted polymers 192
2.3. Adsorption experiments 193
2.4. Adsorption models 193

3. Results and discussion 195
3.1. Sorption studies 195
3.2. Adsorption of Ni^{2+} ions on IIPs and NIPs in the presence of humic acid. 199
3.3. Experiments in real samples 200

4. Conclusions 201

V-3. Comparaison des performances de différents adsorbants 203

V-4. Bilan du chapitre 204

Références 205

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES 207

Production scientifique 211

Liste des abréviations

1,10 Phe	1,10- Phénanthroline
1-VID	1-vinyl imidazole
2-VP	2-vinylpyridine
4-VP	4-vinylpyridine
8-HQ	8-hydroxyquinoléine
ACN	Acétonitrile
ADN	Acide désoxyribonucléique
AF	Acide fulvique
AH	Acide humique
AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitrile
AMPS	Acide-2-acrylamido-2-méthyl-1propanesulfonique
ANA	2-(allyl-mercapto) acide nicotinique
APS	3-aminopropyltrimethoxysilane
BET	Brunauer Emmet–Teller
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CMC	Concentration Micellaire Critique
DOC	Dissolved Organic Carbon
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPCZ	Diphénylcarbazide
DTPA	Acide diéthylène triamine penta acétique
DVB	Divinylbenzène
EBAam	N,N-éthylène bisacrylamide
EDTA	Acide éthylène diamine tétra acétique
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
EGDMA	Diméthacrylate d'éthylène glycol
EQS	Environmental Quality Standard
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
HDPE	Polyéthylène haute densité
HDTMA-Br	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium
HEMA	Hydroxyethylméthacrylate
HEPES	Hydroxyethyl)piperazine-N-2-ethanesulfonic Acid

ICP	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
IIP	Ion Imprinted Polymer
INSG	International Nickel Study Group
IUPAC	International Union of Pure And Applied Chemistry
MAA	Acide méthacrylique
MAC	N-Méthacryloyl-(L)-cystéine
MAH	N-Méthacryloyl-(L)-histidine
MBAam	N,N-Méthylène bisacrylamide
MIP	Molecularly Imprinted Polymer
MPS	3-mercaptopropyl triméthoxysilane
NIP	Non-Imprinted Polymer
NQE	Normes de Qualité Environnementale
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PEGDA	Diacrylate de polyéthylène-glycol
PP	Persulfate de potassium
RSD	Relative Standard Deviation
SALEN	N,N'-bis(salicylidene) ethylenediamine
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SEM	Scanning Electron Microscopy
SHs	Substances humiques
SPE	Solid Phase Extraction
STEP	Station d'épuration
TEMED	N,N,N',N'-tetraméthyléne diamine
TEOS	Tétraéthylortosilicate
TGA	ThermoGravimetric Analysis
THF	Tétrahydrofurane
TMPTA	Triacrylate de trimethylolpropane
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VbIDA	Acide vinylbenzyl iminodiacétique
XRD	Powder X-ray diffraction

Tables des illustrations-Figures

Chapitre I

Figure I-1 : Localisation de la ville de Fès, de la station d'épuration et des rivières Fès et Sebou..... 26

Figure I-2 : Spéciation du nickel en fonction du pH dans l'eau ultrapure, pour une concentration en nickel de 50 mg/L [17]. 28

Figure I-3 : Diagramme de distribution du nickel en fonction du pH dans une solution 1 M $(NH_4)_2SO_4$: (a) concentration en nickel de 0,01 M (0,586 g/L) ; (b) concentration en nickel de 0,05 M (2,93 g/L) [18]. 29

Figure I-4 : Schéma de spéciation du nickel en phase dissoute aux pH naturels. 31

Figure I-5 : Spéciation de l'argent(I) en fonction du pH dans l'eau ultrapure, déterminée par le programme Hydra/Medusa [58] (**a**) pour une concentration en argent de 50 mg/L et (**b**) pour une concentration en argent de 50 mg/L en présence d'ions de Cl^- avec $[Cl^-]$ = 2 mg/L..... 34

Figure I-6 : Schéma de spéciation d'argent en phase dissoute aux pH naturels. 35

Figure I-7 : Diagramme schématique de la structure de montmorillonite [153]..... 46

Figure I-8 : Image MEB d'un frustule de diatomée [200]. 52

Figure I-9 : Représentation schématique de la synthèse d'un IIP. 57

Figure I-10 : Exemples des ligands fonctionnalisés utilisés dans la synthèse des IIPs [223]. 60

Figure I-11 : Représentation schématique de la synthèse d'un IIP par la méthode du piégeage [227].61

Chapitre II

Figure II-1 : Powder XRD profiles of raw-Da, Da550, Da750 and Da950. (Q: quartz, Ca: calcite, F: feldspar, M: magnetite). 96

Figure II-2 : FTIR spectra of raw-Da (a), Da550 (b), Da750 (c) and Da950 (d). 97

Figure II-3 : TGA profile of raw-Da, Da550, Da750 and Da950. 98

Figure II-4 : SEM images of raw-Da (a), Da550 (b), Da750 (c) and Da950 (d), pores in the diatom frustule of raw-Da (e) and pores in the calcined diatom Da950 (f). 99

Figure II-5 : Nitrogen adsorption and desorption isotherms at 77K of diatomite samples 100

Figure II-6 : Effect of Da550 amount on the adsorption of nickel and silver (initial concentration of 65 mg/L; V = 40mL). 101

Figure II-7 : Equilibrium isotherms for nickel adsorption onto raw-Da (a), Da550 (b), Da750 (c) and Da950 (d) and silver adsorption on Da550 (e). The dash and solid lines represent the Freundlich and Langmuir modelling fitting, respectively. 104

Figure II-8 : Equilibrium isotherms for nickel adsorption onto raw-Da (□), Da550 (●), Da750 (Δ) and Da950 (♦) and fitted by Langmuir(a) and Freundlich (b). Silver adsorption on Da550 (●) and fitted by Langmuir (c) and Freundlich (d). 105

Figure II-9 : Effect of organic matter (HA) on nickel retention. 107

Figure II-10 : Single and binary nickel adsorption on Da550. The lines represent the fitting by (a) Freundlich and (b) Langmuir modelling. 108

Figure II-11 : Single and binary silver adsorption on Da550. The lines represent the fitting by (a) Freundlich and (b) Langmuir modelling. 108

Figure II-12 : Adsorption of Ni and Ag onto Da550 in Fez and Sebou rivers, sampled during a period of brassware fabrication (F1 and S1) and during a non-working day (F2 and S2). 110

Figure II-13 : Impact of Da550 regeneration in nickel and silver retention. 111

Figure II-14 : Localisation des sites de prélèvement : Atelier de dinanderie de la médina (A), rivière Sebou (Sref, S1 et S2) et la rivière Fès (F1 et F2). 113

Figure II-15 : Localisation de la diatomite naturelle (Tighza). 115

Figure II-16 : Traitement thermique de la diatomite naturelle à 550 °C, 750 °C et 950 °C. 116

Figure II-17 : Isothermes d'adsorption du nickel et de l'argent par Da550 dans l'eau du robinet (tw). La représentation du modèle Freundlich (lignes pointillées) des résultats obtenus dans l'eau milliQ (Figure II-7) est présentée pour une comparaison plus facile. 118

Chapitre III

Figure III-1 : Powder XRD profiles of raw-Be, Be550 and Be750. (Mt: Montmorillonite, F: Feldspar, Q: Quartz)..... 134

Figure III-2 : FTIR spectra of raw-Be (a), Be550 (b) and Be750 (c). 135

Figure III-3 : TGA profile of raw-Be, Be550 and Be750. 136

Figure III-4 : SEM images of raw-Be (a) Be550 (b) and Be750 (c). 136

Figure III-5 : Equilibrium isotherms for nickel adsorption onto raw-Be (a), Be550 (b) and Be750 (c) as well as equilibrium isotherms for silver adsorption onto raw-Be (d), Be550 (e). Dash-dotted lines represent Freundlich fitting and solid lines Langmuir fitting. 138

Figure III-6 : Single and binary adsorption of nickel on raw-Be (a) and Be550 (b) as well as equilibrium isotherms for silver adsorption onto raw-Be (c) and Be550 (d). The solid lines represent the fitting by Langmuir modelling. 142

Figure III-7 : Adsorption of nickel and silver from natural effluent onto raw-Be (a) and Be550 (b). 144

Figure III-8 : Regeneration of raw-Be and Be550 in the retention of nickel and silver. 144

Figure III-9 : Localisation de la bentonite naturelle (Trebia). 146

Figure III-10 : Cinétique d'adsorption du nickel par la bentonite brute..... 148

Figure III-11 : Effet de la matière organique dissoute (acide humique) sur la rétention du nickel sur raw-Be (a) et Be550 (b). 149

Chapitre IV

Figure IV-1 : Powder XRD profiles of Raw-Be, Na-Be and Na-Be450. (Mt: Montmorillonite, F: Feldspar, Q: Quartz). 163

Figure IV-2 : SEM images of Raw-Be (a), Na-Be (b) and Na-Be450 (c). 164

Figure IV-3 : Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) for modified bentonites Na-Be and Na-Be450. 165

Figure IV-4 : Kinetic curve for nickel adsorption on Na-Be and Na-Be450. (a) Adsorbed amount as a function of time t; (b) Fit of pseudo-first-order kinetic model; (c) fit of pseudo-second-order kinetic model; (d) intraparticle diffusion model for Ni(II) adsorption o 166

Figure IV-5 : Equilibrium isotherms for Ni adsorption onto (a) Raw-Be (c) Na-Be and (e) Na-Be450 as well as equilibrium isotherms for Ag adsorption onto (b) Raw-Be (d) Na-Be and (f) Na-Be450. Dotted, dash-dotted and solid lines represent Langmuir fitting, Freundlich and Langmuir-Freundlich fitting, respectively 168

Figure IV-6 : Equilibrium isotherms for (**a**) Ni adsorption onto Na-Be and Na-Be450 as well as equilibrium isotherms for (**b**) Ag adsorption onto Na-Be and Na-Be450. Solid lines represent Langmuir-Freundlich fitting. (SCS: Single Component System, BCS: Binary Component System). 170

Figure IV-7 : Adsorption of nickel and silver adsorption onto Na-Be and Na-Be450 in tap water (TW). The results obtained in milliQ water (MQ) are presented for an easier comparison. 171

Figure IV-8 : Ni retention through regeneration cycles onto Na-Be 450 (**B**) and Na-Be (**C**) as well as Ag retention through regeneration cycles onto Na-Be450 (**D**) and Na-Be (**E**). 174

Figure IV-9 : Spectres IRTF obtenus pour Raw-Be (a), Na-Be (b) et Na-Be450 (c) 176

Figure IV-10 : Spectres ATD/ATG pour Raw-Be (a), Na-Be (b) et Na-Be450 (c). 177

Figure IV-11 : Effet de la matière organique dissoute (acide humique) sur la rétention de Ni et Ag sur Na-Be (a et b) et Na-Be450 (c et d) 178

Figure SIV-1 : Speciation diagram of silver (a) ([Cl-] = 37mg/L (1.04 mM), [Ag+] = 120 mg/L (1.1 mM). (b) ([Cl-] = 37mg/L (1.04 mM), [Ag+] = 41.7 mg/L (0.4 mM). (c) ([Cl-] = 37mg/L (1.04 mM), [Ag+] = 0.1 mg/L (0.9 µM). 175

Chapitre V

Figure V-1 : Ajustement de la stœchiométrie du complexe de nickel avec le monomère Vbamp..... 189

Figure V-2 : Equilibrium isotherms for the adsorption of Ni^{2+} on the IIPs and NIPs. Dash-dotted lines represent the fitting by Freundlich and solid lines by Langmuir modelling..... 196

Figure V-3 : Scatchard plot for adsorption of Ni^{2+} by IIPs and NIPs..... 197

Figure V-4 : The adsorption capacity in binary mixture of Ni^{2+} in presence of Ag^{+} ions for IIP1, IIP2, IIP3, NIP1 and NIP2. $[Ni^{2}+]/[Ag^{+}]$ ratio varying from 0.015 to 27 at 25°C, pH = 7 and a contact time = 24 h..... 198

Figure V-5 : Effect of the organic matter (HA) on the adsorption of Ni^{2+} onto IIP1 (a, b and c), IIP2 (d, e and f), IIP3 (g, h and i) and NIP1 (j, k and l)..... 200

Tables des illustrations-Tableaux

Chapitre I

Tableau 1-1 : Exemples de valeurs guides du nickel 31

Tableau I-2 : Exemples et performances de divers adsorbants pour l'extraction du nickel et de l'argent 44

Tableau I-3 : Exemples et performances de la bentonite naturelle et modifiée pour l'adsorption du nickel et de l'argent..... 51

Tableau I-4 : Monomères fonctionnels commerciaux classiquement utilisés dans la synthèse des polymères à empreintes ioniques..... 58

Tableau I-5 : Agents réticulants couramment utilisés pour la synthèse des IIPs 62

Tableau I-6 : IIPs élaborés pour l'extraction du nickel, leurs principales caractéristiques de synthèse et leurs propriétés 65

Tableau I-7 : IIPs élaborés pour l'extraction de l'argent, leurs principales caractéristiques de synthèse et leurs propriétés 67

Chapitre II

Table II-1 : Trace element concentrations and dissolved organic matter (DOC) in the brassware effluents (A), Fez (F) and Sebou (S) rivers. F1 and S1 were sampled during a period of brassware fabrication. F2 and S2 were sampled during a non-working day. 93

Table II-2 : Physico-chemical properties of diatomite samples (N: number of analyzed samples, nd: not detected). 95

Table II-3 : Bragg angles of the studied diatomites' phases. 96

Table II-4 : Freundlich and Langmuir constants for nickel retention on raw-Da, Da550, Da750 and Da950. 102

Table II-5 : Freundlich and Langmuir constants for nickel and silver retention on Da550. 103

Table II-6 : Comparison of nickel and silver adsorption capacity of natural adsorbents with composition close to that of the studied diatomite. 106

Table II-7 : Freundlich and Langmuir isotherms constants for single- and binary-component adsorption on Da550. 108

Tableau II-8 : Composition chimique des diatomites brute (raw-Da) et calcinées (Da550, Da750 et Da950). 116

Chapitre III

Table III-1 : Physico-chemical characterization of the tested effluents: brassware (A), and Fez (F1 and F2) and Sebou (S1 and S2) rivers. Index 1 refers to a period of brassware fabrication and index 2 refers to a non-working day..... 131

Table III-2 : Physico-chemical properties of bentonite samples (Number of analyzed samples = 3). 133

Table III-3 : Langmuir and Freundlich parameters for nickel retention onto raw-Be, Be550 and Be750 as well as silver retention onto raw-Be and Be550 in single and binary component systems..... 139

Table III-4 : Comparison of nickel and silver adsorption capacity by different studied bentonites (including that of the present study) and materials of close structure and composition..... 139

Tableau III-5 : Composition chimique des bentonites brute (raw-Be) et calcinées (Be550 et Be750). 147

Chapitre IV

Table IV-1 : Physico-chemical characterization of the tested effluents: brassware (A), and Fez (F1 and F2) and Sebou (S1 and S2) rivers. Index 1 refers to a period of brassware fabrication and index 2 refers to a non-working day..... 160

Table IV-2 : Surface area, total pore volume, and pore diameter of raw bentonite and modified bentonites. 164

Table IV-3 : Ni(II) adsorption rate coefficients for pseudo-first-order and pseudo-second-order models and intraparticle diffusion on Na-Be and Na-Be450. 166

Table IV-4 : Langmuir, Freundlich and L-F parameters for Ni and Ag retention onto Raw-Be, Na-Be and Na-Be450 in single component systems. 168

Table IV-5 : L-F parameters for Ni and Ag retention onto Na-Be and Na-Be450 in binary component systems. 170

Table IV-6 : Removal efficiency towards nickel and silver from tested effluents: brassware (A), and Fez (F1 and F2) and Sebou (S1 and S2) rivers. Index 1 refers to a period of brassware fabrication and index 2 refers to a non-working day. 172

Table IV-7 : Comparison of nickel and silver adsorption capacity of natural adsorbents with composition close to that of the studied bentonite. 173

Tableau IV-8 : Comparaison des surfaces spécifiques, des capacités d'adsorption et des coûts d'exploitation des différents matériaux étudiés dans ce travail. 179

Table SIV-1 : Characteristics of tap water 175

Chapitre V

Tableau V-1 : Conditions de préparation des IIPs [1]. 188

Table V-2 : Imprinting factors of different IIPs 196

Table V-3 : Scatchard parameters for Ni^{2+} onto IIPs and NIPs. 197

Table V-4 : Comparison of nickel adsorption capacity by different IIPs (including that of the present study). 198

Tableau V-5 : Comparaison la performance d'adsorption maximale des différents matériaux utilisés dans ce travail vers le nickel. 203

Table SV-1 : Physico-chemical characterization of industrial effluents from brassware. 202

Table SV-2 : Freundlich and Langmuir isotherm constants of Ni^{2+}. 202

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, la croissance continue des activités industrielles s'est accompagnée d'une augmentation de la pollution. Les divers contaminants ainsi émis ont entraîné une détérioration généralisée des écosystèmes, en particulier aquatiques. La protection de l'environnement est devenue de ce fait un enjeu économique et politique majeur, car tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau. Les métaux sont parmi les polluants les plus préoccupants en termes de risques sanitaires et environnementaux. Contrairement aux polluants organiques, les métaux ne sont pas biodégradables et ils ont tendance à s'accumuler dans les écosystèmes.

Au Maroc, l'artisanat est un secteur porteur et dynamique de l'économie. Outre la place importante qu'il occupe dans le tissu socio-économique national, il a la particularité de véhiculer le contenu civilisationnel et artistique de ce pays. La région Fès-Meknès, locomotive pour le développement de l'artisanat au niveau national, offre des opportunités intéressantes pour la production et la commercialisation des produits artisanaux en général et ceux de la dinanderie en particulier. Les dinanderies produisent actuellement des effluents très fortement contaminés par des métaux tels que le nickel, l'argent, le cuivre, le plomb ou encore le zinc.

A l'heure actuelle, ces effluents ne font pas l'objet de traitement et sont déversés directement dans le milieu naturel. L'agglomération de Fès est particulièrement touchée par cette problématique comme l'ont démontré des études sur la pollution des rivières Fès et Sebou, rivières qui traversent ou bordent la ville de Fès. Non seulement ces effluents constituent un risque important pour l'environnement, mais ils constituent actuellement un des problèmes principaux menaçant le bon fonctionnement de la station d'épuration (STEP) de Fès. Par conséquent, la recherche de solutions pour le traitement et l'élimination de cette famille de contaminants est primordiale pour les autorités publiques afin de réduire les quantités de ces contaminants en amont du traitement par la STEP de Fès.

Parmi un grand nombre de techniques utilisées pour l'élimination des métaux toxiques de l'eau, nous pouvons citer la méthode de la précipitation, l'échange d'ions, la coagulation, l'osmose inverse et l'adsorption. Dans cette étude, nous avons opté pour cette dernière méthode du fait de ses nombreux avantages : elle est peu coûteuse, simple à mettre en œuvre et très

efficace. Par ailleurs, la recherche et l'optimisation de nouveaux adsorbants naturels, abondants et très efficaces pour l'adsorption des métaux en solutions aqueuses est un grand défi. Divers adsorbants naturels ont été utilisés dans le processus d'adsorption : kaolinite, charbon activé, zéolites naturelles et synthétiques ou argiles. Le coût de l'adsorbant est un point clé pour son utilisation commerciale et industrielle. Des recherches antérieures ont souligné que le bas prix de vente des minéraux est l'un des points essentiels de leur commercialisation, ainsi que leur stabilité et leur ubiquité. De nos jours, l'utilisation des matériaux naturels (la bentonite et la diatomite) comme adsorbants suscite un intérêt croissant, en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques très particulières et de leurs nombreux avantages économiques.

Actuellement, de nombreux travaux de recherche sont également consacrés à la recherche de matériaux alternatifs pour remplacer les matériaux naturels ou pour améliorer leur sélectivité vis-à-vis de l'ion cible ou la récupération et la réutilisation du métal piégé. La technologie des polymères à empreintes ioniques (IIPs), matériaux synthétiques reconnus pour leur sélectivité importante, fait ainsi l'objet d'une grande attention pour son potentiel d'application dans ces domaines.

Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse sont d'une part d'étudier l'impact de différents traitements thermiques et chimiques sur les propriétés de surface et d'adsorption de deux matériaux naturels, la bentonite et la diatomite, minerais abondants dans le sol national et peu exploités au Maroc. D'autre part, il s'agit d'évaluer le potentiel de traitement d'effluents contaminés par ces matériaux naturels ainsi que par des IIPs.

Le présent manuscrit s'organise de la manière suivante :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique exhaustive sur les polluants générés par l'activité de dinanderie, en particulier le nickel et l'argent, ainsi que sur ces métaux eux-mêmes : l'occurrence environnementale du nickel et de l'argent, les propriétés physico-chimiques de ces polluants (spéciation, toxicité) dans l'environnement, et les différentes techniques utilisées pour leur élimination. Le premier chapitre présente également une description des propriétés physico-chimiques des matériaux naturels étudiés dans ce travail (diatomite et bentonite), les différentes méthodes de modification existantes permettant d'améliorer leurs propriétés d'adsorption et enfin leur application pour l'adsorption des métaux. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux IIPs. Il s'agit d'introduire le principe et les

principales applications des polymères à empreintes ioniques. Les chapitres 2 et 3 sont consacrés à l'étude des propriétés physico-chimiques de la diatomite et de la bentonite avant et après traitement thermique et leur efficacité sur l'adsorption du nickel et de l'argent dans des milieux simples et complexes. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques d'une bentonite activée par du carbonate de sodium et calcinée ainsi qu'à l'étude de son efficacité pour la rétention du nickel et de l'argent dans des milieux simples et complexes. Le but de ce chapitre était de comparer les différentes méthodes d'activation en termes de performances d'adsorption et les coûts d'exploitation de chaque méthode. Le cinquième et dernier chapitre se focalise sur l'adsorption du nickel par des IIPs. Une conclusion générale permettra finalement de faire le bilan des principaux résultats et de proposer des perspectives susceptibles de compléter le présent travail.

Sommaire

Chapitre I : Synthèse bibliographique 23

I-1. Les dinanderies en tant que sources de pollution à Fès (Maroc) 24
I-1.1. Présentation 24
I-1.2. Description et impact de l'activité 24

I-2. Premier métal d'intérêt : le nickel 26
I-2.2. Occurrence environnementale 26
I-2.2. Principales applications du nickel 27
I-2.3. Spéciation du nickel 27
I-2.4. Exposition au nickel et effets sur la santé 31

I-3. Deuxième métal ciblé : l'argent 32
I-3.1. Occurrence environnementale 32
I-3.2. Principales applications de l'argent 33
I-3.3. Spéciation de l'argent 34
I-3.4. Exposition à l'argent et effets sur la santé 36

I-4. Principales technologies d'élimination du nickel et de l'argent en solution 36
I-4.1. Précipitation et coprécipitation 37
I-4.2. Coagulation-floculation 38
I-4.3. Electrocoagulation 39
I-4.4. Techniques membranaires 39
I-4.5. Adsorption sur phase solide 41

I-5. Bilan sur les différentes techniques d'extraction du nickel et de l'argent 45

I-6. Bentonite 45
I-6.1. Présentation de la bentonite 45
I-6.2. Principales applications 46
I-6.3. Modification de la bentonite 47

I-7. Diatomite 52
I-7.1 Présentation de la diatomite 52
I-7.2. Principales applications 52
I-7.3. Modification de la diatomite 53

I-8. Polymères à Empreintes Ioniques (IIPs) 55
I-8.1. Polymères à empreintes moléculaires 55
I-8.2. Polymères à empreintes ioniques 56
I-8.3. Composants nécessaires pour la synthèse des IIPs 57
I-8.4. Les polymères à empreintes ioniques appliqués au nickel et à l'argent 63

Conclusions 70

Références 71

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce chapitre permet de présenter la problématique du travail de thèse. Une première partie est réservée à la description de l'activité de dinanderie et sa situation dans la ville de Fès au Maroc, à un bilan sur les effluents polluants générés par cette activité, en particulier les éléments métalliques à savoir le nickel et l'argent, leurs sources, leur distribution dans l'environnement ainsi que leur toxicité. La partie suivante détaille les différentes techniques utilisées pour l'élimination de ces ions métalliques des effluents contaminés. La dernière partie de ce chapitre est réservée à détailler les matériaux naturels (diatomite, bentonite) et artificiels (polymères à empreintes ioniques, IIPs) étudiés dans ce travail, avec une description détaillée de leur structure, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications.

I-1. Les dinanderies en tant que sources de pollution à Fès (Maroc)

I-1.1. Présentation

La dinanderie est une activité datant du XIVème siècle permettant la réalisation d'ustensiles de la vie courante (théières, marmites, etc..), mais également d'objets plus complexes tels que des heurtoirs ou des lanternes [1]. L'artisan dinandier fabrique ainsi des objets utilitaires et/ou décoratifs par martelage à partir d'une feuille de cuivre, d'étain ou de fer-blanc. Les matières premières utilisées sont donc principalement des métaux (cuivre, zinc, etc..) mais l'activité nécessite également l'usage de certains produits corrosifs.

La dinanderie est l'un des fleurons de l'artisanat fassi [2]. Elle fait partie intégrante du patrimoine culturel et social de la ville. Les dinanderies sont situées principalement dans la médina de Fès (Ain Nokbi).

I-1.2. Description et impact de l'activité

Pour la protection des pièces métalliques contre la corrosion et leur embellissement, les dinandiers de Fès utilisent deux procédés de traitement de surface : le traitement par électrolyse et le traitement chimique.

Les étapes couramment utilisées sont décrites par Buob [3] :

- le dégraissage **:** il est réalisé dans un bain de traitement ayant une capacité de l'ordre de 500 L comprenant de la soude, du phosphate disodique et du Présol 7073 (un produit de dégraissage). Le bain de dégraissage est généralement renouvelé chaque mois.
- le nickelage qui consiste en un traitement électrolytique. Il met en jeu des anodes en nickel qui sont consommées et un bain d'électrolyte comprenant du chlorure de nickel, de sulfate de nickel, de l'acide borique et d'autres additifs (par exemple : le brillanteur 101E pour métaux a pour but de donner aux pièces un aspect brillant). Le nickelage nécessite 1 à 3 bains de l'ordre de 500 L chacun, qui sont vidangés soit hebdomadairement, soit en continu dans certaines dinanderies.
- le cuivrage **:** ce procédé se déroule généralement dans un bain de 200 L, composé de cyanure de cuivre ou de sulfate de cuivre. Ce bain d'électrolyte ne fait pas l'objet de vidange, mais seulement d'appoints réguliers, selon la cadence de la production.

- l'argenture **:** elle se caractérise par l'utilisation de 1 à 2 bains d'argenture de l'ordre de 500 L, qui ne sont jamais vidangés. Le bain d'électrolyte comprend du cyanure d'argent et du cyanure de potassium.

Lors de la compagne de collecte d'échantillons réalisée dans le cadre de ce travail de thèse, il s'est avéré que les procédés de traitement de surface utilisés sont très similaires entre dinanderies. Tous les dinandiers font du nickelage suivi de l'argenture, quelques unités uniquement font du cuivrage puis de la dorure.

Les différentes étapes de la dinanderie (dégraissage, métallisation électrolytique, rinçage, décapage, polissage, etc) émettent des effluents caractérisés par un pH basique et contiennent de nombreux métaux tels que le nickel, l'argent et le cuivre , ainsi que des cyanures [4,5].

Les effluents résultant des vidanges des bains de dinanderie sont actuellement directement rejetés dans les collecteurs d'assainissement existants. Cette pollution se retrouve ensuite au niveau de la rivière Fès puis à la confluence avec la rivière Sebou (Figure I-1). Dans ce contexte, dans la rivière Sebou en aval de la confluence Fès-Sebou, on a pu mesurer des teneurs de 214,6 et 94,3 µg/L pour le nickel et l'argent, respectivement, pendant un jour de travail.

Non seulement les apports en nickel et en argent par les dinanderies constituent un risque important pour l'environnement, mais ils constituent actuellement un des problèmes principaux pour la station d'épuration (STEP) de Fès de par la très grande toxicité de ces éléments pour le traitement biologique mis en œuvre dans cette STEP.

Au vu des teneurs en nickel et en argent résultant de l'activité des dinanderies et le problème posé par ces deux éléments pour le bon fonctionnement la STEP, le présent travail s'est focalisé sur ces deux espèces métalliques en phase dissoute, qui vont être présentées en détail dans la suite de ce chapitre.

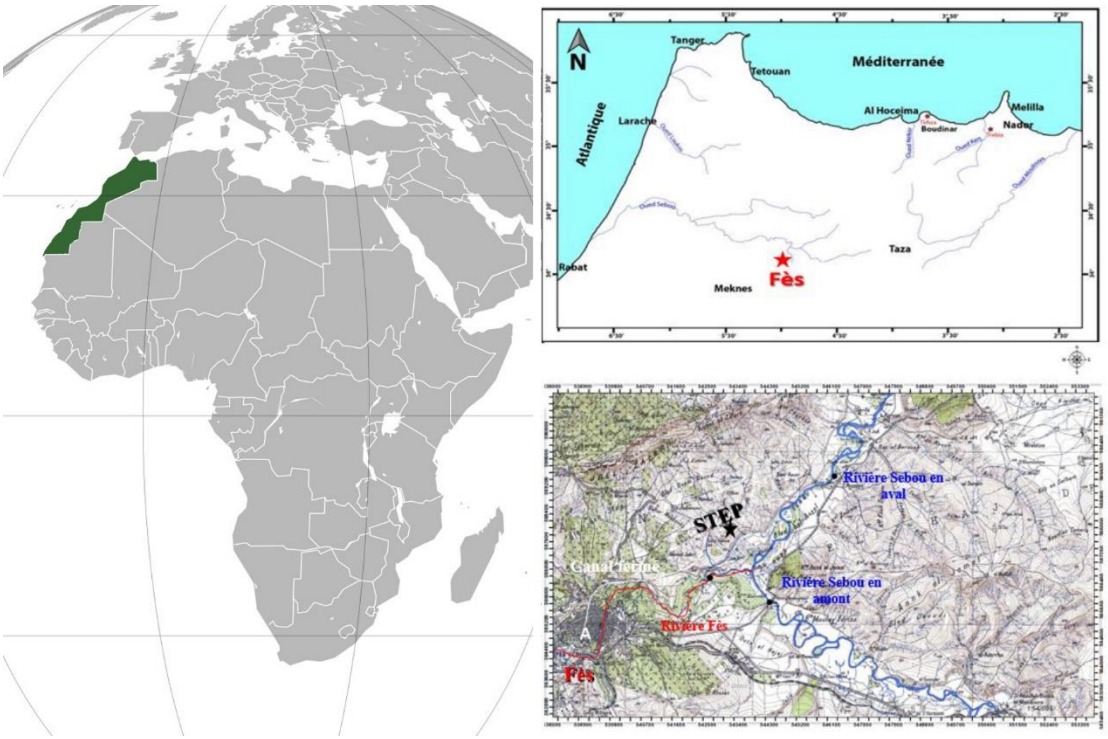


Figure I-1 : Localisation de la ville de Fès, de la station d'épuration et des rivières Fès et Sebou.

I-2. Premier métal d'intérêt : le nickel

I-2.2. Occurrence environnementale

Le nickel est largement répandu dans la nature. C'est le 24ème élément le plus abondant, avec une proportion de 84 mg/kg dans la croûte terrestre [6]. Les deux principales sources naturelles sont les volcans et les poussières de roche et de sol soulevées par le vent, avec une contribution estimée à 14 000 tonnes/an et à 11 000 tonnes/an, respectivement [7,8]. La plupart des composés du nickel (par exemple chlorure, sulfate) sont relativement solubles dans l'eau à un pH faible (pH < 6,5). En conséquence, les pluies acides ont tendance à augmenter la mobilité du nickel dans le sol, ce qui a un impact sur sa concentration dans les eaux souterraines [8–10]. Le nickel va ainsi se retrouver dans le sol mais également dans les plantes [7].

Dans l'atmosphère, les activités anthropiques libèrent du nickel, principalement sous forme d'aérosols [8]. Le taux d'émission anthropique est estimé entre 1,4 et 1,8 fois plus élevé que le taux d'émission naturel. Les sources anthropiques incluant les processus industriels (par exemple les opérations minières et les fonderies), les eaux usées industrielles et les effluents (par exemple le ruissellement des piles de résidus miniers), les eaux usées domestiques et les

lixiviats de décharge [9,10] contribuent au risque de contamination par le nickel des sols et des sédiments [8,9,11]. Le nickel peut poser un problème majeur sur les terrains situés à proximité de villes, dans des zones industrielles ou même sur des terres agricoles recevant des déchets tels que des boues d'épuration. La teneur en nickel dans les sols varie d'un pays à un autre. Elle est de l'ordre de 5 à 10 mg/kg dans les conditions naturelles [10,12].

I-2.2. Principales applications du nickel

Le nickel est utilisé dans plusieurs domaines comme l'électronique, l'industrie automobile, la métallurgie et médecine [11,13]. Les propriétés physiques du nickel (c'est-à-dire dureté, point de fusion élevé, ductilité, malléabilité, ferromagnéticité, conduction de chaleur et d'électricité) le rendent approprié pour être combiné avec d'autres éléments pour former de nombreux alliages [13,14]. Les alliages de nickel les plus courants sont formés avec le fer, le manganèse, le chrome, le cobalt, le cuivre, le zinc et l'aluminium. Le nickel confère à ces métaux des propriétés recherchées telles que la résistance à la corrosion, la résistance à la chaleur et la dureté.

L'oxyde de nickel est utilisé dans les catalyseurs au nickel, dans l'industrie des céramiques, dans la fabrication d'aciers alliés, d'acier inoxydable et de piles au nickel-cadmium (Ni–Cd). Le sulfure de nickel est utilisé comme catalyseur dans l'industrie pétrochimique ou comme intermédiaire dans l'industrie métallurgique [13].

Selon l'International Nickel Study Group (INSG), l'utilisation mondiale de nickel primaire en 2017 était de 2,18 millions de tonnes, avec une augmentation à 2,3 millions de tonnes en 2018 et à 2,4 millions de tonnes en 2019 [15]. En 2018, environ 70% du nickel produit dans le monde est utilisé dans la production des aciers inoxydables, les 30% restants étant destinés à la production d'autres alliages comme les superalliages, le nickelage ou les batteries [16].

I-2.3. Spéciation du nickel

Dans cette partie, nous détaillons la spéciation du nickel (les espèces dominantes en phase dissoute) en milieu aqueux en partant d'un milieu simple vers un milieu plus complexe, imitant celui d'un écosystème. Le degré d'oxydation le plus courant du nickel est +II, bien que les états d'oxydation +III et IV soient également connus [14]. Le nickel a des propriétés chimiques

similaires à celles du fer, du cobalt et du cuivre. Cependant, contrairement au cobalt et au fer, il n'est normalement stable en solution aqueuse qu'à l'état d'oxydation +II [13].

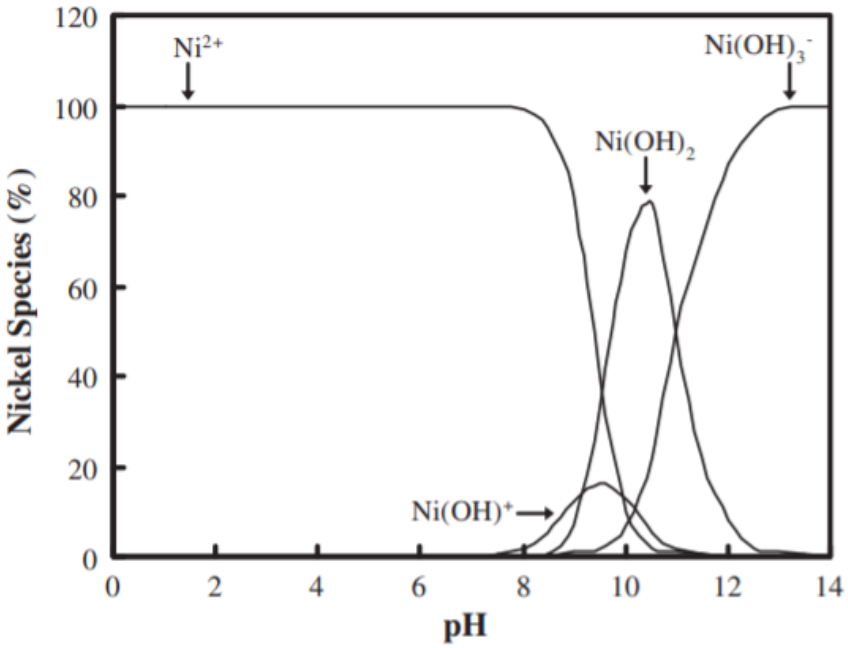


Figure I-2 : Spéciation du nickel en fonction du pH dans l'eau ultrapure, pour une concentration en nickel de 50 mg/L [17].

La Figure I-2 représente le diagramme de spéciation du nickel en fonction du pH dans l'eau ultrapure. Selon cette figure, le nickel existe majoritairement sous forme libre, Ni^{2+}, dans des domaines de pH acide ou proche de la neutralité.

Dans une solution basique, Ni^{2+} se combine avec les anions hydroxydes (OH^-) pour former des hydroxydes métalliques peu ou pas solubles, selon la réaction suivante :

$$Ni^{2+} + n\ OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_n$$

La formation des hydroxydes de nickel ($Ni(OH)^+$, $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_3^-$) commence à un pH proche de 8.

Les ions majeurs (nitrate, sulfate, chlorure) présents dans les solutions naturelles sont susceptibles de s'associer avec le nickel et de modifier sa spéciation en solution. La Figure I-3 représente le diagramme de spéciation du nickel en fonction du pH dans une solution contenant 1 M $(NH_4)_2SO_4$.

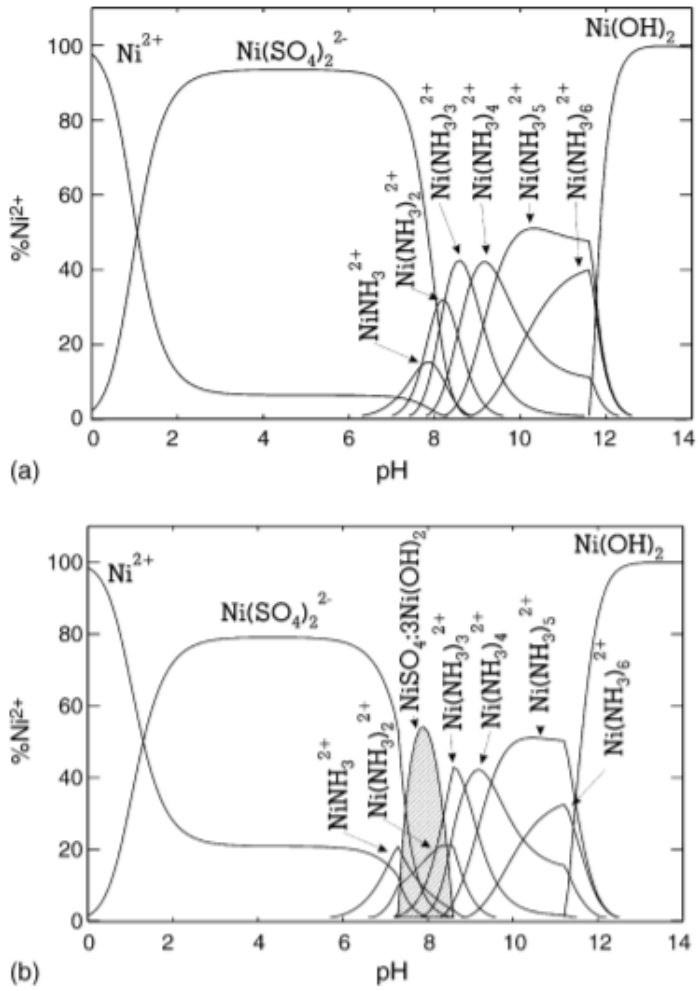


Figure I-3 : Diagramme de distribution du nickel en fonction du pH dans une solution 1 M $(NH_4)_2SO_4$: (a) concentration en nickel de 0,01 M (0,586 g/L) ; (b) concentration en nickel de 0,05 M (2,93 g/L) [18].

Selon les Figures I-3.a et I-3.b, pour des valeurs de pH rencontrées dans le milieu naturel, les espèces majoritaires du nickel sont les complexes $Ni(SO_4)_2^{2-}$, $NiNH_3^{2+}$, $Ni(NH_3)_2^{2+}$ ainsi que $NiSO_4.3Ni(OH)_2$ en fonction de la concentration en nickel.

Il apparaît donc que la concentration initiale, la valeur du pH et la présence de d'ions majeurs jouent un rôle important sur la spéciation du nickel dans la phase dissoute.

La matière organique est également susceptible de complexer le nickel. La matière organique d'un milieu correspond à l'ensemble de composés hydrocarbonés d'origine naturelle (autres que les organismes vivants) ou synthétiques issus des activités humaines. La matière

organique dissoute peut être divisée en plusieurs fractions: substances humiques (SHs), les fractions acides et bases hydrophiles et hydrophobes neutres [19,20]. Les SHs peuvent être classées en trois groupes empiriques en fonction de leurs solubilités à différents pH : les acides fulviques (AF) qui sont solubles à tous les pH; les acides humiques (AH), insolubles à pH acide, et les humines, insolubles quel que soit le pH. Les acides humiques ont, en général, des teneurs en azote plus élevées et des teneurs en groupes fonctionnels contenant de l'oxygène plus faibles que les acides fulviques [21]. Ces substances humiques sont formées par polymérisation et condensation de biopolymères. Ainsi, les SHs sont très réactives chimiquement mais récalcitrantes à la biodégradation [20].

Les substances humiques ont également la capacité de chélater les ions métalliques (par exemple : nickel (II), fer (II), cuivre (II) et zinc (II)) [22]. La capacité des substances humiques à interagir avec les métaux est attribuée à leur haute teneur en groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, tels que les fonctions acide carboxylique (-COOH), hydroxyle (-OH) et carbonyle (-C=O) [23]. Presque tous les aspects de la chimie des métaux dans les sols, les eaux et les sédiments sont liés d'une manière ou d'une autre à la formation de complexes avec les SHs [24]. Les SHs peuvent s'associer avec des métaux en formant des complexes de sphère externe grâce à leur importante capacité d'échange cationique ou interne par l'intermédiaire des atomes d'oxygène des groupements hydrophiles. Doig et Liber [25] ont étudié l'effet de concentrations représentatives de carbone organique dissous dans l'eau de surface (10 mg/L) sur une gamme de concentration de nickel à des pH proches de la neutralité. Ils ont constaté qu'avec des concentrations d'exposition au nickel élevées ($[Ni_{Total}]$ = 5 mg/L), les concentrations représentatives de carbone organique dissous (COD) dans l'eau de surface (10 mg/L) jouaient peu ou pas de rôle dans la spéciation du nickel. À l'inverse, à des concentrations d'exposition plus faibles ($[Ni_{Total}]$ = 0,2 et 0,5 µg/L, respectivement), la matière organique dissoute (MOD) affecte de manière significative la spéciation du nickel, la forme libre Ni^{2+} diminuant avec l'augmentation de la concentration de la matière organique dissoute. On peut donc conclure que la complexation du nickel, comme celle des autres métaux, par la matière organique aux pH naturels dépend principalement de la quantité de la matière organique dissoute et de la nature de ses groupements fonctionnels.

Un schéma récapitulatif de la spéciation du nickel en milieu naturel, reprenant les points évoqués dans ce paragraphe, est présenté Figure I-4. La distribution du nickel entre ses formes libres Ni^{2+} et complexées (par exemple, $NiOH^{+}$, $Ni(SO_4)_2^{2-}$, Ni-MOD) dépend des conditions

chimiques du milieu (pH, concentrations des cations et des ligands, nature et quantité de la matière organique).

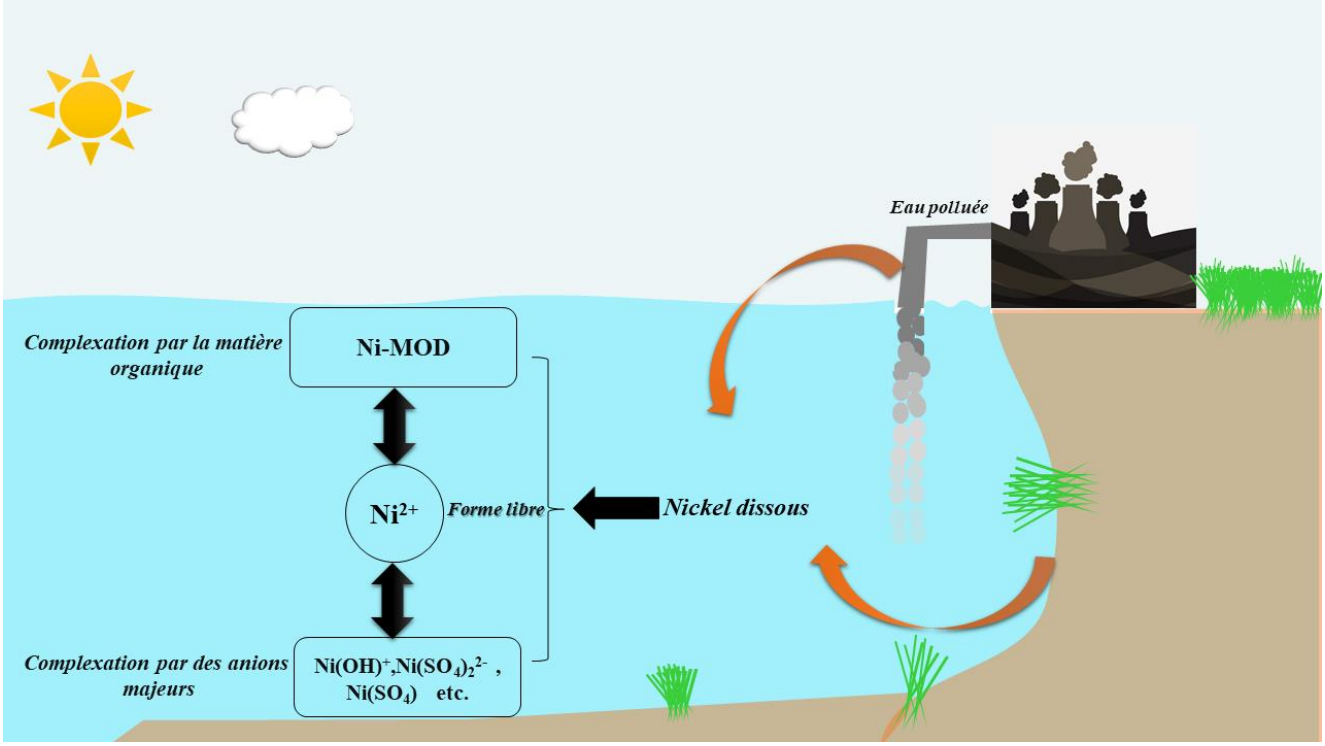


Figure I-4 : Schéma de spéciation du nickel en phase dissoute aux pH naturels.

I-2.4. Exposition au nickel et effets sur la santé

Pour l'homme, le principal apport en nickel, et donc le plus grand risque, provient de l'eau potable, des aliments, et du tabac [9–11,26]. Le tabac apporte en moyenne de 0,04 à 0,58 µg de nickel par cigarette [8]. L'exposition peut également se produire par inhalation d'air ambiant et absorption cutanée [9–11]. La limite autorisée concernant le nickel dans les eaux destinées à la consommation humaine en France est fixée à 20 µg/L par le code de la santé publique [27]. En 2007, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a défini une valeur guide dans l'eau potable de 70 µg/L [10]. Quelques valeurs guides du nickel préconisées par différents organismes sont regroupées dans le Tableau I-1.

Tableau 1-1 : Exemples de valeurs guides du nickel

Directive 98/83/CE [28]	United States Environmental Protection Agency (US EPA, 1996) [29]	OMS (2007)[10]
20 µg/L	20 µg/L	70 µg/L

L'exposition aiguë au nickel est associée à divers symptômes et signes cliniques, notamment des troubles gastro-intestinaux (nausées, vomissements, malaises abdominaux et diarrhée), des troubles visuels, des maux de tête, des vertiges, une respiration sifflante et des quintes de toux. L'inhalation chronique de nickel et de ses composés est associée à un risque accru de cancer du poumon [12,30,31]. Des études épidémiologiques portant sur des travailleurs employés à la production de nickel ont montré une association entre l'exposition à des composés du nickel et les cancers du poumon et du nez [32–35]. En 2012, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le nickel et ses composés comme cancérogènes pour l'homme [8].

Plusieurs études ont montré que le nickel est toxique pour les micro-organismes et les processus microbiens [36,37]. La toxicité du nickel résulte principalement de sa capacité à remplacer d'autres ions métalliques dans des complexes enzymatiques et protéiniques ainsi que sa capacité à se lier à des composés cellulaires contenant des atomes O, S et N, tels que des enzymes et des acides nucléiques, qui sont ensuite inhibés [36,38]. La forme libre Ni^{2+} est génotoxique sur les lymphocytes humains [39,40]. Les mécanismes de cette génotoxicité sont liés à des cassures mono brins et double brins de l'ADN pour des concentrations de 0,1-10 µM [41,42].

I-3. Deuxième métal ciblé : l'argent

I-3.1. Occurrence environnementale

L'argent est le 65ème (0,08 mg/kg) élément le plus abondant de la croûte terrestre [6]. Il est souvent trouvé comme minerai en association avec d'autres éléments comme le cuivre, l'or et le nickel [43]. Les principales ressources minières d'argent proviennent du Mexique, du Pérou, des États-Unis et d'Australie, ce qui représente un total de 17 000 tonnes d'argent extraites chaque année [44]. L'usure naturelle des roches et des sols argentifères par le vent et la pluie libère également de grandes quantités d'argent dans l'environnement [45].

En raison de ses nombreuses utilisations, l'argent peut pénétrer dans l'environnement sous différentes formes chimiques, en fonction des déchets rejetés par les industries [46]. La majeure partie de l'argent entrant dans l'environnement pénètre dans les écosystèmes terrestres, où il est immobilisé sous forme de minéraux.

Le cycle géochimique de l'argent se caractérise par des émissions dans l'atmosphère provenant de sources naturelles ou anthropogéniques. L'atmosphère reçoit 300 000 kg d'argent chaque année de diverses sources (combustion de déchets urbains, production de métaux, etc) [47]. Les émissions d'argent dans l'atmosphère sont constituées de sulfure d'argent (Ag_2S), de sulfate d'argent (Ag_2SO_4), de carbonate d'argent (Ag_2CO_3), d'halogénures d'argent et d'argent métallique [47–49]. Environ 50% de l'argent rejeté dans l'atmosphère par les activités industrielles est transporté sur plus de 100 km et finit par se déposer sur les sols via les précipitations [47].

I-3.2. Principales applications de l'argent

L'argent est un métal de transition ayant de nombreuses utilisations dans l'électronique, le traitement photographique et dans le domaine médical [44]. Presque tous les ordinateurs, téléphones portables, automobiles et appareils contiennent de l'argent. C'est la substance idéale pour le revêtement des contacts électriques comme ceux des cartes de circuit imprimé, en raison de sa conductivité électrique élevée et de sa durabilité [50]. L'argent est un catalyseur essentiel dans la production de deux produits chimiques industriels : l'oxyde d'éthylène et le formaldéhyde qui sont des ingrédients impliqués dans la fabrication des plastiques [51].

L'argent est considéré comme un contaminant émergent de par son utilisation grandissante en tant qu'agent bactéricide : par exemple, dans les filtres et autres équipements pour purifier les eaux de piscine, dans le traitement des aliments ainsi que dans certains médicaments [52–56].

D'après le World Silver Survey, la consommation mondiale d'argent était de 31 652 tonnes en 2018 [50]. La demande a été soutenue par un nouveau record d'applications photovoltaïques, ainsi que par une reprise de l'électronique, des alliages de brasage et des soudures. La demande en argent de l'industrie photovoltaïque a continué d'augmenter, pour atteindre un nouveau record à 2 926 tonnes en 2017, avec une augmentation de 19% par rapport à l'année précédente. La Chine a été le principal contributeur à la croissance de la demande, avec plus de la moitié des nouvelles installations de panneaux solaires du monde [50].

I-3.3. Spéciation de l'argent

L'argent est naturellement présent sous quatre états d'oxydation : argent (0) et argent (I) étant les plus courants, tandis que l'argent (II) et l'argent (III) sont rarement présents naturellement dans l'environnement [44]. Dans l'environnement aquatique, l'argent subit des modifications de spéciation, principalement influencées par la salinité qui induit la désorption de l'argent à partir de la phase particulaire et la précipitation par les chlorures [57]. Le pH influence fortement la spéciation de l'argent (Figure I-5.a). A partir de pH 10, l'argent précipite sous forme d'hydroxyde $Ag(OH)_n^{n-1}$. La Figure I-5.b montre une grande zone de prédominance pour AgCl (s) aux pH naturels.

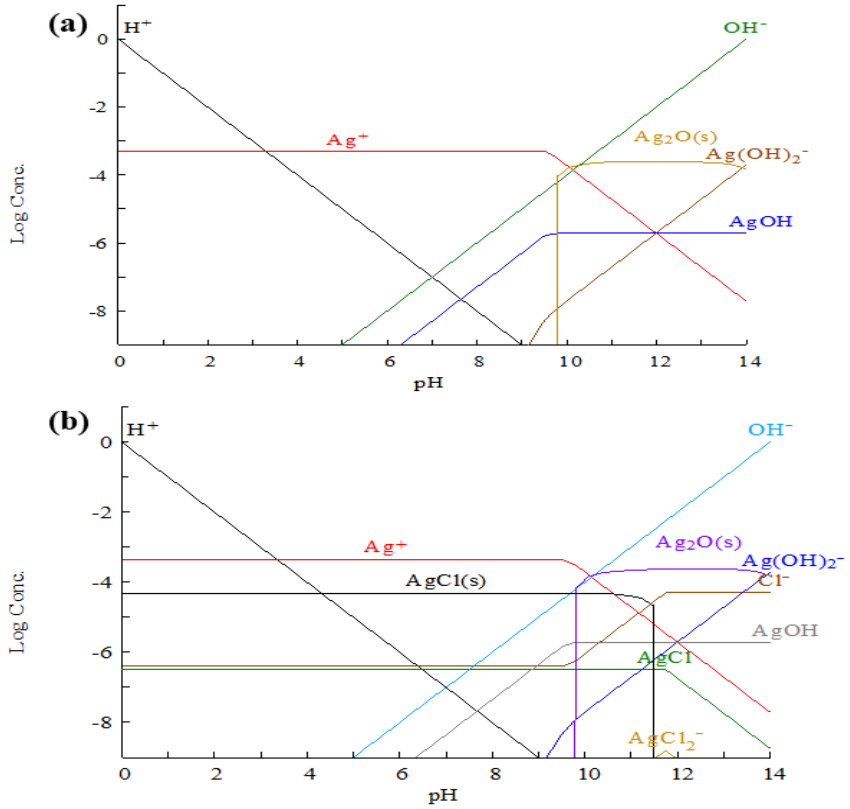


Figure I-5 : Spéciation de l'argent(I) en fonction du pH dans l'eau ultrapure, déterminée par le programme Hydra/Medusa [58] (**a**) pour une concentration en argent de 50 mg/L et (**b**) pour une concentration en argent de 50 mg/L en présence d'ions de Cl^- avec $[Cl^-]$ = 2 mg/L.

Selon la Figure I-5, aux pH naturels, l'argent existe majoritairement sous forme Ag^+. Cependant, on peut noter que dans les milieux un peu plus complexes, la spéciation de l'argent dépend principalement de la concentration des anions majeurs (par exemple Cl^-) (Figure I-5.b).

Les substances humiques semblent également jouer un rôle important dans la complexation de l'argent. La forte affinité de l'argent (I) pour les ligands contenant les éléments N et S est bien connue [59,60]. Dans la littérature, il est démontré que les capacités de liaison de l'ion argent (I) plus élevées pour les acides humiques peuvent être dues à des teneurs en azote plus élevées [59,61]. Les groupes fonctionnels contenant du soufre peuvent également contribuer à la complexation de l'argent (I) [59,62]. Martin et al. ont rapporté que la nature de la matière organique a un effet évident sur la spéciation de l'argent [63]. Ceci a été expliqué par la variation de l'abondance du groupe fonctionnel riche en soufre d'une matière organique à l'autre. Ainsi, une étude a été menée sur l'effet de la matière organique naturelle sur la spéciation de l'argent [61]. Elle révèle que la spéciation de l'argent dépend fortement du type de matières organiques naturelles (acides fulviques, acides humiques).

Le schéma ci-dessous (Figure I-6) résume les principaux paramètres qui influencent la spéciation de l'argent en phase dissoute aux pH naturels. La spéciation de l'argent, de façon similaire à celle du nickel, dépend du pH, de la présence d'anions majeurs (hydrogénocarbonates, sulfates et chlorures) ainsi que de la source (sédiments naturels, rivières…) et de la nature de la matière organique dissoute.

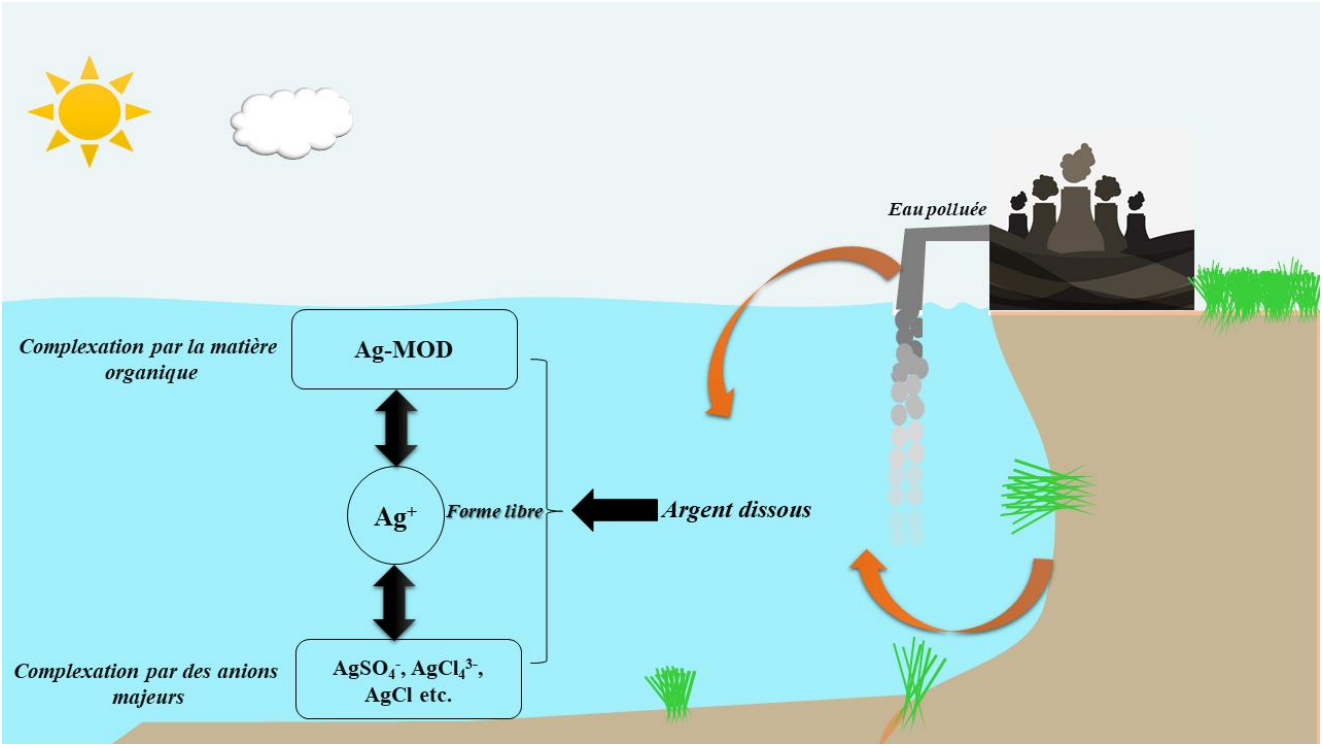


Figure I-6 : Schéma de spéciation d'argent en phase dissoute aux pH naturels.

I-3.4. Exposition à l'argent et effets sur la santé

La grande variété des utilisations de l'argent entraine une exposition par différentes voies d'entrée dans le corps, l'ingestion restant la voie principale [64]. L'inhalation de poussières ou de fumées contenant de l'argent se produit principalement dans les milieux professionnels [45]. L'argent peut également pénétrer dans le corps par l'utilisation d'aiguilles d'acupuncture, de cathéters ou d'amalgames dentaires [45,65–67]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'agence américaine de protection de l'environnement (US. EPA) ont défini une valeur guide dans l'eau potable de 0,1 mg/L [68,69].

Les symptômes aigus de surexposition à l'argent et aux sels d'argent sont une diminution de la pression artérielle, des diarrhées, une irritation de l'estomac et une insuffisance respiratoire [70]. Les effets sur la santé les plus courants associés à une exposition prolongée à l'argent sont l'apparition d'une pigmentation caractéristique de la peau (argyria) et/ou des yeux (argyrose) [71,72]. L'argent est connu depuis longtemps pour présenter une forte toxicité pour une large gamme de micro-organismes [73]. Pour cette raison, les composés à base d'argent sont largement utilisés dans de nombreuses applications bactéricides, notamment à travers l'utilisation des nanoparticules d'argent dans le gel bactéricide pour les mains, dans les matériaux en verre et céramiques bactéricides et également dans certains emballages alimentaires, permettant d'augmenter leur efficacité bactéricide [54–56,73].

L'accumulation d'argent dans les organismes dépend de la spéciation [74] et la formation du chloro-complexe neutre, AgCl, peut augmenter la bioaccumulation de l'argent [74,75]. Cependant, l'argent (I) est considéré comme la forme la plus toxique d'argent et appartient à la classe de toxicité la plus élevée [57,76].

Dans la section suivante seront présentées les différentes technologies d'élimination spécifiques pour le nickel et l'argent.

I-4. Principales technologies d'élimination du nickel et de l'argent en solution

L'utilisation intensive au niveau mondial des éléments métalliques et les énormes risques qu'ils représentent pour la santé humaine et pour l'environnement ont été à l'origine du développement de nombreux procédés de traitement pour les éliminer de solutions aqueuses. Les technologies les plus utilisées incluent l'adsorption [77], la précipitation [78], l'échange

d'ions [79], la coagulation [80] et l'osmose inverse [81]. Parmi ces différentes techniques, le procédé d'adsorption est l'un des plus étudiés pour éliminer les métaux, car il est simple à appliquer et très efficace, même pour des effluents fortement chargés. De nombreuses études ont montré que la sélectivité et l'efficacité de l'élimination des métaux des effluents par le biais d'un procédé d'adsorption dépendent fortement des propriétés physiques et de la composition chimique des adsorbants [82]. Pour le nickel et l'argent, de nombreuses études ont montré l'efficacité d'élimination par cette méthode en utilisant des solides naturels, synthétiques ou commerciaux [83–86].

I-4.1. Précipitation et coprécipitation

Cette technique de traitement courante est un processus chimique dans lequel les ions métalliques solubles indésirables et certains anions sont éliminés du milieu aqueux par conversion en un précipité insoluble, facilement éliminé par coagulation et/ou sédimentation ou filtration [87].

D'après l'étude bibliographique menée sur la spéciation du nickel et de l'argent (sections I-2.3 et I-3.3), on a pu conclure que ces métaux sont relativement insolubles sous leurs formes hydroxydes, chlorure ou sulfures et peuvent être précipités sous l'une de ces formes. Patterson et al. ont étudié la précipitation du nickel en utilisant les sels d'hydroxyde de sodium et de carbonate de sodium [88]. Dans les conditions étudiées (une concentration de carbonate total de 800 mg/L, et un rapport carbonate:nickel de 20:1), ils ont trouvé que le pH optimal était de 11 pour la précipitation d'hydroxydes de nickel. Le précipité formé se sépare facilement de la solution et produit une boue dense. Pour aider à la coagulation, on peut ajouter du fer, sous forme de chlorure ferrique ($FeCl_3$) ou de sulfate ferreux ($FeSO_4$) [89]. En plus des hydroxydes, on peut éliminer les métaux en utilisant les sulfures. La précipitation au moyen de sulfures offre différents avantages : le sulfure précipitera les métaux complexés avec la plupart des agents complexants (par exemple, L'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique) et le DTPA (acide diéthylène triamine penta acétique)); les volumes de boues résultantes seront plus faibles avec les sulfures qu'avec un traitement à l'hydroxyde [89]. Pour l'argent, il existe plusieurs combinaisons chimiques que l'on peut utiliser pour précipiter l'argent dissous sous forme de sels insolubles : la précipitation par l'ajout de sulfure de sodium est ainsi très efficace. Cependant, lors de la précipitation du composé Ag_2S, il y a généralement dégagement de H_2S qui est un gaz toxique avec une odeur nauséabonde. L'ajout de chlorure de sodium ou

d'hypochlorite de sodium peut former un précipité de chlorure d'argent (AgCl). L'addition de borohydrure de sodium ($NaBH_4$), qui est un réducteur efficace peut former un précipité de l'argent métal [87].

I-4.2. Coagulation-floculation

Ce procédé de traitement physico-chimique déstabilise principalement les particules colloïdales par addition d'un coagulant, ce qui entraîne la sédimentation via la formation de flocs. L'approche générale de cette technique inclut l'ajustement du pH et implique l'ajout de sels ferriques ou d'aluminium en tant que coagulants pour surmonter les forces répulsives entre les particules [90]. Cependant, les inconvénients de cette technique résident entre autres dans le coût opérationnel élevé dû à la consommation de produits chimiques, ainsi que la présence d'aluminium et de fer résiduels dans les déchets résultants. Jaafarzadeh et al. ont évalué l'efficacité de l'élimination du nickel (II) par le processus de coagulation/floculation en utilisant le chitosane en tant que floculant naturel [91]. Les résultats montrent que l'élimination du nickel (II) augmente avec l'augmentation du pH. La quantité optimale de coagulant utilisée pour cette étude a été définie entre 60 et 100 mg/L pour une efficacité d'élimination optimale (87,9 %). Chang et al. ont étudié un nouveau type de coagulant : un polyélectrolyte amphotère en greffant le groupe xanthogénate de sodium à la polyéthylèneimine [92]. Ils ont trouvé que lorsque le pH de l'échantillon de l'eau est faible (inférieur à pH 3), les substances colloïdales avec des charges négatives peuvent être coagulées par le polyélectrolyte amphotère mais le cation Ni^{2+} n'est pas très bien éliminé. Lorsque le pH de l'échantillon d'eau est plus élevé (5), l'élimination du nickel (II) augmente [92]. Pour l'argent, Folens et al. ont utilisé le polychlorure d'aluminium comme coagulant en combinaison avec une correction du pH et un polyélectrolyte anionique (Praestol 2640) comme floculant et ils ont réussi à réduire la concentration en argent des eaux usées de 2,50 mg/L à une concentration résiduelle de 0,027 mg/L [93]. Par ailleurs, en appliquant le mélange polychlorure d'aluminium et polyacrylate de sodium comme coagulant, ils ont même réduit davantage la concentration en argent à 0,004 mg/L. Ces concentrations résiduelles trouvées sont bien inférieures aux valeurs guides de l'argent (0,1 mg/L) proposée par l'agence américaine de protection de l'environnement (US. EPA) [68]. Qian et al. ont utilisé le polychlorure d'aluminium et le sulfate polyferrique comme coagulants pour l'élimination de l'argent avec des concentrations initiales utilisées de 0 à 1 mg/L et des valeurs de pH de 6,5 à 8,5 [94]. Ils ont montré que l'efficacité d'élimination optimale de l'argent (90 %) est obtenue à

pH égal à 7,5. Ainsi, ils ont conclu que le pH et la dose du coagulant ont une grande influence sur l'efficacité de cette opération.

I-4.3. Electrocoagulation

Cette méthode électrochimique de traitement des eaux est utilisée comme alternative au procédé de coagulation conventionnel [95]. En électrocoagulation, l'agent de floculation est généré par électro-oxydation d'une anode sacrificielle, généralement en fer ou en aluminium. Dans ce processus, le traitement est effectué sans ajouter de coagulant chimique ou de floculant, réduisant ainsi la quantité de boue à éliminer. En outre l'électrocoagulation est capable d'éliminer des colloïdes très fins [96]. Le procédé d'électrocoagulation est une technique très prometteuse pour la récupération de métaux tels que le nickel et l'argent. Cependant, ce procédé présente un inconvénient majeur, lié à la conductivité de l'eau à traiter qui est souvent faible et insuffisante pour permettre le passage du courant entre les électrodes.

L'utilisation de cette technique pour l'élimination du nickel et de l'argent est largement étudiée. Par exemple, Heidmann et Calmano ont étudié les performances d'un système d'électrocoagulation avec des électrodes en aluminium pour éliminer les ions nickel (II) et argent (I) [97]. Les concentrations initiales utilisées varient de 50 à 250 mg/L pour le nickel et de 5 à 50 mg/L pour l'argent, les valeurs de pH varient de 4,5 à 7,5. Ils ont constaté que pour les concentrations initiales plus élevées, les taux d'élimination sont les plus élevés, les ions nickel (II) et argent (I) étant coprécipités sous forme d'hydroxydes. Kabdasli et al. ont étudié l'élimination du nickel par électrocoagulation en utilisant des électrodes en acier inoxydable et ils ont montré que le nickel peut être totalement éliminé avec une densité de courant appliquée de 9 mA/cm^2 et un pH optimal de 6 [98]. Feryal et Selva ont montré que l'élimination du nickel par électrocoagulation avec une paire d'électrodes Fe–Al était très efficace et permettait d'éliminer 100% du nickel pour un temps d'électrocoagulation de 20 min, une densité de courant de 10 mA/cm^2 et un pH de 3 [99]. L'augmentation de la conductivité favorise l'élimination du nickel et ceci indépendamment du pH utilisé.

I-4.4. Techniques membranaires

La technologie de filtration sur membrane est un autre processus qui fait l'objet d'une attention accrue pour le traitement des effluents contaminés par des métaux, en raison de sa grande efficacité, de sa facilité d'utilisation et de son encombrement réduit [100–102]. Selon le

type de membrane, elle peut être classée comme suit : ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse et électrodialyse [100,101]. L'ultrafiltration s'applique à la séparation de particules de 0,005 à 0,02 µm [100,101], tandis que la nanofiltration couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse [102] : elle s'applique à la séparation de particules de 0,001 à 0,01 µm [103]. Il est important de noter que le choix de la membrane appropriée dépend d'un certain nombre de facteurs tels que les caractéristiques (pH, température) des eaux usées ainsi que la nature et la concentration des métaux qui y sont présents. De plus, les membranes doivent être compatibles avec la solution à extraire et les agents de nettoyage afin de minimiser l'encrassement de surface [101,104]. Les inconvénients de cette technique sont les coûts, entre autres liés aux moyens importants d'opération et de maintenance, et la nécessité de reminéraliser l'eau après le traitement. Karate et al. ont étudié les performances d'ultrafiltration micellaire pour éliminer le nickel et le cobalt d'une solution aqueuse à l'aide d'un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS), dans un système de membrane [105]. La concentration du métal utilisée est de 1 mmol/L et les valeurs de pH varient de 3 à 11. Les résultats montrent que la meilleure rétention a lieu lorsque la concentration en SDS est égale et/ou inférieure à la concentration micellaire critique (CMC). Ils ont constaté que l'élimination optimale (99%) du nickel et du cobalt était obtenue pour un rapport SDS/métal égal à 7 et lorsque la concentration initiale de SDS (6 mmol/L) était inférieure à la concentration micellaire critique (CMC = 8 mmol/L). Mohsen et al. ont étudié la performance d'une membrane composite de type spirale à film mince en osmose inverse pour éliminer nickel (II) et cuivre (II), avec des concentrations initiales de 100 à 500 mg/L et un pH variant de 4 à 11 [106]. Les résultats montrent le succès du procédé d'osmose inverse pour l'élimination des ions nickel (II) et cuivre (II) et ils ont constaté que l'efficacité a augmenté jusqu'à 99,5%. Wu et al. ont développé des membranes nanofibreuses électrofilées pour l'élimination des ions argent [107] (concentrations initiales variant de 1 à 10 mg/L, pH de 1 à 10, température de 10 à 80 °C et débits de 0,6 et 72 L/h). Les résultats montrent que l'élimination maximale des ions argent (I) était de 35,7 mg/g, et ils ont constaté que l'élimination d'argent augmente avec la concentration d'ions métalliques initiale et la valeur du pH, tout en diminuant avec la température et le débit des solutions.

I-4.5. Adsorption sur phase solide

L'adsorption sur phase solide est un processus de transfert de masse par lequel une substance (adsorbat) est transférée de la phase liquide à la surface d'un solide (adsorbant). En fonction de la nature des forces existant entre l'adsorbat et l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux types : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

Le développement d'adsorbants d'extraction en phase solide est devenu un sujet de recherche crucial qui vise généralement à développer de nouveaux matériaux avec une sélectivité et une capacité d'adsorption accrues, une bonne stabilité thermique, chimique et mécanique et une durée de vie importante [108]. Divers types d'adsorbants ont été utilisés pour l'adsorption du nickel et de l'argent à partir de solutions aqueuses, y compris des solides commerciaux, synthétiques ou des matériaux naturels peu coûteux. Le charbon actif est parmi les adsorbants qui ont été largement utilisés pour l'adsorption de nickel et d'argent [109–111]. Malgré sa grande capacité d'absorption, le coût élevé du charbon actif et le problème de sa régénération limitent son développement dans le monde. En raison de ces inconvénients, la recherche d'autres adsorbants alternatifs à partir de sources abondantes et peu coûteuses suscite de nombreuses études. Les oxydes minéraux ont également fait l'objet de nombreuses recherches et sont considérés comme des adsorbants importants pour les éléments métalliques [82,84]. Les oxydes minéraux généralement présents dans les sols comprennent les oxydes, les hydroxydes, les oxyhydroxydes et les oxydes hydratés de silicium, de fer, de manganèse, d'aluminium et de titane [112]. Les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium peuvent présenter une surface spécifique élevée, avec des sites de surface réactifs qui lient fortement les oxyanions et les cations métalliques, affectant ainsi la disponibilité et la mobilité des métaux toxiques [112–115]. L'adsorption du nickel sur des adsorbants à base de fer est largement étudiée. Beukes et al. ont étudié l'adsorption du nickel sur la goethite (α-FeOOH) et l'hématite (α-Fe_2O_3) en fonction du pH (variant de 3 à 9) [116]. Les résultats montrent une augmentation de l'adsorption de nickel lorsque le pH est passé de 3 à 8 pour les deux minéraux. Ceci est probablement lié au fait que le nickel (II) est moins repoussé par les surfaces d'oxydes à des valeurs de pH plus élevées, alors qu'une forte diminution de l'adsorption était observée à pH> 8, due à l'augmentation des formes précipitées du nickel. Les oxydes minéraux ont également été indiqués comme étant très efficaces pour l'adsorption de l'argent. Jian Li et al. ont étudié l'adsorption de l'argent sur la ferrihydrite et la goethite [117]. Ces études ont été effectuées à

20 °C pendant une période d'adsorption de 4 jours et à 35 °C pendant une période d'adsorption de 4 mois à pH égal à 7. Ils ont constaté que la goethite a adsorbé une quantité d'argent légèrement inférieure (11 µmol/m^2) par rapport à la ferrihydrite (18 µmol/m^2) pour des temps de réaction plus court. Mais sur une période plus longue, la goethite a adsorbé plus d'argent (26 µmol/m^2) que la ferrihydrite (17 µmol/m^2). Cette augmentation a été expliquée par le temps de réaction plus long et la température plus élevée, entraînant des vitesses de réaction plus élevées.

Les minéraux argileux sont couramment utilisés comme matériaux adsorbants efficaces, et l'attention des scientifiques du monde entier s'est concentrée sur l'utilisation de matériaux argileux naturels ou modifiés comme adsorbants pour le traitement de l'eau [118–120]. L'utilisation d'argiles comme adsorbant présente des avantages par rapport à de nombreux autres adsorbants disponibles dans le commerce en raison de leur faible coût, leur abondante disponibilité, leur surface spécifique élevée, leurs excellentes propriétés d'adsorption, leur nature non toxique et leur potentiel d'échange ionique élevé [82,121]. De nombreux scientifiques ont exploré les caractéristiques d'adsorption de l'argile sous sa forme naturelle et traitée ou modifiée (Tableau I-2). Ketcha et al. ont étudié l'adsorption du nickel (II) sur une smectite de Sabga-Cameroun [122]. Les résultats ont montré que la quantité adsorbée d'ions nickel (II) augmentait avec le temps de contact pour atteindre un équilibre au bout de 15 minutes. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption maximale était de 6,68 mg/g à pH 6,2 et à 55 °C. Ijagbemi et al. ont examiné l'adsorption du nickel sur la montmorillonite, qui présente une capacité d'adsorption maximale de 12,9 mg/g à pH 6 au bout de 125 min [123]. Sprynskyy et al. ont rapporté que le pH optimal pour l'adsorption du nickel (2,03 mg/g) sur la clinoptilolite était de 7,5, tandis que la performance la plus basse (1,2 mg/g) était obtenue à un pH égal à 3,4 en raison de la compétition avec les ions hydrogène [124]. Cabrera et al. ont signalé que la plus forte adsorption de nickel sur la zéolite avait été obtenue à un pH proche de 8 avec un taux de rétention de 80 % [125]. Da Fonseca et al. ont constaté que la quantité maximale du nickel adsorbé (54,6 mg/g) sur la vermiculite était observée à un pH de 5,2 à 9 [126]. Ansanay et al. ont étudié l'adsorption du nickel à partir d'une solution aqueuse sur une sépiolite naturelle, et ils ont constaté que la capacité d'adsorption maximale de la sépiolite vis-à-vis du nickel (II) était de 2,24 mg/g [127].

Comme le montre le Tableau I-2, l'adsorption de l'argent sur de nombreuses argiles et minéraux argileux a également été étudiée. Chen et al. ont examiné l'adsorption de l'argent sur Na-Montmorillonite et ont montré que l'adsorption de l'argent atteint 3,7 mg/g après un contact de 10 min [128]. Sari et al. ont étudié les performances d'adsorption de la vermiculite brute et modifiée par l'oxyde de manganèse pour l'élimination des ions argent d'une solution aqueuse [129]. Ils ont montré que la capacité maximale d'adsorption de la vermiculite brute et modifiée par oxyde de manganèse a été établie à 46,2 et 69,2 mg/g à pH 4 pendant 120 min, respectivement. Cette augmentation a été expliquée par l'augmentation de la charge négative sur la surface de l'adsorbant après la modification. Murat et al. ont rapporté que l'adsorption de l'argent sur la clinoptilolite est rapide, le temps de la mise en équilibre est atteint après 45 min de contact et la capacité d'adsorption maximale est de 33,23 mg/g [85]. Par ailleurs, ils ont établi que le mécanisme d'adsorption d'argent (I) est attribué à un échange d'ions. Ceci a été expliqué par le fait que les ions métalliques se déplacent à travers les pores de l'adsorbant et les réseaux de canaux, et ils remplacent les cations échangeables (principalement le sodium) ou les protons des groupes hydroxyles de surface de l'adsorbant.

Tableau I-2 : Exemples et performances de divers adsorbants pour l'extraction du nickel et de l'argent

Metal adsorbé	Adsorbant	pH	C_0 (mg/L)	Capacité d'adsorption maximale q_{max} (mg/g)	Références
Ni	Montmorillonite modifiée (A-MMT)	2,3-9,8	50-100	7,78	[130]
	Bofe bentonite	5,3	3-200	1 ,91	[131]
	Ca-bentonite	4	10-150	6,3	[119]
	Smectite	6,2	20-140	6,68	[122]
	Argile montmorillonite K10	1-6	10-2000	2,1	[132]
	Montmorillonite	6	50-100	12,9	[130]
	Sépiolite	7	0,01-1	2,24	[127]
	Clinoptilolite	7,5	10-800	2,03	[124]
	Vermiculite		5,2	54,6	[126]
	Charbon actif	5	10-40	62,5	[133]
	Oxyde de fer naturel	2-7	30-90	0,9	[134]
	Nano-alumine	-	25-75	30,8	[135]
	TiO_2 hydraté	2-10	10-150	22,7	[136]
	Cendre de balle de riz	6	20-500	4,95	[137]
	Boues activées	2-7	5	2,37	[138]
	Perlite expansée	6	10	2,24	[139]
Ag	Na-Montmorillonite	4,1	10-110	3,7	[128]
	Clinoptilolite	4	10-150	33,23	[85]
	Perlite expansée	2-8	5-50	8,46	[140]
	Sols calcaires	5,8	2-500	3,65	[141]
	Vermiculite brute	2-7	10-400	46,2	[129]
	Chitosan	6	1-10	26,8	[142]
	Charbon actif	1,5-5,5	10-2000	104	[143]

I-5. Bilan sur les différentes techniques d'extraction du nickel et de l'argent

Parmi les techniques citées ci-dessus, l'adsorption sur phase solide semble particulièrement performante et prometteuse. Elle présente de nombreux avantages puisque c'est une technique simple à appliquer, peu coûteuse, ne nécessitant pas de gros investissement et donnant des capacités d'adsorption élevées vis-à-vis des ions métalliques dans un laps de temps plutôt rapide. Par ailleurs, son utilisation à grand échelle est tout à fait envisageable. Ces dernières années, de gros efforts ont été déployés pour développer de nouveaux supports d'adsorption, afin d'améliorer la qualité des eaux.

Comme le montre la section I-4.5, l'application des argiles pour l'élimination de métaux a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de ses nombreux avantages économiques. Le coût des argiles est relativement faible par rapport à d'autres adsorbants alternatifs, tels que le charbon actif, les zéolithes naturelles et synthétiques. Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter deux types de matériaux naturels (bentonite et diatomite) répandus et couramment utilisés.

I-6. Bentonite

I-6.1. Présentation de la bentonite

La bentonite est une argile colloïdale découverte aux Etats Unis en 1888 à Fort Benton dans le Wyoming [144,145]. C'est une catégorie d'argile friable que l'on retrouve dans les cendres volcaniques, par exemple [146,147]. Sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés.

Les bentonites sont majoritairement composées de montmorillonite $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)n$ (Figure I-7) [147–151] dans lesquelles les charges négatives sont électriquement équilibrées par des charges égales de cations échangeables (Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^+, K^+, NH_4^+ et Na^+) situés principalement entre les couches silicates. Ces cations ne font pas partie de la structure et gardent une certaine mobilité [150,152,153]. C'est la présence de la montmorillonite qui explique la capacité de rétention d'eau de la bentonite qui est un type de smectite particulièrement gonflant [82,154].

Il existe deux types de bentonite : la bentonite à base de sodium, qui a un pouvoir de dispersion élevé en eau douce, et la bentonite à base de calcium (calcique), composée d'agrégats plus grands et d'une microstructure plus agrégée.

La bentonite possède des propriétés remarquables telles que: une capacité d'échange cationique élevée, des particules de petite taille (comparé aux autres minéraux argileux tels que l'illite ou la kaolinite), une faible perméabilité causée par l'adsorption de molécules d'eau dans les interfeuillets et à la surface des feuillets, une grande surface spécifique et une excellente stabilité physique et chimique [153–155].

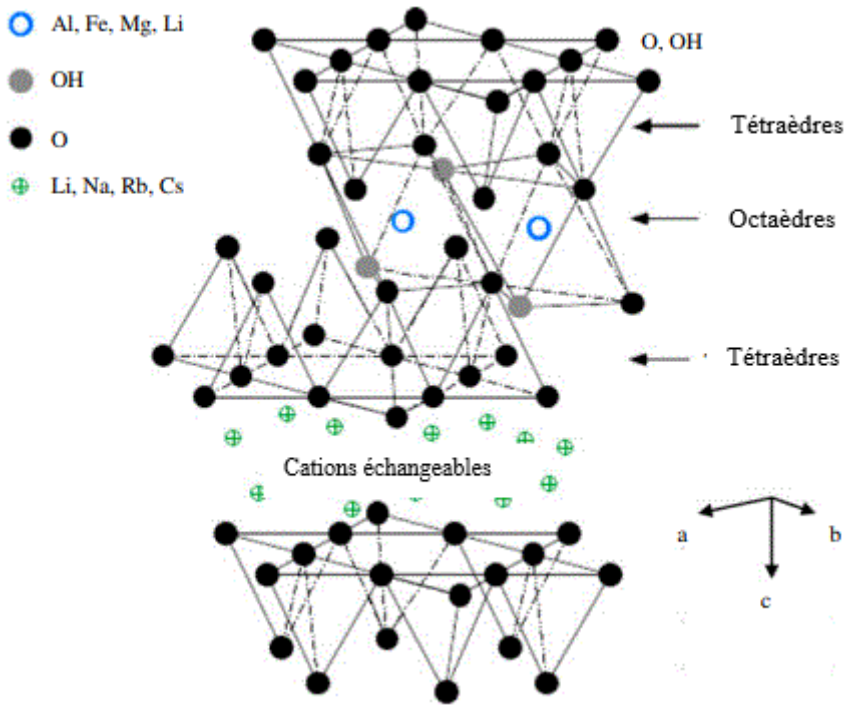


Figure I-7 : Diagramme schématique de la structure de montmorillonite [153].

I-6.2. Principales applications

Les bentonites ont de nombreuses applications dans des domaines très variés : forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [118,145,156,157].

L'application de la bentonite dans le domaine géotechnique est très courante dans le monde. Plusieurs auteurs ont montré que la bentonite présentait des propriétés physico-chimiques adaptées à une utilisation dans le confinement des déchets radioactifs [158,159].

Récemment, l'utilisation de la bentonite pour l'adsorption ou l'élimination des éléments métalliques dans les effluents a fait l'objet d'études en raison de ses nombreux avantages

économiques [160–166]. La bentonite remplace l'utilisation de matériaux d'adsorption coûteux, tels que le charbon actif, en raison de sa disponibilité, de son coût relativement bas et de sa grande capacité d'adsorption vis-à-vis des métaux.

I-6.3. Modification de la bentonite

De nombreuses bentonites naturelles ont montré leur excellent potentiel pour l'élimination des éléments métalliques sans aucune modification (Tableau I-3), mais il a été montré dans de nombreuses études que leurs capacités d'élimination peuvent être améliorées grâce à certaines modifications.

La modification de la bentonite permet d'élargir ses domaines d'application. La composition chimique des minéraux argileux varie en fonction de leur origine, influençant la charge des couches, la capacité d'échange cationique, la capacité d'adsorption et la morphologie. Ces facteurs jouent un rôle important dans la modification des bentonites naturelles [167].

Le terme d'activation fait référence aux traitements chimiques et physiques employés pour améliorer les capacités d'adsorption des bentonites [168]. Il existe différentes méthodes pour la modification de la bentonite, telles que le pontage [169], l'ajout de polymère [170], le traitement avec un tensioactif cationique [171], l'activation acide [172] et le traitement thermique [173].

L'objectif de ces modifications est d'améliorer les propriétés physico-chimiques, la capacité d'adsorption et d'exploiter les propriétés exceptionnelles de ce matériau à l'échelle industrielle.

I-6.3.1. Bentonites pontées par des oxycations

Les bentonites pontées sont préparées en intercalant des polyoxycations volumineux, à base d'aluminium ou de zirconium, par exemple, dans des bentonites naturelles. La calcination à des températures élevées conduit à transformer les polyoxycations intercalés en piliers d'oxyde rigides produisant des bentonites pontées. Les bentonites pontées ont une structure très poreuse [174]. Manohar et al. ont étudié l'adsorption de l'ion cobalt (II) sur la bentonite pontée par de l'aluminium en fonction du pH [169]. Les résultats montrent que l'adsorption de cet ion à des pH compris entre 2 et 6 est passée de 5,0 % à 99,8 % et de 3,0 % à 87,0 % à une concentration initiale de cobalt (II) de 10 et 25 mg/L, respectivement. Ainsi les auteurs ont

montré que l'adsorption du cobalt (II) atteint une valeur maximale autour du pH 6,0 et ne change pas considérablement pour des valeurs de pH plus élevées. En effet, l'augmentation du pH diminue la compétition entre les protons et les ions métalliques pour les sites de surface et ceci entraîne une adsorption accrue des ions métalliques par l'adsorbant.

I-6.3.2. Bentonites modifiées par des polymères

Les propriétés d'adsorption des argiles peuvent être améliorées par l'incorporation de polymères dans les espaces inter-couche [175]. Les bentonites modifiées par des polymères sont généralement formées par adsorption physique ou greffage chimique. Leurs propriétés dépendent largement de la technique de modification. L'adsorption physique améliore les propriétés physiques et chimiques de la bentonite mais n'affecte pas sa structure [176]. Toutefois, l'inconvénient de cette méthode est que la liaison entre la bentonite et les polymères adsorbés n'est pas très forte. La modification des argiles par une méthode d'échange d'ions utilisant des ions polymériques d'ammonium quaternaire est moins coûteuse que le greffage chimique [175].

Le polyacrylamide est le polymère le plus largement utilisé pour modifier la bentonite par adsorption [177]. Ainsi Zhao et al. ont modifié une bentonite par du polyacrylamide pour l'adsorption du cuivre [178]. Les résultats montrent que l'adsorption des ions cuivre (II) par cette bentonite modifiée était plus efficace en comparaison avec la bentonite naturelle. La bentonite modifiée a montré une capacité d'adsorption plus élevée avec un maximum de 33 mg/g à pH 6,2 et de 20 mg/g à pH 5,0 pour l'adsorption du cuivre (II), alors que pour la bentonite naturelle, la capacité maximale était de 29 mg/g à pH 6,2 et de 11 mg/g à pH 5,0 pour le même élément. Cette variation dans la capacité d'adsorption entre les bentonites naturelle et modifiée a été expliquée par les interactions supplémentaires entre les ions cuivre (II) et le polyacrylamide à la surface de la bentonite modifiée. Mansri et al. ont étudié l'élimination du chrome (VI) par une bentonite modifiée par du poly(4-vinylpyridinium) [179]. Ils ont examiné l'effet du pH initial en le faisant varier entre 1 et 11. Ils ont montré que l'élimination des ions chrome par la bentonite brute apparaissait très faible par rapport à celle observée avec la bentonite modifiée dans toute la gamme de pH testée avec une capacité d'adsorption maximale du chrome (45,2 mg/g) obtenue à pH égal à 1.

I-6.3.3. Bentonites modifiées avec des tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques tels que les sels d'ammonium quaternaire de la forme $(CH_3)_3NR^+$ (où R est un groupement alkyle) [180] sont couramment utilisés pour la formulation des bentonites organiques [181]. La préparation des bentonites organophiles à partir de tensioactifs cationiques met en jeu un échange de cations avec la bentonite et des interactions hydrophobes entre les chaines alkyles du tensioactif. Lorsque la concentration des tensioactifs cationiques est faible, seul l'échange d'ions a lieu en formant une monocouche. La formation de bicouche a lieu lorsque la concentration des tensioactifs cationiques augmente à mesure que les interactions de van der waals deviennent importantes entre les chaines hydrocarbonées [182]. Tohdee et al. ont étudié l'adsorption de l'ion cuivre (II) et du zinc (II) sur la bentonite modifiée par le chlorure de cétalkonium (chlorure de benzylhexadécyldiméthylammonium) [183]. Les résultats montrent que les capacités d'adsorption maximales étaient de 50,76 et 35,21 mg/g pour le cuivre (II) et le zinc (II), respectivement, comparées à 19,76 et 15,46 mg/g pour la bentonite naturelle. Ceci a été attribué à l'effet du traitement par tensioactif cationique de la bentonite en modifiant les groupes fonctionnels de la bentonite naturelle et en augmentant à la fois la capacité d'adsorption et l'affinité cationique de la bentonite.

I-6.3.4. Activation acide

L'activation acide des bentonites se fait normalement en la traitant par HCl ou H_2SO_4 [184]. Le coût de production de ces bentonites activées à l'acide est faible [185]. L'activation acide des argiles modifie leurs propriétés physiques, telles que la surface spécifique et le volume moyen des pores [186]. Elle peut également modifier leurs propriétés chimiques telles que la capacité d'échange cationique et l'acidité de surface des argiles améliorant ainsi leurs performances d'adsorption [187]. Reyad et al. ont montré que la bentonite traitée avec de l'acide chlorhydrique, suivi d'un traitement supplémentaire à la soude, présentait la plus grande capacité d'échange de cations et pouvait être utilisée pour éliminer le cobalt et le zinc en solution aqueuse [188]. Assameur et Boufatit ont rapporté l'élimination du cobalt (II) par la bentonite activée par l'acide chlorhydrique [189]. Les résultats montrent que l'élimination du cobalt (II) a augmenté progressivement dans les solutions acides dans la gamme de pH de 1 à 5 (90% d'élimination à ce pH), puis devient constante dans la gamme de pH de 5 à 9. Ils ont indiqué qu'à des valeurs de pH faibles, la présence des ions H_3O^+ sur la surface de la bentonite pourrait entraver, par des forces répulsives, l'accès des ions métalliques aux groupes

fonctionnels de surface. Al-Shahrani a étudié l'élimination du nickel (II) par la bentonite activée par l'acide sulfurique [190]. Il a été observé qu'une variation du pH de 2 à 9 se traduit par une augmentation de l'adsorption du nickel (II) de 70 à 100% au bout de 40 min.

I-6.3.5. Traitement thermique

L'activation thermique de la bentonite est un traitement physique qui implique la calcination des bentonites à haute température (400-1000 °C) [191]. Le changement de structure et de composition lors du traitement thermique dépend de la taille initiale des particules et du régime de chauffage [192].

Initialement, à l'étape de la déshydratation (100-250 °C), l'eau adsorbée et les impuretés attachées aux particules d'argile sont éliminées. Il en résulte une perte de poids des particules d'argile et une augmentation de la surface spécifique, donnant accès à plus de sites d'adsorption [192]. Un chauffage supplémentaire correspond à la déshydroxylation (400-700 °C). Si le chauffage se poursuit au-delà de la déshydroxylation, la structure de l'argile et les groupes fonctionnels de surface sont modifiés. La rupture des liaisons au sein de la structure argileuse a lieu, entraînant l'effondrement de la structure et la réduction de la surface spécifique [192].

Aytas et al. ont étudié l'adsorption de l'ion uranium (VI) sur la bentonite activée thermiquement [193]. La modification de la bentonite est réalisée par simple chauffage de 100 à 500 °C pendant 1h. Les propriétés d'adsorption des bentonites changent lorsque les échantillons sont calcinés à 350–500 °C. Les résultats ont montré que la bentonite thermiquement activée à 400 °C est beaucoup plus efficace pour l'adsorption de l'ion uranium (VI) que les autres bentonites activées [193]. Vieira et al. ont examiné l'adsorption du nickel (II) par la bentonite calcinée de à 500 °C pendant 24 h [131]. Ils ont montré que la capacité d'adsorption maximale du nickel (1,9 mg/g) est obtenue à pH égale à 5,3. Banat et al. ont étudié l'adsorption du nickel et du cuivre dans un système binaire sur la bentonite thermiquement activée à 850 °C [194]. Ils ont montré que l'adsorption du cuivre n'a pas été affectée par la présence du nickel alors que l'adsorption du nickel a été légèrement diminuée par la présence du cuivre. Ceci a été expliqué par le fait que l'affinité de la bentonite envers l'ion cuivre est supérieure à celle envers l'ion nickel. Bertagnolli et al. ont étudié l'adsorption du cuivre par de la bentonite soumise au processus de calcination dans un four à moufle à 400 et 500 °C pendant 24 h [165]. Ils ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus pour la bentonite calcinée à 500 °C avec une surface spécifique élevée. Freitas et al. ont étudié l'adsorption de l'argent et du

cuivre dans un système binaire sur la bentonite, et ont montré que le matériau présente une capacité d'adsorption plus élevée pour le cuivre que pour l'argent [164]. L'étude thermodynamique a montré que les ions cuivre étaient mieux adsorbés à des températures plus élevées et les ions argent à des températures plus basses avec une capacité d'adsorption maximale de 0,09 mmol/g pour l'argent à 20 °C et 0,11 mmol/g pour le cuivre à 60 °C. Manuella et al. ont examiné l'adsorption de l'argent sur la bentonite calcinée à 500 °C pour les températures de 10, 20, 40 et 60 °C [173]. Les résultats ont montré que l'adsorption était plus grande à 10 °C et la plus faible à 60 °C, mettant en évidence un processus exothermique.

Bien que la modification de la bentonite naturelle soit assez largement décrite dans la littérature, l'utilisation de la bentonite activée thermiquement pour l'extraction des métaux dans les effluents complexes a été peu étudiée (Tableau I-3). Il paraît ainsi intéressant de réaliser une étude détaillée sur l'impact du traitement thermique sur la bentonite sur une large gamme de températures, afin de fournir une compréhension générale sur les propriétés de surface, les capacités de rétention et les mécanismes d'adsorption.

Tableau I-3 : Exemples et performances de la bentonite naturelle et modifiée pour l'adsorption du nickel et de l'argent

Metal adsorbé	Adsorbant	pH	C_0 (mg/L)	q_{max} (mg/g)	Références
Ni	Na-bentonite naturelle	2-9	-	13	[83]
	Bentonite naturelle	5	5-250	19,61	[195]
	Bentonite calcinée (500 °C)	5,3	3-200	1,91	[131]
	Bentonite calcinée (850 °C)	5	0-100	12	[194]
	Ca-bentonite naturelle	4	10-150	6,3	[119]
	Bentonite activée par H_2SO_4	2-9	20-100	47,6	[190]
	Nano-bentonite commerciale	6	10-50	39,1	[196]
Ag	Bentonite calcinée (500 °C)	5	0,5-2 mmol/L	0,11 mmol/g	[164]
	Bentonite naturelle	6-9	0-10 mg/L	-	[197]

I-7. Diatomite

I-7.1 Présentation de la diatomite

La diatomite est une roche sédimentaire formée par l'accumulation de frustules d'algues unicellulaires [198–200]. La frustule de diatomée (Figure I-8) est composée de deux couvercles (ou valves) de diamètres légèrement différents (la plus grande appelée épithèque et la plus petite hypothèque), qui sont assemblés via une structure en anneau (la bande de ceinture) [201]. La diatomite est constituée de silice amorphe (60 à 75%) et de traces de résidus organiques et inorganiques (1 à 8% de Al_2O_3, 2 à 4% de Fe_2O_3 et 5 à 8% de CaO et 0,3 à 3% des quantités mineures d'autres impuretés telles que P_2O_5 et TiO_2) [200]. Lorsque la diatomite est pure, elle se présente comme un sédiment fin, blanc et très poreux [202]. Les dépôts principaux datent de 20 millions d'années et ils occupent à l'heure actuelle les eaux marines et douces, mais aussi les sols [203,204]. L'exploitation mondiale de diatomite s'élève à environ 2 millions de tonnes par an [202,203].

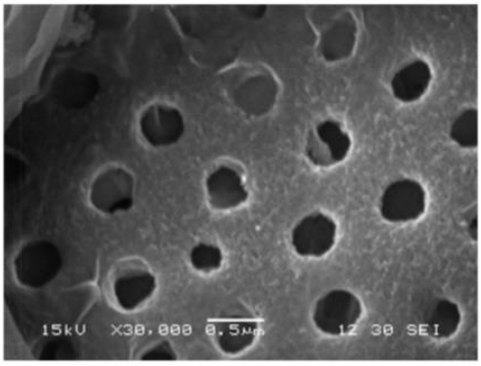


Figure I-8 : Image MEB d'un frustule de diatomée [200].

I-7.2. Principales applications

Récemment, un intérêt considérable a été consacré à l'application de la diatomite dans divers domaines, en raison de ses propriétés intéressantes (haute teneur en silice, légèreté, porosité, insolubilité, inertie chimique…). Après traitement (séchage, broyage et calcination), la diatomite offre de nombreuses possibilités d'applications industrielles comme adjuvant de filtration, adsorbant, isolant ou encore catalyseur [198,205–207].

La diatomite s'utilise aussi en produit à fouler (abrasif doux) dans la fabrication de la porcelaine, de la pâte à papier et de la dynamite pour stabiliser la nitroglycérine. De par ses

qualités abrasives douces, elle peut être utilisée comme insecticide écologique car elle provoque des lésions dans l'appareil digestif et sur les articulations ou les ailes des insectes [208–210].

La diatomite a déjà été utilisée pour l'adsorption de différents éléments et substances provenant de l'eau et des eaux usées, soit sous sa forme naturelle, soit modifiée en présentant des résultats très prometteurs [198,211,212].

I-7.3. Modification de la diatomite

Il existe plusieurs méthodes pour modifier les caractéristiques de surface de la diatomite, telles que la modification par des oxydes [198], la fonctionnalisation chimique [213], le traitement avec un tensioactif cationique [214] et le traitement thermique [205],

I-7.3.1. Diatomites modifiées par des oxydes

La modification de la surface de la diatomite par des oxydes de manganèse ou de fer permet d'améliorer sa surface spécifique et sa capacité d'adsorption. Al-Degs et al. ont testé la diatomite naturelle et modifiée par des oxydes de manganèse en tant qu'adsorbants potentiels pour les ions plomb (II) [198]. L'adsorbant modifié (Mn-diatomite) a montré une plus grande tendance à adsorber les ions plomb (II) de la solution à pH 4. La haute performance présentée par Mn-diatomite a été attribuée à une plus grande surface spécifique et à une charge de surface négative plus élevée après modification. Al-Ghouti et al. ont validé l'utilisation de la diatomite modifiée avec des oxydes de manganèse dans l'adsorption des ions plomb (II), cadmium (II) et zinc (II) [215]. Des capacités d'adsorption de 1,23 ; 1,05 et 1,02 mg/g ont été trouvées pour le cadmium, le zinc et le plomb, respectivement. Cependant, l'utilisation des diatomites modifiées par des oxydes est limitée à cause de leur coût élevé.

I-7.3.2. Fonctionnalisation chimique

En fonctionnalisant chimiquement les parois des pores des frustules de diatomite, l'hydrophobicité/hydrophilie ou la polarité pourrait être modifiée, apportant par exemple une augmentation de la sélectivité. Ces nouvelles structures pourraient élargir considérablement la gamme des applications industrielles de la diatomite. Fowler et al. ont étudié une diatomite fonctionnalisée par des précurseurs d'organotrialkoxysilane (3-mercaptopropyl triméthoxysilane et vinyl triéthoxysilane) pour l'adsorption de l'ion mercure (II) [213]. Ils ont

constaté que la capacité du matériau dépendait du pH : 45 µmol/g à pH 2 et 67 µmol/g à pH 4. Ceci a été expliqué en termes de spéciation différente du mercure qui se trouve principalement en solution sous forme Hg^{2+} à pH 2 et sous forme précipitée $Hg(OH)_2$ à pH 4.

Cependant, ce processus de modification reste onéreux, d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives.

I-7.3.3. Diatomites modifiées avec des tensioactifs cationiques

Le principe de cette méthode est similaire à celle appliquée aux bentonites (section I-6.3.3). Plusieurs travaux se sont intéressés à la modification de la diatomite avec des tensioactifs cationiques pour réduire le pourcentage des métaux et des colorants dans les eaux usées [216,217]. Abu-Zurayk et al. ont étudié l'adsorption des ions plomb (II), chrome (III) et chrome (VI) sur une diatomite modifiée par un tensioactif du bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br) [214]. L'adsorption maximale des ions chrome (III), chrome (VI) et plomb (II) sur la diatomite organomodifiées (Dia-HDTMA-Br) était à pH 4,5 ; 2 et 5 respectivement avec une capacité d'adsorption de 24,3 ; 22,8 et 17,1 mg/g pour les ions plomb (II), chrome (III) et chrome (VI), respectivement. Les valeurs de l'énergie d'adsorption obtenues par les isothermes Dubinin-Radushkevich pour la diatomite modifiée indiquent que l'échange d'ions (physisorption) est le mécanisme privilégié.

I-7.3.4. Traitement thermique

Le principe de cette méthode est similaire à celui expliqué dans la section I-6-3.5. Dans le cas de la diatomite, le traitement thermique entraîne la fusion partielle des frustules et augmente la taille des particules. Yusan et al. ont étudié l'adsorption du thorium (IV) à l'aide de diatomite calcinée à 870 °C [218]. Les résultats montrent que l'adsorption maximale était de 121,22 mg/g à pH 4. Par ailleurs, ils ont mis en évidence par infrarouge que les groupements Si-OH présents à la surface de la diatomite sont impliqués dans l'adsorption du thorium (IV).

Cette méthode de modification simple à mettre en œuvre a été au final peu étudiée pour la diatomite. À notre connaissance, aucune recherche n'a été menée sur la calcination de la diatomite pour l'adsorption du nickel et d'argent dans des milieux simples et complexes (présence de la matière organique et des ligands inorganiques) aux pH naturels.

Les matériaux naturels présentent actuellement une très bonne efficacité vis-à-vis des métaux, mais ces matériaux manquent de sélectivité vis-à-vis de l'ion cible. Pour cette raison, il sera nécessaire de trouver des solutions alternatives pour remplacer les matériaux naturels. Récemment, les recherches se sont de plus en plus concentrées sur les polymères à empreintes ioniques (IIPs) en raison de leurs propriétés de sélectivité intéressantes.

Dans la partie suivante, le principe et les principales applications des polymères à empreintes ioniques seront présentés.

I-8. Polymères à Empreintes Ioniques (IIPs)

I-8.1. Polymères à empreintes moléculaires

La technique d'empreinte moléculaire a été développée pour imiter la remarquable capacité de la nature à distinguer et à lier des substrats spécifiques avec une grande précision [219]. Les polymères à empreintes moléculaires (MIP, du terme anglais Molecularly Imprinted Polymer) sont conçus pour reconnaître sélectivement un composé spécifique dans un mélange complexe de produits chimiques. Le processus de reconnaissance est basé sur des interactions complémentaires qui ont lieu entre les groupes fonctionnels présents sur la molécule cible et sur les cavités du polymère à empreintes.

La synthèse des polymères à empreintes moléculaires se fait, de façon générale, en trois étapes : (1) des monomères fonctionnels, susceptibles d'interagir avec la molécule cible, se pré-arrangent en présence de celle-ci dans un solvant porogène, dont le rôle est de créer des pores au sein de la matrice polymère ; (2) le mélange est copolymérisé avec un agent réticulant dans le but d'obtenir un polymère hautement réticulé ; (3) la dernière étape consiste en l'extraction de la molécule empreinte par une série de lavages, adaptés à la nature de la liaison monomère fonctionnel - molécule empreinte, laissant des sites capables de recapturer spécifiquement la molécule empreinte. Les propriétés de reconnaissance remarquables des MIPs sont donc basées sur le fait de fonctionner comme une mémoire de la molécule empreinte avec une capacité de liaison sélective et forte de cette molécule empreinte [220,221].

La sélectivité, la capacité d'absorption et des propriétés physiques du MIP sont grandement influencées par le choix du monomère(s) fonctionnel(s), de l'agent réticulant et par la technique de polymérisation. Un polymère non imprimé (NIP, du terme anglais Non Imprinted Polymer) est synthétisé en parallèle dans les mêmes conditions que le MIP, mais sans

introduire la molécule empreinte, afin de vérifier la sélectivité du MIP et d'évaluer l'effet d'empreinte.

I-8.2. Polymères à empreintes ioniques

Les polymères à empreintes ioniques (IIPs pour Ion-Imprinted Polymers) sont similaires aux polymères à empreintes moléculaires. Les IIPs se forment lorsqu'un ion métallique est utilisé comme cible au lieu d'une molécule dans la technique d'empreinte moléculaire. Les IIPs peuvent être définis comme un groupe de matériaux hautement sélectifs, qui reconnaissent des ions sélectionnés en présence de différents ions concurrents provenant des mêmes matrices. En 1976, les polymères à empreintes ioniques (IIPs) ont été introduits pour la première fois par Nishide et al [222]. Ces chercheurs ont synthétisé les IIPs en réticulant la poly(4-vinylpyridine) avec du 1,4-dibromobutane en présence de différents ions cibles (le cuivre (II), le fer (III), le cobalt (II) ou le zinc (II)). Les différents polymères ainsi obtenus retiennent préférentiellement les ions métalliques ayant été introduits lors de leur synthèse.

Le procédé général de synthèse de polymères à empreintes ioniques, décrit dans la Figure I-9, est similaire à celui permettant de préparer des MIPs [223]. La première étape consiste à complexer l'ion cible (ou ion empreinte) en présence d'un monomère fonctionnel dans le solvant porogène utilisé pour la polymérisation. Ensuite, un agent réticulant et un initiateur sont ajoutés pour former le mélange de polymérisation, qui conduira à une matrice polymère fortement réticulée avec des cavités de reconnaissances spécifiques. La dernière étape est celle de l'extraction de l'ion empreinte généralement par lavage acide.

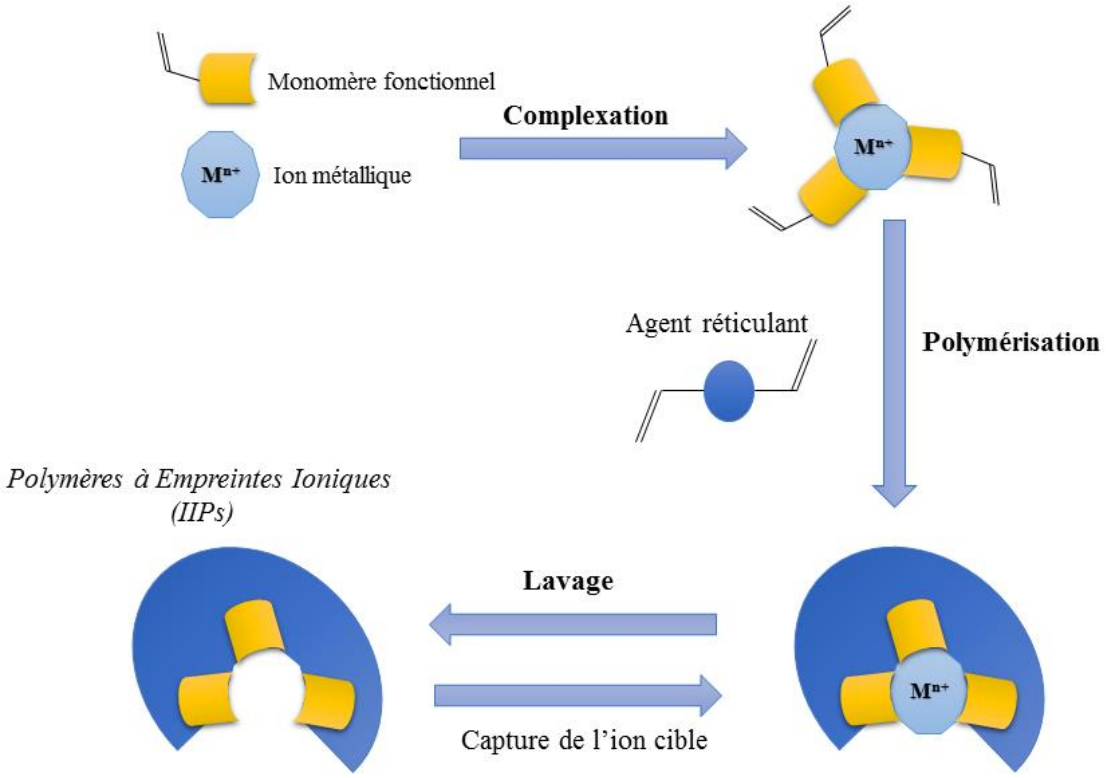


Figure I-9 : Représentation schématique de la synthèse d'un IIP.

Les polymères à empreintes ioniques ont de nombreuses applications dans différents domaines tels que la purification, la séparation, les capteurs, la catalyse et jusqu'à l'administration de médicaments [224,225].

L'utilisation des polymères à empreintes ioniques comme supports d'extraction en phase solide a fait l'objet de nombreuses études en raison de la sélectivité de ces matériaux, de leur stabilité et de la simplicité de leurs méthodes de synthèse.

I-8.3. Composants nécessaires pour la synthèse des IIPs

Le choix judicieux des réactifs (monomère, agent réticulant, amorceur et porogène) pour le processus de polymérisation est important puisqu'il détermine les capacités d'adsorption et la sélectivité des IIPs obtenus.

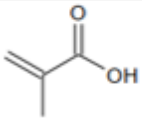
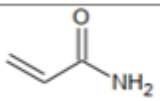
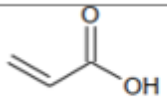
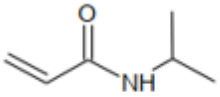
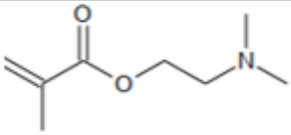
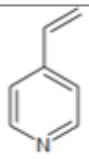
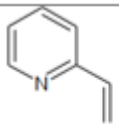
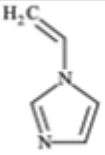
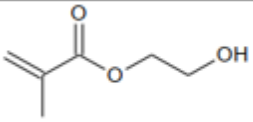
I-8.3.1. Monomères fonctionnels

Le rôle du monomère fonctionnel est essentiel car il est directement impliqué dans le processus de reconnaissance et donc joue un rôle important pour la sélectivité du matériau final

[225]. Pour cette raison, les monomères fonctionnels sont choisis de façon à pouvoir former un complexe avec l'ion cible. Il est donc souhaitable qu'ils présentent des groupements chélatants telles que la fonction acide carboxylique de l'acide méthacrylique, par exemple. Le Tableau I-4 rassemble ainsi la plupart des monomères commerciaux couramment utilisés pour élaborer des IIPs. Afin de favoriser la formation de complexes avec certains ions, il est également possible de fonctionnaliser des ligands (tels que des éther couronnes ou des acides aminés par exemple) par une fonction polymérisable (de type acrylate ou méthacrylate) [223]. Cette voie permet de générer des monomères fonctionnels plus sélectifs de l'ion cible. Quelques exemples sont donnés dans la Figure I-10. Lors de la première étape de synthèse des IIPs, plutôt que de former le complexe métal/ligand dans le solvant porogène, il est possible d'isoler ce complexe avant de le reprendre dans un autre solvant qui sera celui où la polymérisation aura lieu, après ajout du réticulant et de l'initiateur [226].

Enfin, Rao et coll. ont introduit en 2003 la voie dite du piégeage de ligand pour extraire le dysprosium (III) (Figure I-11) [227]. Cette méthode implique l'utilisation d'un monomère commercial et d'un ligand non fonctionnalisé (non susceptible de polymériser). Ce dernier est ainsi piégé à l'intérieur de la matrice polymère. Cette technique est largement développée car facile à mettre en œuvre et donnant accès à une grande variété de choix de ligands [228]. Toutefois, un risque majeur clairement identifié par l'équipe de Delaunay et coll. est le relargage du ligand qui n'est pas lié de façon covalente à la matrice polymère [229].

Tableau I-4 : Monomères fonctionnels commerciaux classiquement utilisés dans la synthèse des polymères à empreintes ioniques.

Nom	Structure
Acide méthacrylique (MAA)	
Acrylamide	
Acide acrylique (AA)	
N-Isopropylacrylamide (NIPAM)	
(diethylamino)ethylméthacrylate (DEM)	
4-vinylpyridine (4-VP)	
2-vinylpyridine (2-VP)	
1-vinylimidazole (1-VID)	
Hydroxyethylméthacrylate (HEMA)	

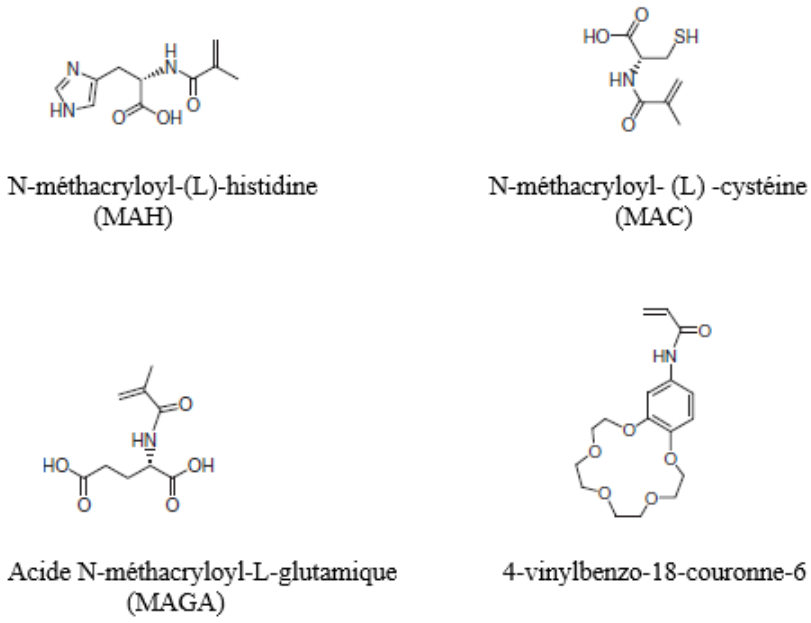


Figure I-10 : Exemples des ligands fonctionnalisés utilisés dans la synthèse des IIPs [223].

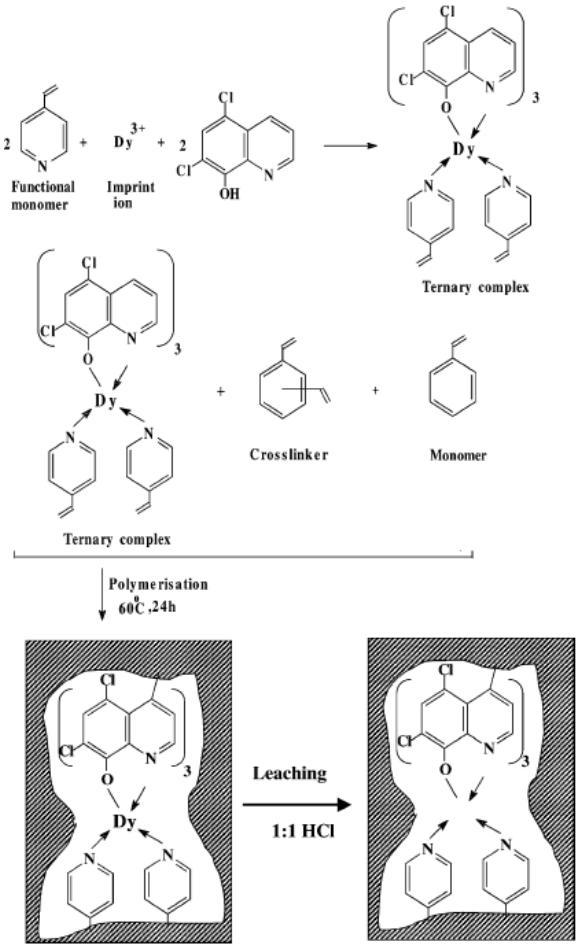


Figure I-11 : Représentation schématique de la synthèse d'un IIP par la méthode du piégeage [227].

Pour résumer, on peut classer les types de ligands ou monomères fonctionnalisés en trois classes :

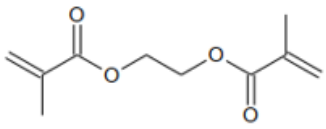
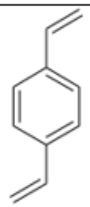
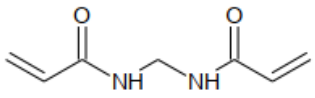
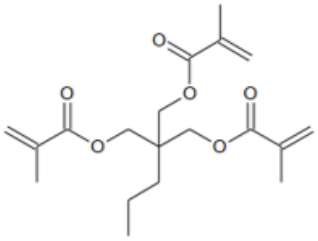
- Monomères commerciaux classiques
- Ligands fonctionnalisés
- Ligands non fonctionnalisés

Les différents ligands ou monomères fonctionnalisés utilisés pour la synthèse des IIPs du nickel et de l'argent seront discutés dans la section I-8.4.

I-8.3.2. Agents de réticulation

Les chaînes polymères sont flexibles et doivent être réticulées pour donner une structure rigide aux cavités empreintes. Le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA), le divinylbenzène (DVB) et le N,N-méthylène-bis-acrylamide (MBA) sont largement utilisés comme agents réticulants pour la synthèse des IIP spécifiques aux ions nickel et argent [230–235]. Les agents réticulants fréquemment utilisés sont regroupés dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 : Agents réticulants couramment utilisés pour la synthèse des IIPs

Nom	Structure
Diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA)	
Divinylbenzène (DVB)	
N,N-méthylène-bis-acrylamide (MBA)	
Triméthacrylate de triméthylolpropane (TMPTMA)	

I-8.3.3. Porogène

Le porogène est le solvant de polymérisation, qui doit assurer la solubilisation de tous les réactifs et qui est responsable de la génération de la structure poreuse du polymère [236]. Les porogènes utilisés pour la synthèse des IIPs peuvent être classés en solvants non polaires, solvants polaires aprotiques et solvants polaires protiques. Les porogènes les plus utilisés font partie de ces deux dernières catégories: l'acétonitrile et le DMSO comme solvants polaires

aprotiques et l'éthanol, le 2-méthoxyéthanol et le méthanol en tant que solvants polaires protiques [223].

D'après la littérature, les porogènes les plus utilisés pour la synthèse des IIPs pour le nickel et l'argent sont le 2-méthoxyéthanol [233,234,236,237] et le méthanol [232,238].

I-8.3.4. Amorceur

L'amorceur est essentiel dans la polymérisation radicalaire car il est responsable de la création de radicaux conduisant à la propagation et à la formation du polymère [223]. Le choix de l'amorceur dépend de sa solubilité dans le mélange de polymérisation et du procédé de polymérisation. L' Azobisisobutyronitrile (AIBN) est largement utilisé comme amorceur pour la synthèse des IIPs pour le nickel et l'argent. Cependant, d'autres amorceurs ont été également utilisés, comme le 2,2′-azobis(2-méthylpropionamidine) [239] ou le persulfate de potassium [240].

I-8.4. Les polymères à empreintes ioniques appliqués au nickel et à l'argent

Les polymères à empreintes ioniques sont largement utilisés comme adsorbants efficaces pour de nombreux métaux, comme le plomb, l'argent, le nickel, le cuivre, le cadmium, le zinc et le mercure par exemple, avec une excellente capacité d'adsorption et une sélectivité importante [233,241–246].

Afin d'évaluer la sélectivité de ces matériaux, les coefficients de sélectivité k sont définis suivant l'équation suivante :

$$k = \frac{K_{d\ (\text{ion cible})}}{K_{d\ (\text{ion intérferant})}}$$

avec K_d, le coefficient de distribution défini comme étant le rapport de la capacité d'adsorption sur la concentration à l'équilibre en ion.

L'ensemble des IIPs ayant pour application l'extraction du nickel (II) et de l'argent (I) sont regroupés dans les Tableaux I-6 et I-7 respectivement. Ils ont été classés en groupe I, II et

III correspondant respectivement aux monomères commerciaux classiques, ligands fonctionnalisés et ligands non fonctionnalisés (classement établi en section I-8.3.1).

Dans le cadre de ce travail, seuls les IIPs utilisés dans le domaine du traitement de l'échantillon par l'extraction en phase solide seront présentés. Le Tableaux I-6 et I-7 présentent les conditions de synthèse de ces IIPs ainsi que les conditions de leurs caractérisations et leurs performances du point de vue capacité et application aux échantillons réels.

Tableau I-6 : IIPs élaborés pour l'extraction du nickel, leurs principales caractéristiques de synthèse et leurs propriétés

	Monomère fonctionnel ou ligand	Agent de réticulation	Porogène	Amorceur	Echantillons étudiés	Méthode d'analyse	Mode SPE	Capacité d'adsorption (mg/g)	Réf.
I	2-VP	EGDMA	DMSO	AIBN	Fruits, légumes et poisson	FAAS	SPE magnétique	50	[247]
	2-VP	EGDMA	ACN	AIBN	Poisson et de sédiments	FAAS	Batch	73	[248]
	Acrylamide	EGDMA	Méthanol, eau	AIBN	Solutions aqueuses	ICP-AES	Batch	30,94	[249]
	MAA	EGDMA	Ethanol, ACN	AIBN	Eau de la cascade, eau de rivière et l'eau de robinet	Spectrophotométrie UV-visible	Batch	-	[250]
	MAA	EGDMA	Ethanol	AIBN	Solutions aqueuses	AAS	Batch	40,2	[251]
	1-VID, 2-VP, 4-VP, AM, MAA et 2-HEMA	EGDMA	Méthanol/eau	AIBN	Solutions aqueuses	Spectrophotométrie UV-visible	Batch	125 (4-VP)	[232]
	HEMA	EGDMA	2-Methoxy éthanol	AIBN	Eau de mer synthétique	GTA-AAS	Batch	88,6	[237]
II	MAH	EGDMA	Toluène	PP	Solutions aqueuses	Spectrophotométrie	Colonne	0,21	[240]
	MAH	EGDMA	Ethanol/toluène	AIBN	Eau de mer	FAAS	Colonne	10,4	[252]
	MAH	PEGDA	Eau	TEMED	Solutions aqueuses	AAS	Batch	5,54	[253]
	VbIDA	EGDMA	Méthanol/Méthanol–2-Méthoxyéthanol/ Méthanol – ACN	AIBN	Eaux naturelles	GTA-AAS	Batch	12	[233]

III	DMG	DVB	2-Methoxy éthanol	AIBN	Eau de mer, eau de rivière et eaux usées	ICP-OES	Batch	0,12	[234]
	DPCZ	EGDMA	Méthanol/Chloroforme	AIBN	Solutions aqueuses	ICP-OES	Batch	86,3	[254]
	Monomère fonctionnel ou ligand	Agent de réticulation	Porogène	Amorceur	Echantillons étudiés	Méthode d'analyse	Mode SPE	Capacité d'adsorption (mg/g)	Réf.
	8 HQ	DVB	ACN/toluène	AIBN	Eau de mer	ETAAS	Batch	1,4	[231]
	8-HQ	DVB	ACN, toluène	AIBN	Eau de mer	ICP-OES	Batch	1,98	[230]
	DPC	EGDMA	ACN	AIBN	Solutions aqueuses	ICP-OES	Batch	3,26	[255]
	ANA	EGDMA	Eau	AIBN	Solutions aqueuses	FAAS	Batch	38,8	[256]
	APS	TEOS	THF	-	Solutions aqueuses	AAS	Colonne	3,4	[257]
	APS	Gel de silice fonctionnalisé (amino)	Méthanol	-	Eau du lac, eau de rivière	ICP-AES	Batch	12,6	[258]
	AMPS	Gel de silice, EGDMA	Toluène	AIBN	Eau de robinet	ICP-AES	Batch	20,3	[259]
	2,2′-dipyridyl	TMPTA	Méthanol	AIBN	Solutions aqueuses	Spectrophotométrie	Batch	3,1	[238]
	Dithizone	EGDMA	Chloroforme	AIBN	eau de rivière, eaux usées	AAS	Colonne	1,3	[260]

ACN : Acétonitrile, AIBN : 2,2'-Azobisisobutyronitrile, , ANA :2-(Allyl-mercapto) acide nicotinique, AMPS :Acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique, APS : 3-aminopropyltrimethoxysilane, 1-VID: 1-vinyl imidazole, 2-VP : 2-vinylpyridine, 4-VP : 4-vinylpyridine, 8-HQ: 8-hydroxyquinoléine, DMSO : Diméthylsulfoxyde, DPCZ: Diphénylcarbazide, DVB : divinylbenzène, EGDMA : Diméthacrylate d'éthylène glycol, HEMA : Hydroxyethylméthacrylate, MAA : acide méthacrylique, MAH :N-Méthacryloyl-(L)-histidine, PEGDA : diacrylate de polyéthylène-glycol, PP : persulfate de potassium, TEOS : tétraéthylortosilicate, TEMED : N,N,N',N'-tetraméthyléne diamine, THF : Tétrahydrofurane, TMPTA :Triacrylate de triméthylolpropane, VbIDA : acide vinylbenzyl iminodiacétique, I : Monomères commerciaux classiques, II : Ligands fonctionnalisés, III : Ligands non fonctionnalisés.

Tableau I-7 : IIPs élaborés pour l'extraction de l'argent, leurs principales caractéristiques de synthèse et leurs propriétés

	Monomère fonctionnel ou ligand	Agent de réticulation	Porogène	Amorceur	Echantillons étudiés	Méthode d'analyse	Mode SPE	Capacité d'adsorption (mg/g)	Réf.
I	4-VP,1-VID	EBAam	Ethanol	AMP	Solutions aqueuses	ICP-OES	Batch	73 (4-VP–EBAam) 77,2 (1-VID–EBAam)	[239]
	4-VP,1-VID	EBAam	Ethanol, Méthanol	AIBN, AMP	Solutions aqueuses	AAS	Batch	125	[235]
	MAA	EGDMA	Diméthylsulfoxyde, ACN	AIBN	Eau du robinet Eau de puits Eau de pluie Cheveux humains	GTA-AAS	Batch	12,5	[261]
	MAA	EGDMA	Ethanol, Eau	AIBN	Eaux usées	FAAS	Batch	62,5	[262]
II	Thioéther-couronne,1,10-Phe	EGDMA	ACN	AIBN	Solutions aqueuses	FAAS	Batch	1,96	[263]
	MAC	MBAam	Eau	TEMED	Solutions aqueuses	ICP-OES	Batch	49,27	[264]
III	MPS	Fe_3O_4-SiO_2-TiO_2	Méthanol	-	Solutions aqueuses	AAS	Batch	35,45	[265]
	Acide 2-picolinique	EGDMA	Chloroforme/ Méthanol	AIBN	Eau distillée, eau de rivière et l'eau de robinet	FAAS	Batch	-	[266]
	SALEN	EGDMA	Chloroforme/ ACN	AIBN	Échantillons de films radiologiques, de cheveux, d'ongles et d'eau	FAAS & Spectrophotométrie	Batch	18,9	[267]
	SALEN	EGDMA	Chloroforme/ ACN	AIBN	Eaux usées	FAAS	Batch	28,2	[268]

ACN : Acétonitrile, AIBN : 2,2'-Azobisisobutyronitrile, AMP : 2,2′-Azobis(2-méthylpropionamidine) dichlorhydrate , 1-VID: 1-vinyl imidazole, 4-VP : 4-vinylpyridine , 1,10 Phe : 1,10- Phénanthroline, EBAam :N,N-éthylène bisacrylamide, EGDMA : Diméthacrylate d'éthylène glycol, MAA : acide méthacrylique, MAC :N-Méthacryloyl-(L)-cystéine, MBAam :N,N-Méthylène bisacrylamide, MPS : (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane, SALEN: N,N'-bis(salicylidene) ethylenediamine, TEMED : N,N,N',N'-tetraméthyléne diamine, I : Monomères commerciaux classiques, II : Ligands fonctionnalisés, III : Ligands non fonctionnalisés.

Selon les Tableaux I-6 et I-7, plusieurs types de ligands ou monomères fonctionnalisés ont été listés pour former un complexe avec le nickel (II) et l'argent (I). Un première classe de ligands utilisés (Tableau I-6 et Tableau I-7 parties I) regroupe les monomères commerciaux classiquement retrouvés lors de la synthèse des IIPs tels que l'acide méthacrylique (MAA) [250,263,269,270], la 2-vinylpyridine (2-VP) [247,248], l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) [237] et la 4-vinylpyridine (4-VP) [232,235,239]. Kumar et al. ont préparé un IIP du nickel en utilisant plusieurs monomères commerciaux (1-VID, 2-VP et 4-VP,AM, MAA et 2-HEMA) et réticulants (DVB, PETA, TMPTA et EGDMA) dans le processus de polymérisation pour obtenir une capacité d'adsorption maximale [232]. Les résultats ont révélé que l'IIP du nickel préparé avec 4-vinylpyridine (4-VP) donne une meilleure capacité d'adsorption que les autres monomères : 125 mg/g en 6 minutes d'agitation à pH 6,0. Singh et Mishra ont préparé un nouveau polymère à empreintes ioniques (IIPs) spécifique du nickel (II). L'IIP a été préparé avec de l'HEMA, de l'EGDMA et de l'AIBN comme monomère, réticulant et amorceur, respectivement [237]. L'IIP obtenu après broyage des particules a été testé en tant que nouvel adsorbant pour l'extraction de ce métal de solutions aqueuses avec des coefficients de sélectivité de 78,6 ; 111 et 91,6 par rapport au zinc (II), au cuivre (II) et au cobalt (II), respectivement. Ceci met en évidence un effet d'empreinte. Ahamed et al. ont synthétisé des IIPs en utilisant deux monomères fonctionnels, la 4-vinylpyridine (4-VP) et le 1-vinyl imidazole (1-VID), et le N,N-éthylène bisacrylamide (EBAam) comme agent de réticulation pour l'extraction des ions d'argent (I) d'une solution aqueuse [239]. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption élevée (77,2 mg/g pour l'IIP par rapport au polymère de contrôle) est très probablement due aux cavités créées après l'élimination de l'ion cible dans le polymère imprimé. L'inconvénient des IIPs préparés avec ces ligands réside dans la faible sélectivité due à l'affinité non négligeable pour de nombreux autres ions métalliques.

La deuxième classe regroupe des ligands fonctionnalisés pour la préparation des IIPs destinés à l'extraction du nickel (II) et de l'argent (Tableau I-6 et Tableau I-7 parties II). Parmi ces ligands, on trouve des acides aminés fonctionnalisés tels que la N-méthacryloyl-(L)-histidine (MAH) [240,252,271], et la N-méthacryloyl-(L)-cystéine (MAC) [264] (Figure I-10). Ersoz et al. ont préparé un IIP du nickel en utilisant la N-méthacryloyl-(L)-histidine en tant que ligand et l'EGDMA comme agent de réticulation [252]. Les IIPs préparés ont une capacité d'adsorption de 10,4 mg/g et des coefficients de sélectivité de 57,3 ; 53,9 et 17,3 par rapport au cuivre (II), au zinc (II) et au cobalt (II), respectivement. Ils ont pu également réutiliser les

adsorbants plusieurs fois sans perte considérable de capacité d'adsorption. Şarkaya et al. ont préparé un polymère à empreintes ioniques (IIPs) spécifique à l'argent (I) en utilisant la N-méthacryloyl-(L)-cystéine en tant que ligand et le N,N-méthylène bisacrylamide comme agent de réticulation [264]. Ils ont montré que la capacité d'adsorption maximale de l'argent (49,3 mg/g) est obtenue à pH égal à 4.

Enfin, la dernière classe pour la préparation d'IIPs destinés à l'extraction du nickel (II) et de l'argent regroupe des ligands non fonctionnalisés (Tableau I-6 et Tableau I-7 parties III), tels que la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) et le N,N'-bis(salicylidène) éthylènediamine (SALEN). Otero et al. ont synthétisé des IIPs en utilisant le monomère commercial 2-(diéthylamino) éthylméthacrylate (DEM) et la 8-HQ [230]. Ils ont constaté que l'agent complexant (8-HQ) est piégé dans le réseau polymère. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption maximale est de 1,98 mg/g. Kazemi et al. ont préparé un IIPs spécifique d'argent (I) en utilisant des nanoparticules de magnétite fonctionnalisée (Fe_3O_4), le salen comme ligand, la 4-vinylpyridine comme monomère fonctionnel, et le diméthacrylate d'éthylène glycol comme agent réticulant [268]. Ils ont montré que la capacité d'adsorption maximale de l'argent (28,2 mg/g) est obtenue à pH égale à 4.

Ces résultats montrent qu'il existe de nombreux paramètres à optimiser afin d'obtenir des performances optimisées des IIPs. Ceci pourrait passer par le développement de nouveaux ligands afin d'améliorer la sélectivité par rapport à l'ion cible.

Conclusions

Les activités humaines qu'elles soient industrielles, urbaines ou agricoles ont introduit de nombreuses substances chimiques polluantes dans les écosystèmes aquatiques. Parmi ces polluants, ceux qui seront traités dans ce travail sont les métaux, et plus particulièrement le nickel et l'argent. La prospective finale de ce travail est la mise au point d'un procédé de traitement et de dépollution des eaux de rejets industriels (effluents de dinanderies) et naturels (rivières Fès et Sebou), en amont du traitement de la station d'épuration de Fès. Ceci passe par la sélection du (des) meilleur(s) matériau(x) pour leur application optimisée dans l'élimination des métaux ciblés.

Dans ce chapitre, l'activité dinanderie a été décrite, ainsi que de sa situation dans la ville de Fès au Maroc. Les polluants générés par cette activité, en particulier le nickel et l'argent, leurs propriétés physico-chimiques, leur toxicité et leur distribution dans l'environnement ont été exposés. Une description détaillée des technologies d'élimination des ions métalliques a été abordée. Dans cette optique, le chapitre II se focalise sur la modification de la diatomite par traitement thermique sur une large gamme de températures pour l'adsorption du nickel et de l'argent dans des milieux simples, et également sur son application pour leur extraction dans des milieux présentant une complexité croissante à pH naturel, étude qui n'a jamais été décrite dans la littérature. Par la suite, nous démontrerons l'efficacité de la modification de la bentonite par traitement thermique (Chapitre III) et par activations chimique et thermique combinées (Chapitre IV) pour l'élimination du nickel et de l'argent dans les effluents complexes, ce qui n'a été que peu étudié.

Enfin, ce travail de recherche s'est également orienté vers l'utilisation de matériaux alternatifs (polymères à empreintes ioniques, IIPs) pour remplacer les matériaux naturels. Pour cela, la stratégie vise à améliorer l'élimination spécifique du nickel (II) dans les milieux simples et complexes et d'avoir ainsi une sélectivité élevée. Le chapitre V sera consacré à ces matériaux.

Références

[1] Hildburgh, W. L., " Dinanderie " Ewers With Venetian- Saracenic Decoration. *Burlingt. Mag. Publ. Ltd.* 1941, 79, 17–19.

[2] Ouazzani Touhami, N., Ferguene, A., Jaidi, L., Le redéploiement spatial de la production : une voie de relance de l'artisanat traditionnel au Maroc ? Le cas de la dinanderie à Fès. *Cah. Geogr. Que.* 2016, 59, 167.

[3] Buob, B., La dinanderie de Fès. Un artisanat traditionnel dans les temps modernes. *Maison des Sci. l'homme* 2009, 424.

[4] Pride, Environmental Audits of Three Metal Finishing Facilities and a Tannery in Fès, Morocco. 1996.

[5] El Ouardi, Y., Branger, C., Toufik, H., Laatikainen, K., Ouammou, A., Lenoble, V., An insight of enhanced natural material (calcined diatomite) efficiency in nickel and silver retention: application to natural effluents. *Environ. Technol. Innov.* 2020, 18, 100768.

[6] Le Donne, A., Trifiletti, V., Binetti, S., New Earth-Abundant Thin Film Solar Cells Based on Chalcogenides. *Front. Chem.* 2019, 7, DOI: 10.3389/fchem.2019.00297.

[7] Barbante, C., Boutron, C., Moreau, A. L., Ferrari, C., Van de Velde, K., Cozzi, G., Turetta, C., Cescon, P., Seasonal variations in nickel and vanadium in Mont Blanc snow and ice dated from the 1960s and 1990s. *J. Environ. Monit.* 2002, 4, 960–966.

[8] The International Agency for Research on Cancer (IARC), Nickel and Nickel Compounds. 2012.

[9] National Toxicology Program (NTP), Final Report on Carcinogens Background Document for Metallic Nickel and Certain Nickel Alloys. 2000.

[10] World Health Organization (WHO), Nickel in Drinking-Water. Geneva 2007.

[11] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicology Profile for Nickel. 2005.

[12] Cempel, M., Nikel, G., Nickel : A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish J. Environ. Stud.* 2006, 15, 375–382.

[13] Kerfoot, D. G., Nickel. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 2000, 24, 101.

[14] Tunderman, John H .Tien, John K . & Howson, T. E., Nickel and nickel alloys. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 2005, 17, 1–19.

[15] International nickel study group, Production, Usage and Prices. 2019.

[16] Geological and Mining Research Office (BRGM), Le marché du nickel, métal indispensable à la transition écologique (2018), https://www.brgm.fr/projet/marche-nickel-metal-indispensable-transition-ecologique.

[17] Anoop Krishnan, K., Sreejalekshmi, K. G., Baiju, R. S., Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 10239–10247.

[18] Grujicic, D., Pesic, B., Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions. *Electrochim. Acta* 2006, 51, 2678–2690.

[19] Liying, W., Fengchang, W. U., Runyu, Z., Wen, L. I., Haiqing, L., Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau. *J. Environ. Sci.* 2009, 21, 581–588.

[20] Mäkelä, J., Mäkelä, M., Koikkalainen, K., Manninen, P., Study of Humic Substances and Dissolved Organic Matter Isolated from the Groundwater of ONKALO , Olkiluoto , 2014. 2016.

[21] Nouhi, A., Hajjoul, H., Redon, R., Gagné, J. P., Mounier, S., Time-resolved laser fluorescence spectroscopy of organic ligands by europium: Fluorescence quenching and lifetime properties. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018, 193, 219–225.

[22] Bronk, D. A., Dynamics of Dissolved Organic Nitrogen. 2nd edition, Elsevier 2002.

[23] Eshwar, M., Srilatha, M., Rekha, K. B., Sharma, S. H. K., Characterization of Humic Substances by Functional Groups and Spectroscopic Methods. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2017, 6, 1768–1774.

[24] Provenzano, M. R., D'Orazio, V., Jerzykiewicz, M., Senesi, N., Fluorescence behaviour of Zn and Ni complexes of humic acids from different sources. *Chemosphere* 2004, 55, 885–892.

[25] Doig, L. E., Liber, K., Nickel speciation in the presence of different sources and fractions of dissolved organic matter. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2007, 66, 169–177.

[26] Das, K. K., Das, S. N., Dhundasi, S. A., Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *Indian J. Med. Res.* 2008, 128, 412–425.

[27] Afssa, Évaluation Des Risques Sanitaires Liés Aux Situations de Dépassement Des Limites et Références de Qualité Des Eaux Destinées à La Consommation Humaine. 2007.

[28] EU, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intended for Human Consumption. 1998.

[29] EPA, U., National Primary Drinking Water Regulations. 1996.

[30] Lee, Y. J., Lim, S. S., Baek, B. J., An, J. M., Nam, H. S., Woo, K. M., Cho, M. K., Kim, S. H., Lee, S. H., Nickel(II)-induced nasal epithelial toxicity and oxidative mitochondrial damage. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2016, 42, 76–84.

[31] Denkhaus, E., Salnikow, K., Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 2002, 42, 35–56.

[32] Pavela, M., Uitti, J., Pukkala, E., Cancer incidence among copper smelting and nickel refining workers in Finland. *Am. J. Ind. Med.* 2017, 60, 87–95.

[33] Bai, Y. N., Yang, A. M., Pu, H. Q., He, J., Cheng, N., Zheng, T. Z., Dai, M., Zhang, Y. W., Bassing, B. A., Wang, Q. Y., Nickel-exposed workers in China: a cohort study. *Biomed. Environ. Sci.* 2014, 27, 208–211.

[34] Andersen, A., Berge, S. R., Engeland, A., Norseth, T., Exposure to nickel compounds and smoking in relation to incidence of lung and nasal cancer among nickel refinery workers. *Occup. Environ. Med.* 1996, 53, 708–713.

[35] Torjussen, W., Solberg, L. A., Hϕgetveit, A. C., Histopathologic changes of nasal mucosa in nickel workers A pilot study. *Am. Cancer Soc.* 1979, 44, 963–974.

[36] Scott-Fordsmand, J. J., Toxicity of Nickel to Soil Organisms in Denmark. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 1997, 148, 1–34.

[37] Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality., Nickel in Freshwater and Marine Water. 2000.

[38] MacOmber, L., Hausinger, R. P., Mechanisms of nickel toxicity in microorganisms. *Metallomics* 2011, 3, 1153–1162.

[39] Costa, M., Salnikow, K., Sutherland, J. E., Broday, L., Peng, W., Zhang, Q., Kluz, T., The role of oxidative stress in nickel and chromate genotoxicity. *Mol. Cell. Biochem.* 2002, 234–235, 265–275.

[40] Chen, C. Y., Wang, Y. F., Huang, W. R., Huang, Y. T., Nickel induces oxidative stress and genotoxicity in human lymphocytes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2003, 189, 153–159.

[41] Cai, Y., and Z. Z., DNA damage in human peripheral blood lymphocyte caused by nickel and cadmium. *Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi* 1999, 33.

[42] Lei, Y. X., Chen, J. K., Wu, Z. L., Detection of DNA strand breaks, DNA-protein crosslinks, and telomerase activity in nickel-transformed BALB/c-3t3 cells. *Teratog. Carcinog. Mutagen.* 2001, 21, 463–471.

[43] P.D. Howe and Dr S. Dobson, Silver And Silver Compunds: Environmental Aspects. World Health Organization 2002.

[44] VandeVoort, A. R., Arai, Y., Environmental Chemistry of Silver in Soils. Elsevier Inc. 2012.

[45] Fay, M., Brattin, W. J., Donohue, J. M., Public Health Statement Silver. 1999.

[46] Purcell, T. W., Peters, J. J., Sources of silver in the environment. *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, 17, 539–546.

[47] Dobson, P. D. H. and D. S., Silver and Silver Compounds :Environmental Aspects. *World Heal. Organ. Geneva*, 2002.

[48] Eisler, R., Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals. 2007.

[49] Smith IC, C. B., Trace Metals in the Environment. 1977.

[50] Rhona O'Connell, Cameron Alexander, Bruce Alway, Saida Litosh, Sudheesh Nambiath, Johann Wiebe, Wenyu Yao, Karen Norton, Samson Li, Natalie Scott-Gray, Dante Aranda, Z. C. and E. B., World Silver Survey 2018. 2018.

[51] INERIS, Données Technico-Économiques Sur Les Substances Chimiques En France : Argent et Nano-Argent. 2014.

[52] Fabrega, J., Luoma, S. N., Tyler, C. R., Galloway, T. S., Lead, J. R., Silver nanoparticles : Behaviour and effects in the aquatic environment. *Environ. Int.* 2011, 37, 517–531.

[53] De la Rosa-Gómez, I., Olguín, M. T., Alcántara, D., Antibacterial behavior of silver-modified clinoptilolite-heulandite rich tuff on coliform microorganisms from wastewater in a column system. *J. Environ. Manage.* 2008, 88, 853–863.

[54] Fiori, M. A., Paula, M. M. da S., Bernardin, A. M., Riella, H. G., Angioletto, E., Bactericide glasses developed by Na+/Ag+ ionic exchange. *Mater. Sci. Eng. C* 2009, 29, 1569–1573.

[55] Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., Yacaman, M. J., The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* 2005, 16, 2346–2353.

[56] Maillard, J. Y., Hartemann, P., Silver as an antimicrobial: facts and gaps in knowledge. *Crit. Rev. Microbiol.* 2013, 39, 373–383.

[57] Lanceleur, L., Schäfer, J., Blanc, G., Glé, C., Larrose, A., Strady, E., Silver behaviour along the salinity gradient of the Gironde Estuary. *Env. Sci Pollut Res* 2013, 1352–1366.

[58] Ignasi Puigdomenech, Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software (2015), https://www.kth.se/che/medusa.

[59] Sikora, F. J., Stevenson, F. J., Silver complexation by humic substances: Conditional stability constants and nature of reactive sites. *Geoderma* 1988, 42, 353–363.

[60] Cotton, F. A., Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. *New York Wiley.* 1980, 6, 1145.

[61] Mousavi, M. P. S., Gunsolus, I. L., Pérez De Jesús, C. E., Lancaster, M., Hussein, K., Haynes, C. L., Bühlmann, P., Dynamic silver speciation as studied with fluorous-phase ion-selective electrodes: Effect of natural organic matter on the toxicity and speciation of silver. *Sci. Total Environ.* 2015, 537, 453–461.

[62] Settimio, L., McLaughlin, M. J., Kirby, J. K., Langdon, K. A., Janik, L., Smith, S., Complexation of silver and dissolved organic matter in soil water extracts. *Environ. Pollut.* 2015, 199, 174–184.

[63] Martin, L. A., Simonucci, C., Rad, S., Benedetti, M. F., Effect of natural organic matter on thallium and silver speciation. *J. Environ. Sci.* 2020, 93, 185–192.

[64] Silver, S., Bacterial silver resistance: Molecular biology and uses and misuses of silver compounds. *FEMS Microbiol. Rev.* 2003, 27, 341–353.

[65] S., S., D.L., V., S.D., S., C., C., a.M., F., The potential clinical and economic benefits of silver alloy urinary catheters in preventing urinary tract infection. *Arch. Intern. Med.* 2000, 160, 2670–2675.

[66] Li, T., Wang, S., Zhang, S., Shen, X., Song, Y., Yang, Z., Huang, Z., Evaluation of clinical efficacy of silver-needle warm acupuncture in treating adults with acute low back pain due to lumbosacral disc herniation: study protocol for a randomized controlled trial. *Trials* 2019, 20, 1–8.

[67] Nilsson, A., Uvelius, E., Cederberg, D., Kronvall, E., Silver-Coated Ventriculostomy Catheters Do Not Reduce Rates of Clinically Diagnosed Ventriculitis. *World Neurosurg.* 2018, 117, e411–e416.

[68] USEPA, National Primary Drinking Water Regulations. Washington, D.C. 2019.

[69] World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-water Quality. 2017.

[70] Drake, P. L., Hazelwood, K. J., Exposure-related health effects of silver and silver compounds: A review. *Ann. Occup. Hyg.* 2005, 49, 575–585.

[71] Gulbranson, S. H., Hud, J. A., Hansen, R. C., Argyria following the use of dietary supplements containing colloidal silver protein. *Cutis* 2000, 66, 1–3.

[72] Bowen, D. L., Fung, M. C., Silver Products for Medical Indications: Risk-Benefit Assessment. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 1996, 34, 119.

[73] Liau, S. Y., Read, D. C., Pugh, W. J., Furr, J. R., Russell, A. D., Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: Relationship to the antibacterial action of silver ions. *Lett. Appl. Microbiol.* 1997, 25, 279–283.

[74] Tappin, A. D., Barriada, J. L., Braungardt, C. B., Evans, E. H., Patey, M. D., Achterberg, E. P., Dissolved silver in European estuarine and coastal waters. *Water Res.* 2010, 44, 4204–4216.

[75] Barriada, J. L., Tappin, A. D., Evans, E. H., Achterberg, E. P., Dissolved silver measurements in seawater. 2007, 26, DOI: 10.1016/j.trac.2007.06.004.

[76] Ratte, H. T., Annual Review Bioaccumulation And Toxicity of Silver Compounds : A REVIEW. *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, 18, 89–108.

[77] Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., Wang, C., Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2018, 1–26.

[78] Charerntanyarak, L., Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Sci. Technol.* 1999, 39, 135–138.

[79] Rengaraj, S., Yeon, K. H., Moon, S. H., Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 2001, 87, 273–287.

[80] Johnson, P. D., Girinathannair, P., Ohlinger, K. N., Ritchie, S., Teuber, L., Kirby, J., Enhanced Removal of Heavy Metals in Primary Treatment Using Coagulation and Flocculation. *Water Environ. Res.* 1999, 80, DOI: 10.2175/106143007X221490.

[81] Bódalo-Santoyo, A., Gómez-Carrasco, J. L., Gómez-Gómez, E., Máximo-Martín, F., Hidalgo-

Montesinos, A. M., Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater. *Desalination* 2003, 155, 101–108.

[82] Uddin, M. K., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals , with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 2017, 308, 438–462.

[83] Zhi-rong, L., Shao-qi, Z., Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Saf. Environ. Prot.* 2009, 88, 62–66.

[84] Malamis, S., Katsou, E., A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J. Hazard. Mater.* 2013, 252–253, 428–461.

[85] Akgül, M., Karabakan, A., Acar, O., Yürüm, Y., Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 94, 99–104.

[86] Karabakan, A., Karabulut, S., Denizli, A., Yürüm, Y., Removal of Silver (I) from Aqueous Solutions with Low-rank Turkish Coals. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2003, 135–144.

[87] Wang, L. K., Vaccari, D. A., Li, Y., Shammas, N. K., Physicochemical Treatment Processes. 2005.

[88] Patterson, J. W., Allen, H. E., Scala, J. J., Patterson, J. W., Allen, E., Scala, J., Carbonate for heavy precipitation metals pollutants. *Water Pollut. Control Fed.* 1977, 49, 2397–2410.

[89] Mcanally, S., Benefield, L., Reed, R. B., Nickel Removal from a Synthetic Nickel-Plating Wastewater Using Sulfide and Carbonate for Precipitation and Coprecipitation. *Sep. Sci. Technol.* 1984, 19, 191–217.

[90] Lawrence K. Wang, Jiaping Paul Chen, Yung-Tse Hung, N. K. S., Heavy Metals in the Environment. 2009.

[91] Jaafarzadeh, N., Mengelizadeh, N., Takdastan, A., Alavi, N., Efficiency evaluation of Zinc and Nickel removal through coagulation and flocculation process using chitosan. *Jentashapir J. Heal. Res* 2014, 5, 451–459.

[92] Chang, Q., Wang, G., Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62, 4636–4643.

[93] Folens, K., Huysman, S., Van Hulle, S., Du Laing, G., Chemical and economic optimization of the coagulation-flocculation process for silver removal and recovery from industrial wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 2017, 179, 145–151.

[94] Sun, Q., Li, Y., Tang, T., Yuan, Z., Yu, C. P., Removal of silver nanoparticles by coagulation processes. *J. Hazard. Mater.* 2013, 261, 414–420.

[95] Cañizares, P., Martínez, F., Jiménez, C., Sáez, C., Rodrigo, M. A., Technical and economic comparison of conventional and electrochemical coagulation processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009, 84, 702–710.

[96] Kannan, N., Karthikeyan, G., Tamilselvan, N., Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon. *J. Hazard. Mater.* 2006, 137, 1803–1809.

[97] Heidmann, I., Calmano, W., Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 2008, 152, 934–941.

[98] Kabdaşli, I., Arslan, T., Ölmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., Tünay, O., Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. *J. Hazard. Mater.* 2009, 165, 838–845.

[99] Akbal, F., Camcidotless, S., Copper, chromium and nickel removal from metal plating

wastewater by electrocoagulation. *Desalination* 2011, 269, 214–222.

[100] Zinicovscaia, I., Cepoi, L., Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters. 2016.

[101] Barakat, M. A., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* 2011, 4, 361–377.

[102] Roy, Arup, J. B., Nanotechnology in Industrial Wastewater Treatment. 2015.

[103] Jabbari, B., Jalilnejad, E., Ghasemzadeh, K., Iulianelli, A., Recent progresses in application of membrane bioreactors in production of biohydrogen. *Membranes (Basel).* 2019, 9, 1–30.

[104] Khulbe, K. C., Matsuura, T., Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. *Appl. Water Sci.* 2018, 8, 1–30.

[105] Karate, V. D., Marathe, K. V., Simultaneous removal of nickel and cobalt from aqueous stream by cross flow micellar enhanced ultrafiltration. *J. Hazard. Mater.* 2008, 157, 464–471.

[106] Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H., Removal of Cu2+ and Ni2+ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination* 2007, 217, 276–281.

[107] Wu, J. J., Lee, H. W., You, J. H., Kau, Y. C., Liu, S. J., Adsorption of silver ions on polypyrrole embedded electrospun nanofibrous polyethersulfone membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 2014, 420, 145–151.

[108] Augusto, F., Carasek, E., Silva, R. G. C., Rivellino, S. R., Batista, A. D., Martendal, E., New sorbents for extraction and microextraction techniques. *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 2533–2542.

[109] El-Sadaawy, M., Abdelwahab, O., Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (Hyphaenethebaica) coat. *Alexandria Eng. J.* 2014, 53, 399–408.

[110] Hasar, H., Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *Hazard. Mater.* 2003, 97, 49–57.

[111] Song, X., Gunawan, P., Jiang, R., Leong, S. S. J., Wang, K., Xu, R., Surface activated carbon nanospheres for fast adsorption of silver ions from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 2011, 194, 162–168.

[112] Scheinost, A. C., Metal oxides. *Encycl. Soils Environ.* 2005, 428–438.

[113] Amini, M., Antelo, J., Fiol, S., Rahnemaie, R., Modeling the effects of humic acid and anoxic condition on phosphate adsorption onto goethite. *Chemosphere* 2020, 126691.

[114] Fu, Z., Wu, F., Song, K., Lin, Y., Bai, Y., Zhu, Y., Giesy, J. P., Competitive interaction between soil-derived humic acid and phosphate on goethite. *Appl. Geochemistry* 2013, 36, 125–131.

[115] Hiemstra, T., Surface Complexation at Mineral Interfaces : Multisite and Charge Distribution Approach. 2010.

[116] Beukes, J. P., Giesekke, E. W., Elliott, W., Nickel retention by goethite and hematite. *Miner. Eng.* 2000, 13, 1573–1579.

[117] Li, J., Rate, A. W., Gilkes, R. J., Silver ion desorption kinetics from iron oxides and soil organic matter: Effect of adsorption period. *Aust. J. Soil Res.* 2004, 42, 59–67.

[118] Murray, H. H., Chapter 6 Bentonite Applications. *Dev. Clay Sci.* 2006, 2, 111–130.

[119] Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez, Removal Of Heavy Metals From Waste Waters By Natural And Na-Exchanged Bentonites. *Clays Clay Miner.* 2003, 51, 475–480.

[120] Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. Sen, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008, 140, 114–131.

[121] España, V. A. A., Sarkar, B., Biswas, B., Rusmin, R., Naidu, R., Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. *Environ. Technol. Innov.* 2019, 13, 383–397.

[122] Ketcha. Mbadcam, J. S. D. and D. D. N., Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of nickel (ii) ions from aqueous solutions by smectite clay from sabga-cameroon. *Int. J. Curr. Res.* 2012, 4, 162–167.

[123] Ijagbemi, C. O., Baek, M. H., Kim, D. S., Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 2009, 166, 538–546.

[124] Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P., Namieśnik, J., Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb2+, Cu2+, Ni2+, and Cd2+) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 304, 21–28.

[125] Cabrera, C., Gabaldón, C., Marzal, P., Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2005, 80, 477–481.

[126] Da Fonseca, M. G., De Oliveira, M. M., Arakaki, L. N. H., Espinola, J. G. P., Airoldi, C., Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 285, 50–55.

[127] Ansanay-Alex, S., Lomenech, C., Hurel, C., Marmier, N., Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite. *Int. J. Nanotechnol.* 2012, 9, 204–215.

[128] Chen, C., Liu, H., Chen, T., Chen, D., Frost, R. L., An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2015, 118, 239–247.

[129] Sarı, A., Tüzen, M., Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 170, 155–163.

[130] Ijagbemi, C. O., Baek, M. H., Kim, D. S., Adsorptive performance of un-calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni2+ removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies. *J. Hazard. Mater.* 2010, 174, 746–755.

[131] Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenes, M. L., Silva, M. G. C., Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 362–371.

[132] Carvalho, W. A., Vignado, C., Fontana, J., Ni (II) removal from aqueous effluents by silylated clays. *Hazard. Mater.* 2008, 153, 1240–1247.

[133] Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Sep. Purif. Technol.* 2001, 24, 497–505.

[134] Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *J. Hazard. Mater.* 2009, 163, 376–382.

[135] Srivastava, V., Weng, C. H., Singh, V. K., Sharma, Y. C., Adsorption of nickel ions from aqueous solutions by nano alumina: Kinetic, mass transfer, and equilibrium studies. *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 1414–1422.

[136] Debnath, S., Ghosh, U. C., Nanostructured hydrous titanium(IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni(II) adsorption behavior. *Chem. Eng. J.* 2009, 152, 480–491.

[137] Totlani, K., Mehta, R., Mandavgane, S. A., Comparative study of adsorption of Ni (II) on RHA and carbon embedded silica obtained from RHA. *Chem. Eng. J.* 2012, 181–182, 376–386.

[138] Malakootian, M., Yousefi, N., Ghadiri, S., Fatehizadeh, A., Isotherms and kinetics studies of

biosorption nickel (II) and chromium (VI) from aqueous solution by dried activated sludge. *Int. J. Environ. Health Eng.* 2012, 1, 2.

[139] Torab-Mostaedi, M., Ghassabzadeh, H., Ghannadi-Maragheh, M., Ahmadi, S. J., Taheri, H., Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite. *Brazilian J. Chem. Eng.* 2010, 27, 299–308.

[140] Ghassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-mostaedi, M., Zaheri, P., Ghannadi, M., Taheri, H., Adsorption of Ag , Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 950–955.

[141] Rahmatpour, S., Shirvani, M., Mosaddeghi, M. R., Retention of silver nano-particles and silver ions in calcareous soils : Influence of soil properties. *J. Environ. Manage.* 2017, 193, 136–145.

[142] Nitayaphat, W., Jintakosol, T., Removal of silver(I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads. *J. Clean. Prod.* 2015, 87, 850–855.

[143] Wu, F., Zhao, T., Yao, Y., Jiang, T., Wang, B., Wang, M., Recycling supercapacitor activated carbons for adsorption of silver (I) and chromium (VI) ions from aqueous solutions. *Chemosphere* 2020, 238, 124638.

[144] Wolfbauer, C. A., Geology and Energy Resources of the Powder River; 28th Annual Field Conference Guidebook. 1976, p. 257.

[145] Park, J. H., Shin, H. J., Kim, M. H., Kim, J. S., Kang, N., Lee, J. Y., Kim, K. T., Lee, J. I., Kim, D. D., Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. *J. Pharm. Investig.* 2016, 46, 363–375.

[146] Salazar, S., McCarthy, P. J., Trainor, T., Fowell, S. J., Paleoclimatic interpretation of the Prince Creek Formation based on clay mineralogy developed in paleosols. *AGS (Alaska Geol. Soc. Annu. Meet. Anchorage, Alaska* 2010.

[147] Kadir, S., Ülah, T., Önalgil, N., Erkoyun, H., Elliott, W. C., Mineralogy, geochemistry, and genesis of bentonites in miocene volcanic-sedimentary units of the ankara-Çankiri basin, central anatolia, Turkey. *Clays Clay Miner.* 2017, 65, 64–91.

[148] Hajjaji, M., Arfaoui, H. El, Applied Clay Science Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. *Appl. Clay Sci.* 2009, 46, 418–421.

[149] Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R., Leguey, S., Hydrothermal alteration of "La Serrata" bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions. *Appl. Clay Sci.* 2002, 21, 257–269.

[150] Mahmoud, O., Nasr-El-Din, H. A., Vryzas, Z., Kelessidis, V., Effect of Ferric Oxide Nanoparticles on the Properties of Filter Cake Formed by Calcium Bentonite-Based Drilling Muds. *SPE Drill. Complet.* 2018, 33, 363–376.

[151] Vryzas, Z., Kelessidis, V. C., Nalbantian, L., Zaspalis, V., Gerogiorgis, D. I., Wubulikasimu, Y., Effect of temperature on the rheological properties of neat aqueous Wyoming sodium bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 2017, 136, 26–36.

[152] Egloffstein, T. A., Natural bentonites - Influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotext. Geomembranes* 2001, 19, 427–444.

[153] Shattar, S. F. A., Zakaria, N. A., Foo, K. Y., Feasibility of montmorillonite-assisted adsorption process for the effective treatment of organo-pesticides. *Desalin. Water Treat.* 2016, 57, 13645–13677.

[154] Uddin, F., Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. *Curr. Top. Util. Clay Ind. Med. Appl.* 2018, 3–24.

[155] Koch, D., Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off

walls. *Appl. Clay Sci.* 2002, 21, 1–11.

[156] Clem, A. G., Doehler, R. W., Industrially Properties of Bentonite. *American* 1960, 272–283.

[157] Alther, G., Some practical observations on the use of bentonite. *Environ. Eng. Geosci.* 2004, 10, 347–359.

[158] Madsen, F. T., Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Miner.* 1998, 33, 109–129.

[159] Hurel, C., Retention d'elements Trace Sur Une Bentonite : Etude Experimentale et Modelisation, Université de Nice Sophia Antipolis, 2002.

[160] Bahmanpour, H., Awhadi, S., Enjili, J., Hosseini, S. M., Optimizing Absorbent Bentonite and Evaluation of Contaminants Removal from Petrochemical Industries Wastewater. *Int. J. Constr. Res. Civ. Eng.* 2017, 3, DOI: 10.20431/2454-8693.0302002.

[161] Kapoor, A., Viraraghavan, T., Use of Immobilized Bentonite in Removal of Heavy Metals from Wastewater. *J. Environ. Eng.* 2002, 124, 1020–1024.

[162] Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi-Ayadi, M., Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* 2005, 185, 391–397.

[163] Hefne, J. A., Mekhemer, W. K., Alandis, N. M., Aldayel, O. A., Alajyan, T., Removal of Silver (I) from Aqueous Solutions by Natural Bentonite. *J. King Abdulaziz Univ. Sci.* 2010, 22, 155–176.

[164] Freitas, E. D., Carmo, A. C. R., Neto, A. F. A., Vieira, M. G. A., Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite : Kinetic and equilibrium study. *Appl. Clay Sci.* 2017, 137, 69–76.

[165] Bertagnolli, C., Kleinübing, S. J., Gurgel, M., Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Appl. Clay Sci.* 2011, 53, 73–79.

[166] Shi, L., Zhang, X., Chen, Z., Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Res.* 2011, 45, 886–892.

[167] Steudel, A., Batenburg, L. F., Fischer, H. R., Weidler, P. G., Emmerich, K., Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Appl. Clay Sci.* 2009, 44, 105–115.

[168] Christidis, G. E., Scott, P. W., Dunham, A. C., Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Appl. Clay Sci.* 1997, 12, 329–347.

[169] Manohar, D. M., Noeline, B. F., Anirudhan, T. S., Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Appl. Clay Sci.* 2006, 31, 194–206.

[170] Razakamanantsoa, A. R., Barast, G., Djeran-maigre, I., Hydraulic performance of activated calcium bentonite treated by polyionic charged polymer. *Appl. Clay Sci.* 2012, 59–60, 103–114.

[171] Tohdee, K., Kaewsichan, L., Asadullah, Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 2821–2828.

[172] Salem, A., Karimi, L., Physico-chemical variation in bentonite by sulfuric acid activation. *Korean J. Chem. Eng.* 2009, 26, 980–984.

[173] Cantuaria, M. L., De Almeida Neto, A. F., Nascimento, E. S., Vieira, M. G. A., Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: Complete batch system evaluation. *J. Clean. Prod.* 2016, 112, 1112–1121.

[174] Carvalho, A. P., Martins, A., Silva, J. M., Pires, J., Vasques, H., Brotas de Carvalho, M.,

Characterization of the acidity of Al- and Zr-pillared clays. *Clays Clay Miner.* 2003, 51, 340–349.

[175] Ding, Y., Guo, C., Dong, J. Y., Wang, Z., Novel organic modification of montmorillonite in hydrocarbon solvent using ionic liquid-type surfactant for the preparation of polyolefin-clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 4314–4320.

[176] Liu, P., Polymer modified clay minerals: A review. *Appl. Clay Sci.* 2007, 38, 64–76.

[177] Ruyi Chen, Fubing Peng, S. S., Synthesis and Characterization of Novel Swelling Tunable Oligomeric Poly(styrene-co-acrylamide) Modified Clays. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 108, 2712–2717.

[178] Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y., Wang, X., Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites. *J. Hazard. Mater.* 2010, 173, 661–668.

[179] Mansri, A., Benabadji, K. I., Desbrières, J., François, J., Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) bentonite salts. *Desalination* 2009, 245, 95–107.

[180] Yildiz, N., Gönülşen, R., Koyuncu, H., Çalimli, A., Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2005, 260, 87–94.

[181] de Paiva, L. B., Morales, A. R., Valenzuela Díaz, F. R., Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.* 2008, 42, 8–24.

[182] Li, Z., Bowman, R. S., Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2407–2412.

[183] Tohdee, K., Kaewsichan, L., Asadullah, Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 2821–2828.

[184] Días, F. R. V, S., S. P., Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. *Quim. Nova* 2001, 24, 345–353.

[185] Pawar, R. R., Lalhmunsiama, Bajaj, H. C., Lee, S. M., Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016, 34, 213–223.

[186] Doulia, D., Leodopoulos, C., Gimouhopoulos, K., Rigas, F., Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 340, 131–141.

[187] Lian, L., Guo, L., Guo, C., Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J. Hazard. Mater.* 2009, 161, 126–131.

[188] Shawabkeh, R. A., Al-Khashman, O. A., Al-Omari, H. S., Shawabkeh, A. F., Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite. *Environmentalist* 2007, 27, 357–363.

[189] Assameur, H., Boufatit, M., Contribution to the removal study of Co2+ions by acid-activated clay from Maghnia (Algeria): equilibrium and kinetic studies. *Desalin. Water Treat.* 2012, 45, 315–323.

[190] Al-Shahrani, S. S., Treatment of Wastewater Contaminated with Nickel Using Khulays Activated Bentonite. *Int. J. Eng. Technol.* 2012, 12, 14–18.

[191] Al-Asheh, S., Banat, F., Abu-Aitah, L., Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Sep. Purif. Technol.* 2003, 33, 1–10.

[192] Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., Developments in Clay Science. 2006, p. 261.

[193] Aytas, S., Yurtlu, M., Donat, R., Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated

bentonite. *J. Hazard. Mater.* 2009, 172, 667–674.

[194] Banat, F., Al-Asheh, S., Abu-Aitah, L., Competitive adsorption of phenol, copper ions and nickel ions on to heat-treated bentonite. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2002, 20, 107–117.

[195] Bourliva, A., Michailidis, K., Sikalidis, C., Filippidis, A., Betsiou, M., Nickel removal from aqueous solutions utilizing greek natural bentonite and vermiculite. *Fresenius Environ. Bull.* 2012, 21, 2466–2471.

[196] Taha, A. A., Ahmed, A. M., Abdel Rahman, H. H., Abouzeid, F. M., Abdel Maksoud, M. O., Removal of nickel ions by adsorption on nano-bentonite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *J. Dispers. Sci. Technol.* 2017, 38, 757–767.

[197] Constantino, L. V., Quirino, J. N., Monteiro, A. M., Abrão, T., Parreira, P. S., Urbano, A., Santos, M. J., Sorption and desorption of silver ions by bentonite clays. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017, 24, 11349–11359.

[198] Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Tutunji, M. F., Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Res.* 2001, 35, 3724–3728.

[199] Khraisheh, M. A. M., Al-ghouti, M. A., Allen, S. J., Ahmad, M. N., Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Res.* 2005, 39, 922–932.

[200] Inchaurrondo, N., Font, J., Ramos, C. P., Haure, P., Natural diatomites : Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II. *Appl. Catal. B, Environ.* 2016, 181, 481–494.

[201] Fernandes, F., Coradin, T., Aimé, C., Self-Assembly in Biosilicification and Biotemplated Silica Materials. *Nanomaterials* 2014, 4, 792–812.

[202] Garnier, A., Platine Sur Silice – Exemples Réussis de Synthèse Par Voie Organométallique Pour La Catalyse Hétérogène. Validation Par l'adsorption et La Réactivité Du CO, Université de Strasbourg, 2013.

[203] Négroni, J., Diatomite. 2007.

[204] Lindqvist, J. K., Lee, D. E., High-frequency paleoclimate signals from Foulden Maar, Waipiata Volcanic Field, southern New Zealand: An Early Miocene varved lacustrine diatomite deposit. *Sediment. Geol.* 2009, 222, 98–110.

[205] Ediz, N., Bentli, I., Tatar, I., Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *Int. J. Miner. Process.* 2010, 94, 129–134.

[206] Peretokina, N. A., Doroganov, V. A., Lightweight foam products based on diatomite. *Refract. Ind. Ceram.* 2011, 52, 191–194.

[207] Jabbour, K., El Hassan, N., Davidson, A., Massiani, P., Casale, S., Characterizations and performances of Ni/diatomite catalysts for dry reforming of methane. *Chem. Eng. J.* 2015, 264, 351–358.

[208] Cameron, N. G., The use of diatom analysis in forensic geoscience. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 2004, 232, 277–280.

[209] Abrams, H. K., Historical perspectives in occupational medicine. Diatomaceous earth silicosis. *Am. J. Ind. Med.* 1990, 18, 591–597.

[210] Ross, T. E., Diatomaceous earth as a possible alternative to chemical insecticides. *Agric. Environ.* 1981, 6, 43–51.

[211] Khelifa, N., Basly, J., Hamdi, B., Baudu, M., Preparation of novel diatomite-based composites : applications in organic effluents sorption. 2016, 3994, DOI: 10.1080/19443994.2015.1052994.

[212] Hethnawi, A., Nassar, N. N., Manasrah, A. D., Vitale, G., Polyethylenimine-Functionalized

Pyroxene Nanoparticles Embedded on Diatomite for Adsorptive Removal of Dye from Textile Wastewater in a Fixed-Bed Column. Elsevier B.V. 2017.

[213] Fowler, C. E., Buchber, C., Lebeau, B., Patarin, J., Delacôte, C., Walcarius, A., An aqueous route to organically functionalized silica diatom skeletons. *Appl. Surf. Sci.* 2007, 253, 5485–5493.

[214] Abu-Zurayk, R. A., Al Bakain, R. Z., Hamadneh, I., Al-Dujaili, A. H., Adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified diatomaceous earth: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Int. J. Miner. Process.* 2015, 140, 79–87.

[215] Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M. A. M., Tutuji, M., Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite. *Chem. Eng. J.* 2004, 104, 83–91.

[216] Sprynskyy, M., Kovalchuk, I., Buszewski, B., The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2010, 181, 700–707.

[217] Zhuang, L., Wang, G., Yu, K., Yao, C., Enhanced adsorption of anionic dyes from aqueous solution by gemini cationic surfactant-modified diatomite. *Desalin. Water Treat.* 2013, 51, 6526–6535.

[218] Yusan, S., Gok, C., Erenturk, S., Aytas, S., Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. *Appl. Clay Sci.* 2012, 67–68, 106–116.

[219] Wulff, G., Biffis, A., Molecular imprinting with covalent or stoichiometric non-covalent interactions. *Tech. Instrum. Anal. Chem.* 2001, 71–111.

[220] Kecili, R., Billing, J., Nivhede, D., Sellergren, B., Rees, A., Yilmaz, E., Fast identification of selective resins for removal of genotoxic aminopyridine impurities via screening of molecularly imprinted polymer libraries. *J. Chromatogr. A* 2014, 1339, 65–72.

[221] Owens, P. K., Karlsson, L., Lutz, E. S. M., Molecular imprinting for bio- and pharmaceutical analysis. *Trend Anal. Chem.* 1999, 18, 146–154.

[222] Nishide, H., Tsuchida, E., Selective Adsorption of Metal Ions on Poly (4-vinylpyridine) Resins in which the Ligand Chain is Immobilized by Crosslinking. *Makromol. Chem* 1976, 177, 2295–2310.

[223] Branger, C., Meouche, W., Margaillan, A., Recent advances on ion-imprinted polymers. *React. Funct. Polym.* 2013, 73, 859–875.

[224] Chen, L., Dai, J., Hu, B., Wang, J., Wu, Y., Dai, J., Meng, M., Li, C., Yan, Y., Recent Progresses on the Adsorption and Separation of Ions by Imprinting Routes. *Sep. Purif. Rev.* 2019, 2119, 1–29.

[225] Shakerian, F., Kim, K. H., Kwon, E., Szulejko, J. E., Kumar, P., Dadfarnia, S., Haji Shabani, A. M., Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2016, 83, 55–69.

[226] Laatikainen, K., Branger, C., Coulomb, B., Lenoble, V., Sainio, T., In situ complexation versus complex isolation in synthesis of ion imprinted polymers. *React. Funct. Polym.* 2018, 122, 1–8.

[227] Biju, V. M., Gladis, J. M., Rao, T. P., Ion imprinted polymer particles: Synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications. *Anal. Chim. Acta* 2003, 478, 43–51.

[228] Tsoi, Y. K., Ho, Y. M., Leung, K. S. Y., Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. *Talanta* 2012, 89, 162–168.

[229] Moussa, M., Pichon, V., Mariet, C., Vercouter, T., Delaunay, N., Potential of ion imprinted polymers synthesized by trapping approach for selective solid phase extraction of lanthanides. *Talanta* 2016, 161, 459–468.

[230] Otero-Romaní, J., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, P., Martin-Esteban, A., Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pb and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction. *Talanta* 2009, 79, 723–729.

[231] Otero-Romaní, J., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, P., Martin-Esteban, A., Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater. *Anal. Chim. Acta* 2008, 630, 1–9.

[232] Kumar, A., Balouch, A., Abdullah, Pathan, A. A., Synthesis, adsorption and analytical applicability of Ni-imprinted polymer for selective adsorption of Ni2+ ions from the aqueous environment. *Polym. Test.* 2019, 77, 105871.

[233] Lenoble, V., Meouche, W., Laatikainen, K., Garnier, C., Brisset, H., Margaillan, A., Branger, C., Assessment and modelling of Ni(II) retention by an ion-imprinted polymer: Application in natural samples. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 448, 473–481.

[234] Rammika, M., Darko, G., Tshentu, Z., Sewry, J., Torto, N., Dimethylglyoxime based ion-imprinted polymer for the determination of Ni(II) ions from aqueous samples. *Water SA* 2011, 37, 321–330.

[235] Kyzas, G., Bikiaris, D., Characterization of binding properties of silver ion-imprinted polymers with equilibrium and kinetic models. *J. Mol. Liq.* 2015, 212, 133–141.

[236] Meouche, W., Laatikainen, K., Margaillan, A., Silvonen, T., Siren, H., Sainio, T., Beurroies, I., Denoyel, R., Branger, C., Effect of porogen solvent on the properties of nickel ion imprinted polymer materials prepared by inverse suspension polymerization. *Eur. Polym. J.* 2017, 87, 124–135.

[237] Singh, D. K., Mishra, S., Synthesis, characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer. *Appl. Surf. Sci.* 2010, 256, 7632–7637.

[238] Wang, X., Xu, Z., Bing, N., Yang, Z., Preparation and Aqueous Recognition of Metal Complex Imprinted Polymer Using N-vinyl-2-pyrrolidone as Functional Monomer. *Chinese J. Chem. Eng.* 2007, 15, 595–599.

[239] Ahamed, M., Mbianda, X. Y., Mulaba-Bafubiandi, A. F., Marjanovic, L., Ion imprinted polymers for the selective extraction of silver(I) ions in aqueous media: Kinetic modeling and isotherm studies. *React. Funct. Polym.* 2013, 73, 474–483.

[240] Ebru C¸ ubuk Demiralay, Muge Andac, Rıdvan Say, Guleren Alsancak, A. D., Nickel(II)-Imprinted Monolithic Columns for Selective Nickel Recognition. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 116, 2658–2667.

[241] Hou, H., Yu, D., Hu, G., Preparation and properties of ion-imprinted hollow particles for the selective adsorption of silver ions. *Langmuir* 2015, 31, 1376–1384.

[242] Shamsipur, M., Besharati-Seidani, A., Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media. *React. Funct. Polym.* 2011, 71, 131–139.

[243] Behbahani, M., Bagheri, A., Taghizadeh, M., Salarian, M., Sadeghi, O., Adlnasab, L., Jalali, K., Synthesis and characterisation of nano structure lead (II) ion-imprinted polymer as a new sorbent for selective extraction and preconcentration of ultra trace amounts of lead ions from vegetables, rice, and fish samples. *Food Chem.* 2013, 138, 2050–2056.

[244] Zhai, Y., Liu, Y., Chang, X., Chen, S., Huang, X., Selective solid-phase extraction of trace

cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. *Anal. Chim. Acta* 2007, 593, 123–128.

[245] Yoshida, M., Uezu, K., Goto, M., Furusaki, S., Metal ion imprinted microsphere prepared by surface molecular imprinting technique using water-in-oil-in-water emulsions. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 73, 1223–1230.

[246] Singh, D. K., Mishra, S., Synthesis and characterization of Hg(II)-ion-imprinted polymer: Kinetic and isotherm studies. *Desalination* 2010, 257, 177–183.

[247] Asgharinezhad, A. A., Jalilian, N., Ebrahimzadeh, H., Panjali, Z., A simple and fast method based on new magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for the selective extraction of Ni(ii) ions in different food samples. *RSC Adv.* 2015, 5, 45510–45519.

[248] Behbahani, M., Taghizadeh, M., Bagheri, A., Hosseini, H., Salarian, M., Tootoonchi, A., A nanostructured ion-imprinted polymer for the selective extraction and preconcentration of ultra-trace quantities of nickel ions. *Microchim. Acta* 2012, 178, 429–437.

[249] Liu, Y., Meng, X., Liu, Z., Meng, M., Jiang, F., Luo, M., Ni, L., Qiu, J., Liu, F., Zhong, G., Preparation of a Two-Dimensional Ion-Imprinted Polymer Based on a Graphene Oxide/SiO2 Composite for the Selective Adsorption of Nickel Ions. *Langmuir* 2015, 31, 8841–8851.

[250] Rajabi, H. R., Razmpour, S., Synthesis, characterization and application of ion imprinted polymeric nanobeads for highly selective preconcentration and spectrophotometric determination of Ni2 + ion in water samples. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2016, 153, 45–52.

[251] Abbasi, S., Roushani, M., Khani, H., Sahraei, R., Mansouri, G., Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the determination of nickel ions. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015, 140, 534–543.

[252] Ersöz, A., Say, R., Denizli, A., Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns. *Anal. Chim. Acta* 2004, 502, 91–97.

[253] Tamahkar, E., Bakhshpour, M., Andaç, M., Denizli, A., Ion imprinted cryogels for selective removal of Ni(II) ions from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 2017, 179, 36–44.

[254] Zhou, Z., Kong, D., Zhu, H., Wang, N., Wang, Z., Wang, Q., Liu, W., Li, Q., Zhang, W., Ren, Z., Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2018, 341, 355–364.

[255] Ashouri, N., Mohammadi, A., Shekarchi, M., Hajiaghaee, R., Rastegar, H., Synthesis of a new ion-imprinted polymer and its characterization for the selective extraction and determination of nickel ions in aqueous solutions. *Desalin. Water Treat.* 2015, 56, 2135–2144.

[256] Long, J., Luo, X., Yin, X., Wu, X., An ion-imprinted polymer based on the novel functional monomer for selective removal of Ni(II) from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016, 4, 4776–4785.

[257] Saraji, M., Yousefi, H., Meghdadi, S., Preparation and evaluation of an ion imprinted sol-gel material for selective solid-phase extraction of Ni(II). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2009, 89, 305–317.

[258] Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q., Hu, Z., Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Anal. Chim. Acta* 2006, 577, 225–231.

[259] He, H., Gan, Q., Feng, C., Preparation and application of Ni(ii) ion-imprinted silica gel polymer for selective separation of Ni(ii) from aqueous solution. *RSC Adv.* 2017, 7, 15102–15111.

[260] Saraji, M., Yousefi, H., Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples. *J. Hazard. Mater.* 2009, 167, 1152–1157.

[261] Mirzaei, M., Hafezi, M., Selective ion-imprinted polymers for preconcentration and determination of silver in water and hair by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Chem.* 2017, 72, 70–75.

[262] Jalilian, R., Taheri, A., Synthesis and application of a novel core-shell-shell magnetic ion imprinted polymer as a selective adsorbent of trace amounts of silver ions. *E-Polymers* 2018, 18, 123–134.

[263] Shamsipur, M., Hashemi, B., Dehdashtian, S., Mohammadi, M., Gholivand, M. B., Garau, A., Lippolis, V., Silver ion imprinted polymer nanobeads based on a aza-thioether crown containing a 1,10-phenanthroline subunit for solid phase extraction and for voltammetric and potentiometric silver sensors. *Anal. Chim. Acta* 2014, 852, 223–235.

[264] Şarkaya, K., Bakhshpour, M., Denizli, A., Ag+ ions imprinted cryogels for selective removal of silver ions from aqueous solutions. *Sep. Sci. Technol.* 2019, 54, 2993–3004.

[265] Yin, X., Long, J., Xi, Y., Luo, X., Recovery of Silver from Wastewater Using a New Magnetic Photocatalytic Ion-Imprinted Polymer. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5, 2090–2097.

[266] Behbahani, M., Omidi, F., Kakavandi, M. G., Hesam, G., Selective and sensitive determination of silver ions at trace levels based on ultrasonic-assisted dispersive solid-phase extraction using ion-imprinted polymer nanoparticles. *Appl. Organomet. Chem.* 2017, 31, 1–9.

[267] Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Kazemi, E., Khormizi, S. A. H., Tammadon, F., Synthesis of nano-pore size ag(I)-imprinted polymer for the extraction and preconcentration of silver ions followed by its determination with flame atomic absorption spectrometry and spectrophotometry using localized surface plasmon resonance peak of silv. *J. Braz. Chem. Soc.* 2015, 26, 1180–1190.

[268] Kazemi, E., Haji Shabani, A. M., Dadfarnia, S., Synthesis and characterization of a nanomagnetic ion imprinted polymer for selective extraction of silver ions from aqueous samples. *Microchim. Acta* 2015, 182, 1025–1033.

[269] Jalilian, R., Taheri, A., Synthesis and application of a novel core-shell-shell magnetic ion imprinted polymer as a selective adsorbent of trace amounts of silver ions. *E-Polymers* 2018, 18, 123–134.

[270] Abbasi, S., Roushani, M., Khani, H., Sahraei, R., Mansouri, G., Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the determination of nickel ions. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015, 140, 534–543.

[271] Tamahkar, E., Bakhshpour, M., Andaç, M., Denizli, A., Ion imprinted cryogels for selective removal of Ni(II) ions from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 2017, 179, 36–44.

Sommaire

Chapitre II : Étude des propriétés physico-chimiques de la diatomite et de son efficacité pour l'adsorption du nickel et de l'argent **87**

II.1. An insight of enhanced natural material (calcined diatomite) efficiency in nickel and silver retention: application to natural effluents. 88

1. Introduction 89

2. Materials and Methods 90
   2.1. Solids preparation 90
   2.2. Solids characterization 90
   2.3. Reagents 91
   2.4. Adsorption experiments 91
   2.5. Isotherms and adsorption models 93

3. Results and discussion 94
   3.1. Physico-chemical chemical characterization of raw and modified diatomites 94
   3.2. Morphological characterization of the raw and modified diatomites 98
   3.3. Nickel and silver retention in single-component systems 100
   3.4. Nickel and silver retention in binary-component systems 107
   3.5. Nickel and silver retention in natural effluents 109
   3.6. Regeneration study 110

4. Conclusions 111

II-2. Etudes complémentaires 112
   II-2.1. Echantillonnage des eaux réelles étudiées 112
   II-2.2. Echantillonnage de la diatomite et traitement thermique 114
   II-2.3. Composition chimique de la diatomite brute et modifiée par traitement thermique 116
   II-2.4. Adsorption du nickel et de l'argent dans l'eau du robinet 117

II-3. Bilan du chapitre 119

Références 120

Chapitre II : Étude des propriétés physico-chimiques de la diatomite et de son efficacité pour l'adsorption du nickel et de l'argent

Cette partie du travail de thèse porte sur l'utilisation d'une diatomite naturelle échantillonnée dans la région Nord-Est du Maroc et son utilisation pour réduire la teneur en nickel et en argent des effluents issus des dinanderies de la ville de Fès. L'objectif final est d'envisager une application de la diatomite pour un traitement des effluents contaminés en amont du traitement par la station d'épuration de la ville de Fès.

L'étude bibliographique menée au chapitre 1 a permis de montrer que les propriétés physico-chimiques de la diatomite peuvent être modifiées par différents types de traitements en vue d'améliorer ses capacités d'adsorption vis-à-vis des métaux. Ce chapitre est ainsi consacré à l'étude de l'influence du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques de la diatomite (porosité, surface spécifique) et de l'impact de ce traitement sur l'efficacité de la diatomite pour la rétention du nickel et de l'argent. Ces résultats ont été publiés dans Environmental Technology and Innovation en 2020 [1] et sont présentés en première partie de ce chapitre. Des études complémentaires qui n'ont pas trouvées leur place dans cet article sont ensuite décrites afin de finaliser ce travail.

II.1. An insight of enhanced natural material (calcined diatomite) efficiency in nickel and silver retention: application to natural effluents.

Youssef El Ouardi[1-2-3], Catherine Branger[2], Hamid Toufik[4], Katri Laatikainen[5], Abdelkrim Ouammou[3], Véronique Lenoble[1]

[1]Université de Toulon, Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, MIO, France

[2]Université de Toulon, MAPIEM, Toulon, France

[3]Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz, LIMOM Laboratory, Dhar El Mehraz B.P. 1796 Atlas, Fès 30000, Morocco

[4]University Sidi Mohamed Ben Abdellah- Fès, LMSNEM Laboratory, Faculté Polydisciplinaire de Taza, Maroc

[5]Lappeenranta-Lahti University of Technology, Laboratory of Computational and Process Engineering, P.O. Box 20, FI-53851 Lappeenranta, Finland

Abstract

Natural diatomite is widely used worldwide as an alternative to synthetic adsorbents and its adsorbing capacity towards nickel and silver ions is assessed in this work. Diatomite was heated up to 550, 750 or 950°C to modify its physico-chemical and binding properties. A thorough characterization of the resulting material was done by X-ray diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), ThermoGravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and porosity measurements. The adsorption of nickel and silver ions onto these materials was studied as a function of the adsorbent concentration, organic matter as well as the presence of competitor ions. Diatomites demonstrated a better retention capacity when compared to materials of close composition. Best removal capability was obtained by calcination at 550°C. This material was successfully tested for nickel and silver removal from both natural river waters as well as industrial wastewater. Due to high regeneration and reusability, this low cost, easily prepared, natural material may be an attractive alternative for adsorbent in wastewaters treatment.

1. Introduction

Trace metals have been and are still extensively used for industrial (metal plating facilities, mining operations) and agricultural (pesticides) purposes [2]. They are ubiquitous in the environment and represent a long-term danger by accumulating in bones and organs over time [3]. Nickel is one of the most dangerous pollutants, extremely toxic [4] as it is responsible for different types of cancer [5]. Silver is currently attracting attention for its valuable antibacterial properties, at a time when antimicrobial resistance has now become a real public health problem [6]. Its use is therefore more and more common and extended, despite its demonstrated toxicity [7,8].Nickel and silver are worryingly present in the industrial effluents of a majority of countries [9].

The brassware industry, a famous industrial activity in Fez area (one of the most touristic area in Morocco), produces effluents heavily contaminated by nickel and silver. These effluents are not subjected to any treatment and are directly discharged into the environment. Not only these inputs are a significant risk for the environment, they are also one of the main problems for the wastewater treatment plant in Fez city [10] as nickel and silver can reach up to 215 and 95 $\mu g.L^{-1}$, respectively (see Table II-1) .

The removal of toxic metals from wastewater is an active area of research. The most used technologies include adsorption, precipitation, ion exchange, coagulation, evaporation and reverse osmosis [11]. Among these different techniques, the adsorption process is one of the most popular due to its rather simple application and in some cases, very effective removal. Various natural adsorbents have been used: kaolinite, activated charcoal, natural and synthetic zeolites or clays [12–14]. The adsorbent cost is a key point for their commercial and industrial use [15] as well as their overall stability, adsorbing capacity as well as ubiquity.

Diatomites are rocks formed by the accumulation of unicellular algae frustules [16]. Their composition predominantly includes 60 to 75 % SiO_2, 2 to 4 % Fe_2O_3 and 5 to 8 % of CaO. They are used in many fields: filtration and purification by active principle, clarification of liquid food, construction [17], and even as an alternative towards the use of chemical pesticides [18]. After a specific treatment (e.g. drying, grinding or calcination), diatomite can be made in a powder of very high porosity having important adsorption and filtration properties [19]. This material is fairly abundant and easily accessible in Fez area.

This study is focusing on the adsorbing capacity of diatomite towards nickel and silver ions, either as a raw material (raw-Da) or after thermal treatment at different temperatures: 550, 750 and 950 °C (Da550, Da750 and Da950 respectively). We first studied the adsorbing capacity of all these materials towards nickel. We showed that Da550 gave the most promising results and we then used this material for the simultaneous removal of nickel and silver, the two main contaminants of Fez City brassware effluents, and assessed their mutual influence/competition. Da550 was also tested in natural river waters and in brassware effluent. These results represent an initial stage to promote the use of natural, cheap and abundant diatomite as an efficient adsorbent for contaminants threatening Morocco's most touristic area.

2. Materials and Methods

2.1. Solids preparation

The diatomite was collected in the Tighza deposit, situated in the northeastern region of Morocco. The raw diatomite was sieved and the fraction below 100 µm was collected. This material was separated in different portions, which were subsequently calcined under air atmosphere at three different final temperatures: 550, 750 and 950 °C, in a programmable furnace applying a heating rate of 5 °C/min, from room temperature to the selected calcination temperature and with constant cooling rate of 5 °C/min. The samples were left in the furnace for 6h at the calcination temperature.

2.2.Solids characterization

The pH of the dispersions formed by the diatomite (as raw and calcined materials) was directly measured on a sample of 0.1 g dispersed in 10 mL of deionized water.

The total carbon analysis in samples was obtained with a Thermal Scientific Flash 2000 NC Soil Analyzer. A mass of 12 mg of sample was placed in a tin capsule. Carbon was measured by flash combustion at 930 °C [20]. The limit of detection was 5 µg C and the calibration curve ranges from 10 to 1100 µg C.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were obtained with a X'Pert Pro panalytical diffractometer using a Cu Kα radiation at 40 kV and 30 mA with a scan range of 5–2θ–70°, a scan speed of 0.02°2θ per 2s, and a step size of 0.02° 2θ.

The Fourier-Transform infrared (FTIR) spectra were obtained on a Bruker Vertex70 spectrometer. About 1 mg of sample was mixed with approximately 300 mg of dried KBr and pressed to form pellets. The measurements were carried out over the range 4000–400 cm−1 in the transmittance mode, with a spectral resolution of 4 cm−1.

Themogravimetric analysis (TGA) was obtained on a SDT-TGA Q600. Samples (approximately 10 mg) were inserted in ceramic pans submitted to heating (10 °C/min heating rate) from 30 to 1000 °C in a flowing air atmosphere of 100 mL/min.

For scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), samples were metalized by a thin gold layer and SEM images were taken using a Supra 40 VP microscope (Gemini). This equipment has an Oxford 7060 X-ray spectroscopy system through dispersive energy (EDX), which enables qualitative evaluation of the chemical composition.

The specific surface areas were determined according to the Brunauer Emmet–Teller (BET) equation with nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77K using a Micrometrics Gemini V apparatus.

2.3.Reagents

High purity deionized water (conductivity 0.05 µS/cm at 25 °C, Milli-Q system) was used to prepare all the solutions in the various experiments. Nickel (II) nitrate hexahydrate (99.9 %, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$) was used as received from Sigma Aldrich. Silver nitrate (≥ 99.7 %, $AgNO_3$) was purchased from Fisher Scientific (Analytical Grade). N-(2-Hydroxyethyl)piperazine-N-2-ethanesulfonic Acid (≥ 99 %, HEPES) from Fisher Scientific was used to buffer the solutions.

The dissolved organic matter used was Humic Acid from Sigma Aldrich (Technical grade). For all experiments, vessels (Corning® tubes, syringes, filters, etc.) were pre-cleaned before use with HNO_3 washing (10 %, Fisher, Analytical Grade) then thoroughly rinsed with milliQ water.

2.4.Adsorption experiments

The adsorption experiments were carried out at room temperature in 50 mL Corning© tubes by mixing a fixed amount of adsorbent (0.4 g) with 40 mL of aqueous solution. Aqueous solutions were prepared by dissolving $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $AgNO_3$,respectively, in milliQ water to reach the desired concentrations. The mixtures were shaken with an orbital shaker at a

speed of 80 rpm during 180 min. For all experiments except that with natural effluents, the pH of the dispersions was adjusted to 7.0 using HEPES buffer. No pH influence study was performed as the final aim of our work is the application to natural effluents. All experiments were carried out in duplicate. At the end of the adsorption experiments, dispersions were centrifuged at 5000 rpm for 5 min. The supernatant was then filtered with Syringe Filters, 0.45 µm - Surfactant - Free Cellulose Acetate. The filtrates were acidified with suprapur® HNO_3 at pH < 2 and stored at 4°C until their analysis.

The influence of the amount of Da550 adsorbent on nickel and silver retention was examined (0.4 g; 0.8 g; 1.2 g; 1.6 g; 2 g and 3 g/40 mL). The initial nickel or silver concentration was 65 mg/L, in the range of concentrations encountered in brassware effluents (Table II-1).

Nickel retention was studied on all materials (raw and calcined diatomite) over a wide concentration range, from 10 to 130 mg/L in buffered milliQ water, in order to better model the adsorption mechanisms. Silver retention was studied on Da550 only, as it was the material giving the best retention results towards Ni. The studied concentration range was 10 to 130 mg/L. These values were chosen to frame the real contaminant levels in the most contaminated effluent considered in this study (80.3 and 41.7 mg/L, for nickel and silver respectively).

In order to assess the effect of the organic matter on nickel retention, experiments were carried out with two concentrations of dissolved organic matter (30 and 60 mg/L) and two concentrations of nickel (50 and 120 mg/L).

Nickel and silver competition on Da550 were studied in binary-component system. The experiments were carried out a ratio of 1:1 Ni:Ag, with nickel and silver concentrations equally ranging between 10 to 130 mg/L.

Nickel and silver retentions on Da550 were studied in various effluents: effluents from the brassware industry (A) and effluents from Sebou (S1, S2) and Fez (F1, F2) rivers. Effluents from the brassware industry was directly collected from the rinsing baths before discharge in Fez river. The effluents from Fez and Sebou rivers were collected downstream from Fez city and downstream from the confluence with the river Fez respectively, either during a period of brassware fabrication (F1 and S1) or during a non-working day (F2 and S2). The composition of each effluent is given in Table II-1.

Table II-1 : Trace element concentrations and dissolved organic matter (DOC) in the brassware effluents (A), Fez (F) and Sebou (S) rivers. F1 and S1 were sampled during a period of brassware fabrication. F2 and S2 were sampled during a non-working day.

	Ni (µg/L)	RSD %	Ag (µg/L)	RSD %	DOC (mg/L)	SD (mg/L)
A	80300	1.3	41700	0.31	80.7	0.18
F1	214.6	7.2	94.3	1.8	28.8	0.4
F2	59.5	1.4	51.1	1	19.4	0.2
S1	122.8	1.4	28.9	2.4	9.2	0.14
S2	20.4	2.6	5.1	1.1	7.3	0.04
EQS	20	-	5	-	-	-

EQS: Environmental Quality Standard.
RSD: Relative Standard Deviation.

In order to examine the reusability of the adsorbent, the used material was agitated with 10 mL of 0.05 mol/L HNO_3 for 30 min, washed three times with milliQ water to remove the excess of trace metals and acidity and finally dried at 60 °C for 24h. Then, nickel and silver adsorptions were repeated in the same conditions as before. The regeneration cycle was repeated five times. For all experiments, trace metal concentrations were measured using ICP-OES (Perkin Elmer - Optima 7300 DV).

2.5.Isotherms and adsorption models

Equilibrium isotherms for nickel and silver were obtained by performing batch adsorption studies. The amount of the metal ion adsorbed per unit mass of the adsorbent at equilibrium, q_e (mg/g), and the adsorption rate (%) were calculated from the expressions:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \qquad [II\text{-}1]$$

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad [II\text{-}2]$$

where C_0 (mg/L) is the metal ion initial concentration in the solution, C_e (mg/L) is the metal ion concentration at equilibrium in the dissolved phase, m is the mass of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

The adsorption data were analyzed using Langmuir [21] and Freundlich [22] models. Langmuir model is based on a homogeneous surface with a finite number of identical sites, assuming no interaction between adjacent sites. It is expressed as:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad [II\text{-}3]$$

where q_m (mg/g) refers to the maximum adsorption capacity and K_L (L/mg) is the Langmuir constant.

The Freundlich model supposes that adsorption occurs onto a heterogeneous surface. This model is expressed by the following equation:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [II\text{-}4]$$

Freundlich linearization follows:

$$Lnq_e = LnK_F + \frac{1}{n} LnC_e \quad [II\text{-}5]$$

where K_F and n are Freundlich constants related to the adsorption capacity and the strength of adsorption respectively.

Another parameter was considered: the rate of equilibrium adsorption reduction (Δ)[23]. It is the ratio of the difference between non-competitive equilibrium adsorption and competitive equilibrium adsorption to non-competitive adsorption observed at equilibrium:

$$(\Delta)\% = \frac{(q_i m - q_i mix)}{q_i m} \times 100 \quad [II\text{-}6]$$

where $q_i m$ (mg/g) and $q_i mix$ (mg/g) are the maximum adsorption capacity of i species in the single component system and binary component system, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Physico-chemical chemical characterization of raw and modified diatomites

All raw samples presented a low organic content (<1.2 %) (Table II-2). After heating treatment above 550 °C, total carbon became negligible in accordance with the total calcination of the organic matter. The pH values of aqueous solutions of the diatomite samples (raw-Da, Da550, Da750, Da950) were measured to be 9.6, 10.9, 11.1 and 10.5, respectively. This indicates that diatomite thermal treatment gives a more basic character to its aqueous solutions,

probably due to the fact that diatomite acidic sites are weak, and their strength further decrease when the thermal treatment is applied, leading to less proton being released.

Table II-2 : Physico-chemical properties of diatomite samples (N: number of analyzed samples, nd: not detected).

N=3	raw-Da	Da550	Da750	Da950
Total carbon (%)	1.15±0.02	0.8±0.03	≤0.01	nd
pH	9.6±0.15	10.9±0.1	11.1±0.03	10.5±0.1
S_{BET} (m^2/g)	11.13±0.14	10.32±0.25	7.9±0.3	5.53±0.3
Porous volume (cm^3/g)	0.02	0.02	0.016	0.008

XRD patterns of the raw and calcined diatomite are shown in Figure II-1. Table II-3 summarizes the Bragg angles (2θ) of the studied diatomites phases. The main peaks in the raw diatomite sample correspond to quartz (characterized by Bragg angles 2θ =20.9°, 26.7°, 36.4°, 50.2° and 59.9°) and calcite (2θ =29.5°). The XRD patterns of the raw sample were different from the calcined ones, where the amounts of magnetite (Fe_3O_4) and feldspar $Na(AlSi_3O_8)$ increased with the calcination temperature, as seen by the angles of incidence (2θ =27.8° and 30.04°). Thermal treatment at the highest temperatures seemed to lead to a complete structural modification. This behavior is in agreement with earlier reports on thermal treatment [24,25].

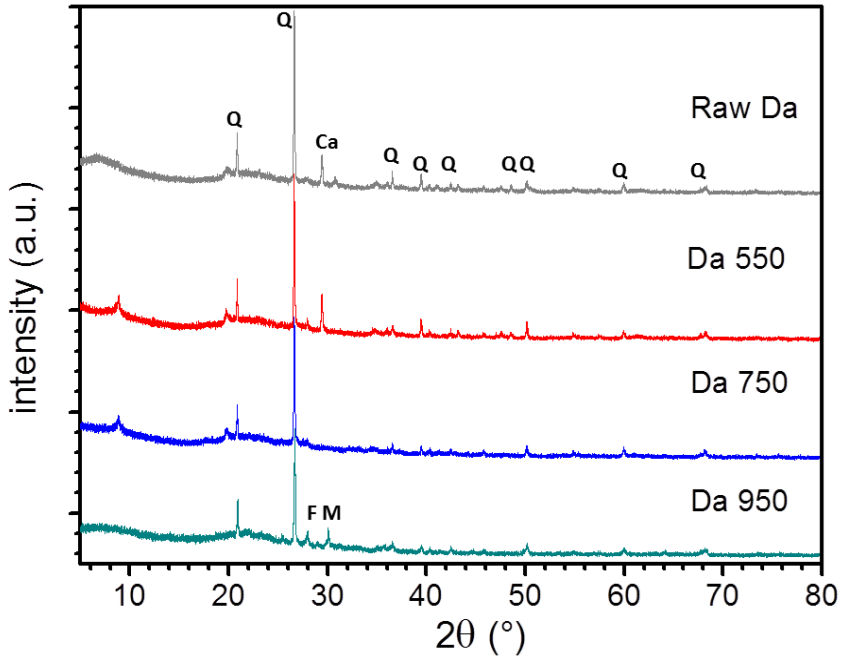


Figure II-1 : Powder XRD profiles of raw-Da, Da550, Da750 and Da950. (Q: quartz, Ca: calcite, F: feldspar, M: magnetite).

Table II-3 : Bragg angles of the studied diatomites' phases.

System	quartz	calcite	feldspar	magnetite
raw-Da	2θ = 20.9, 26.7, 36.4, 39.4,50.2 and 59.9	2θ = 29.5	_	_
Da550	2θ = 20.9, 26.7, 36.4, 39.4,50.2 and 59.9	2θ = 29.5	_	_
Da750	2θ = 20.9, 26.7, 36.4, 39.4,50.2 and 59.9	2θ = 29.5	_	_
Da950	2θ = 20.9, 26.7, 36.4, 39.4,50.2 and 59.9	_	2θ = 27.8	2θ = 30.04

The FTIR spectra of the raw and calcined diatomites are presented in Figure II-2. The raw diatomite presented distinctive bands at 3625, 1633, 1433, 1043, 795 and 448 cm^{-1}. The band at 3625 cm^{-1} was due to the free silanol group (SiO-H) [26,27], the band at 1633 cm^{-1} to the

flexural vibration H-O-H of water, while the band located around 1433 cm^{-1} could be attributed to the carbonate issued from the calcite fraction of the diatomite. The band at 1043 cm^{-1} corresponded to Si-O-Si stretching [25,26,28]. The band at 795 cm^{-1}, related to the free silica, was found in all diatomite materials (inter tetrahedral Si-O-Si bending). The absorption peak around 448 cm^{-1} corresponded to the Si-O-Si bending vibration [26]. After thermal treatment at different temperatures, the absorption peak corresponding to the OH groups at 3625 cm^{-1} as well as the peaks at 1633 cm^{-1} and 1433 cm^{-1}, related to the presence of adsorbed water and the carbonate, respectively, disappeared. On the contrary, the bands at 1043 cm^{-1} and 795 cm^{-1} were not affected by the thermal treatment. FTIR analyzes thus confirm the impact of thermal treatments on diatomite structures, as also shown by the XRD study. Such modifications will likely have an impact on their adsorption properties.

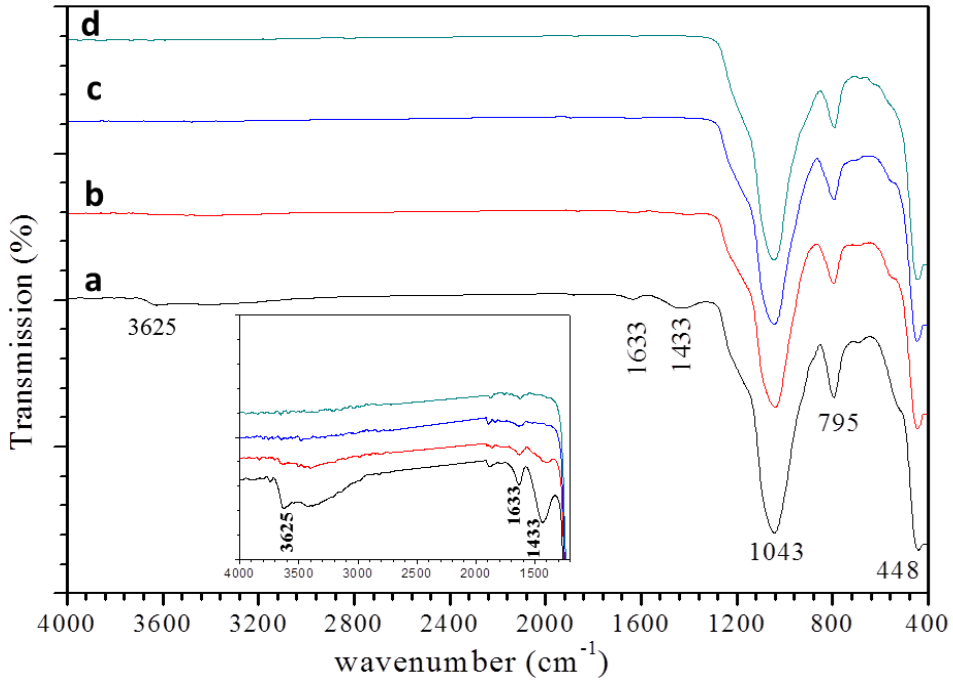


Figure II-2 : FTIR spectra of raw-Da (a), Da550 (b), Da750 (c) and Da950 (d).

The thermogravimetric curves of the raw and calcined diatomite samples are shown in Figure II-3. There was a total weight loss of 11.2 %, 6.4 %, 2.01 % and 1.87 % for raw diatomite, Da550, Da750 and Da950 respectively. For Da750 and Da950, the structure seemed altered by the thermal treatment, as no further variation could be seen. Such alteration was also visible with XRD and FTIR results, which also proved that these two materials were completely

different from the raw diatomite. As a result, these samples materials will probably present low adsorption capacities. For raw diatomite and Da550, TGA curves showed a weight loss at temperatures below 200°C, due to the removal of the adsorbed water [28,29]. This loss is more pronounced for raw-Da as this material contains more water (as demonstrated by FTIR). Above 200 °C, the observed important weight loss for raw-Da must be due to the dissociation of the coordinated water and the condensation reactions occurring between the Si-OH groups of the silanol [29]. The observed mass losses above 600 °C were in agreement with the total carbon content as, at 950 °C, there is the complete removal of organic matter.

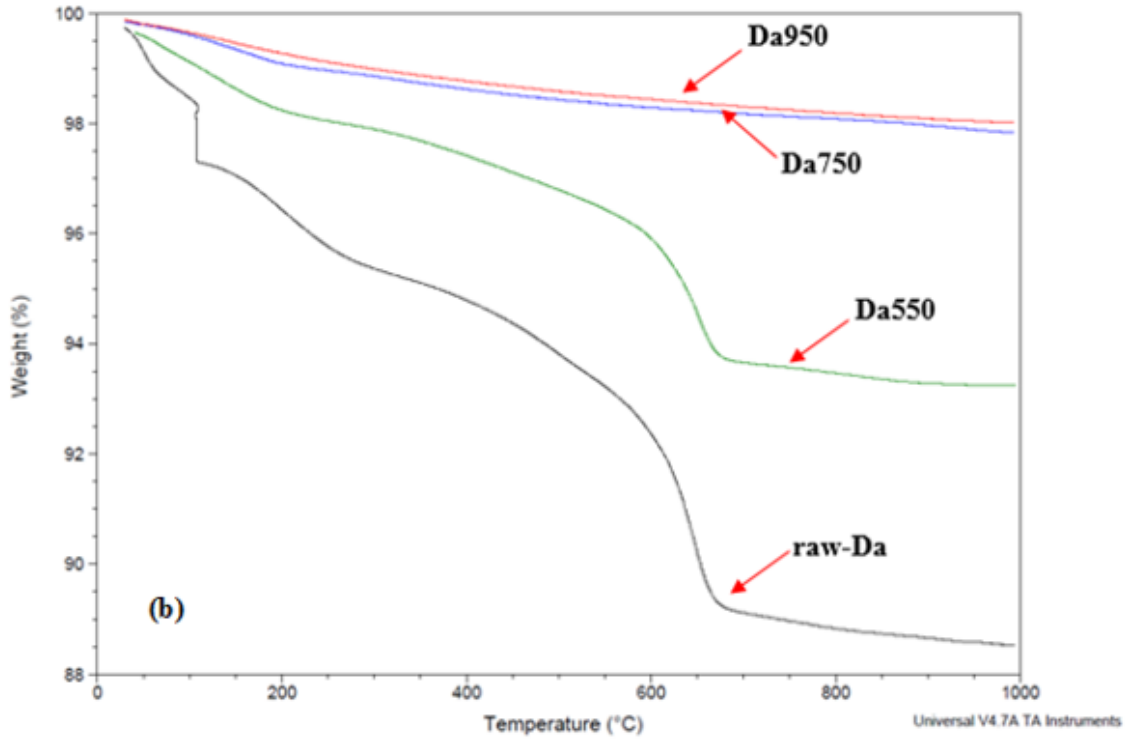


Figure II-3 : TGA profile of raw-Da, Da550, Da750 and Da950.

3.2. Morphological characterization of the raw and modified diatomites

SEM images of the raw and calcined diatomite are shown in Figure II-4. The heterogeneous structure of diatomite can clearly be seen along with the different shapes of diatoms frustules. Such frustules are divided into two main categories: centric diatoms with radial symmetry and pennate diatoms with axial symmetry [30]. The morphology of raw-Da fluctuates as a function of the calcination temperature (Figs. 4b to 4d) with a significant decrease of the pore diameter: 1.5-3.1 µm for raw diatomite (Fig. 4e) but down to 335-850 nm for calcined samples (Fig. 4f).

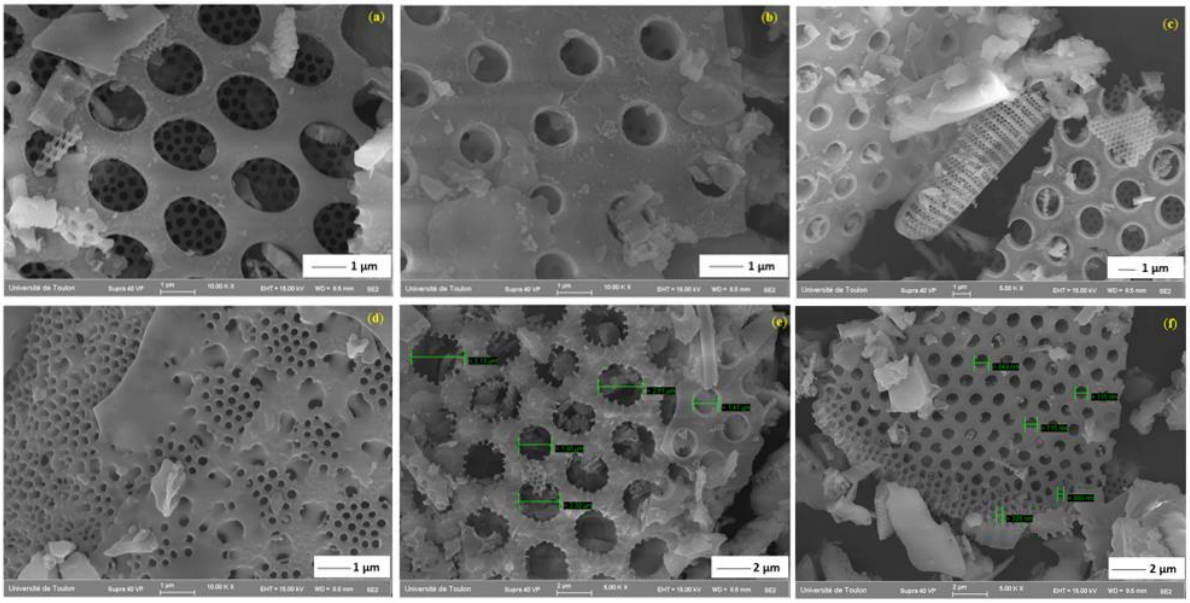


Figure II-4 : SEM images of raw-Da (a), Da550 (b), Da750 (c) and Da950 (d), pores in the diatom frustule of raw-Da (e) and pores in the calcined diatom Da950 (f).

The nitrogen adsorption/desorption experiments are presented in Fig.II-5. From the shape of the obtained isotherms, it was concluded that the studied diatomites were macroporous according to the International Union Of Pure And Applied Chemistry – IUPAC nomenclature [31,32].These results were in accordance with the SEM observations. From these experiments, the specific surface area (BET) and the total pore volume of raw-Da were evaluated to 11.1 m^2/g and 0.02 cm^3/g, respectively (Table II-2). When considering Da550, Da750 and Da950, a continuous decrease was observed in the BET surface area and pore volume when the temperature increases, in accordance with previous observations and the demonstration of structural damage. This can be explained by a welding together of the diatomite particles upon temperature increase, finally leading to a sintering of the material. This modification is especially noticeable for the higher thermal treatment. This process leads to the observed decrease in the pore volume and size as well as the specific surface area.

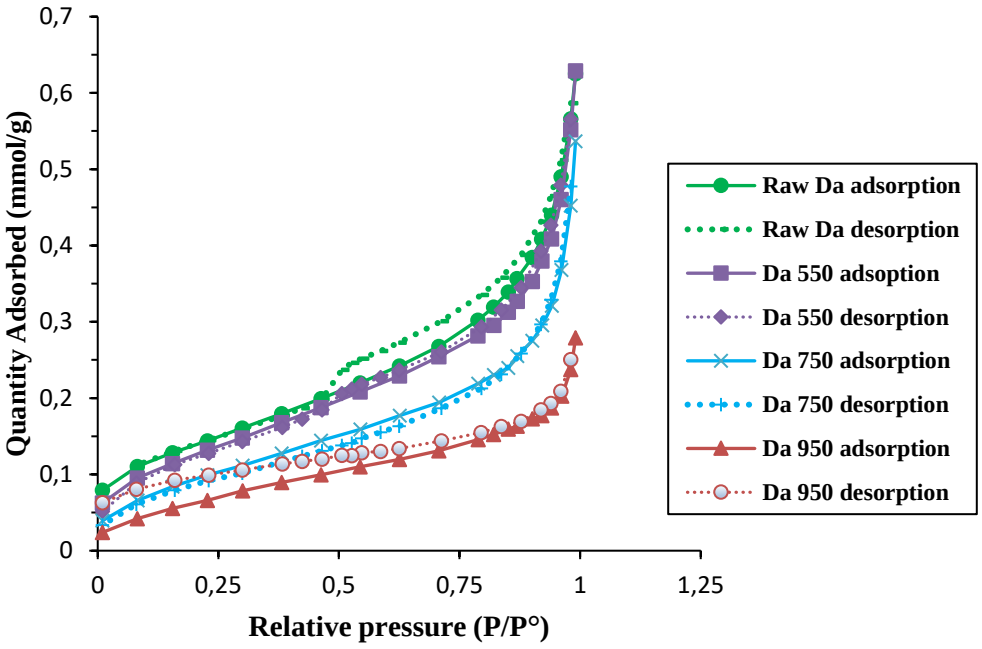


Figure II-5 : Nitrogen adsorption and desorption isotherms at 77K of diatomite samples

3.3. Nickel and silver retention in single-component systems

A preliminary study was achieved to define the optimum liquid /solid ratio to be used for the metal adsorption experiments, using Da550 as the adsorbent. The results showed a significant decrease in the amount of both adsorbed nickel and silver with the amount of Da550 (Fig. II-6). This may be due to particle aggregation at higher adsorbent mass [33,34] resulting in an overall decrease of the surface area. For the following experiments, an amount of 0.4 g of solid phase was systematically used (liquid/solid ratio of 1/10).

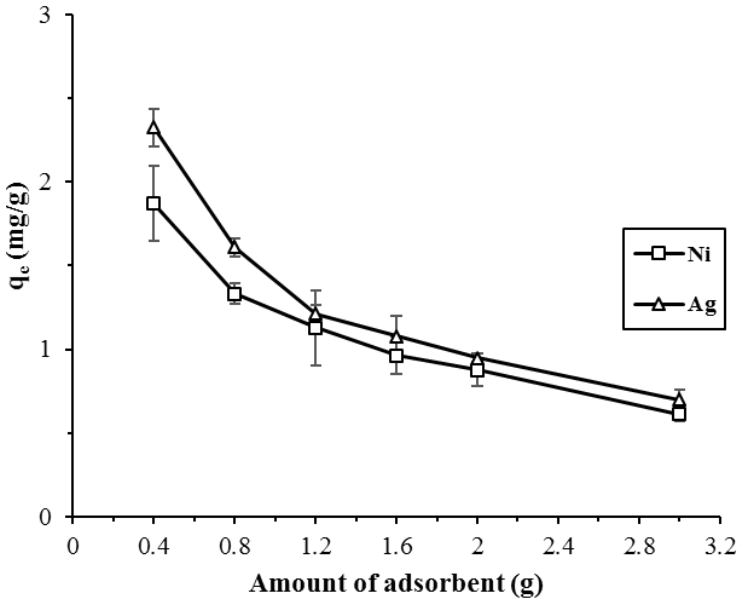


Figure II-6 : Effect of Da550 amount on the adsorption of nickel and silver (initial concentration of 65 mg/L; V = 40mL).

The equilibrium isotherms demonstrated the effect of diatomite thermal treatment on nickel adsorption (Fig. II-7): the retention capacity increased from raw-Da to Da550 (1.9 to 2.9 mg/g), then constantly decreased down to 1.3 mg/g. Such decrease was due to the very low specific surface area and the thermal inherent sintering process. The structural alteration of Da750 and Da950 therefore led to lower adsorption capacity, in general agreement with the characterization results.

Langmuir (Eq (3)) and Freundlich models (Eq (5)) were both used to fit the adsorption isotherms. The corresponding Freundlich and Langmuir parameters along with correlation coefficients are given in Table II-4. The correlation coefficients showed that Freundlich model better fitted the results for all the diatomite samples. The values of n (all higher than 1) reflect the favorable adsorption of nickel and silver ions onto the adsorbent surface [35]. This indicates that the diatomite surface is heterogeneous, which suggests that nickel and silver ions adsorption rather follows multilayer adsorption. The n values indicate the degree of nonlinearity between solution concentration and adsorption as follows: if n = 1, the adsorption is linear; if n < 1, the adsorption is a chemical process; if n > 1, then adsorption is a physical process [36]. The n values were found higher than 1, suggesting that the adsorption of nickel and silver ions on diatomite samples occurs physical adsorption (e.g. Van der Waals forces). Such modeling

fitting is in agreement with the heterogenous structure demonstrated through the materials' characterization and also with another study on a Chinese diatomite used for lead adsorption [37]. The maximum retention capacities obtained from modelling were 2.8, 4.8, 3.9 and 1.5 mg/g for raw-Da, Da550, Da750 and Da950, respectively.

The highest binding capacity obtained for Da550 is unexpected as two parameters are expected to lead to a diminution of adsorption capacities upon heating treatment. First, the specific surface slightly decreased (Table II-2). Then, it is assumed that nickel and silver ions adsorption onto raw diatomite occurs through the silanol functional groups whose presence has been demonstrated by FTIR. With heating treatment, the silanol sites density declined (Fig. II-2) which should lead to a decrease of adsorption capacities. Yet, Da550 presents the highest retention abilities. This could be explained by the higher affinity of Ni towards Al sites rather than Si ones as previously demonstrated elsewhere [38,39]. As a matter of fact, the Si/Al ratio is sharply decreasing between raw-Da and Da550 (Table II-8), enhancing Ni retention by Al groups. The Si/Al ratio is the lowest for Da550, which could contribute to its maximal adsorption properties.

As Da550 is the material with the highest retention capacity, it was chosen for all further experiments presented below.

The equilibrium isotherm obtained for silver adsorption by Da550 is presented in Figure II-7e.Silver retention was higher to that of nickel (4.4 mg/g).This adsorption isotherm was modeled both by Langmuir and Freundlich models (Figure II-8). The equilibrium data (Fig. II-7e and Table II-5) correlated well with the Freundlich isotherm model with a maximal retention capacity qm estimated at 5.3 mg/g.

Table II-4 : Freundlich and Langmuir constants for nickel retention on raw-Da, Da550, Da750 and Da950.

System	**Langmuir model**			**Freundlich model**		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	1/n	K_F (L/mg)	R^2
raw-Da	2.8	0.015	0.894	0.637	0.09	0.986
Da550	4.8	0.011	0.792	0.698	0.11	0.987

Da750	3.9	0.011	0.806	0.735	0.072	0.979
Da950	1.5	0.026	0.785	0.531	0.098	0.841

Table II-5 : Freundlich and Langmuir constants for nickel and silver retention on Da550.

Adsorbent	**Metals Ions**	**System**	**Langmuir model**			**Freundlich model**		
			q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	1/n	K_F (L/mg)	R^2
Da550	Ag	MilliQ-Water	5.3	0.03	0.84	0.534	0.37	0.97
	Ni	Tap Water	3.2	0.03	0.911	0.471	0.28	0.964
	Ag		6.8	0.027	0.953	0.66	0.29	0.977

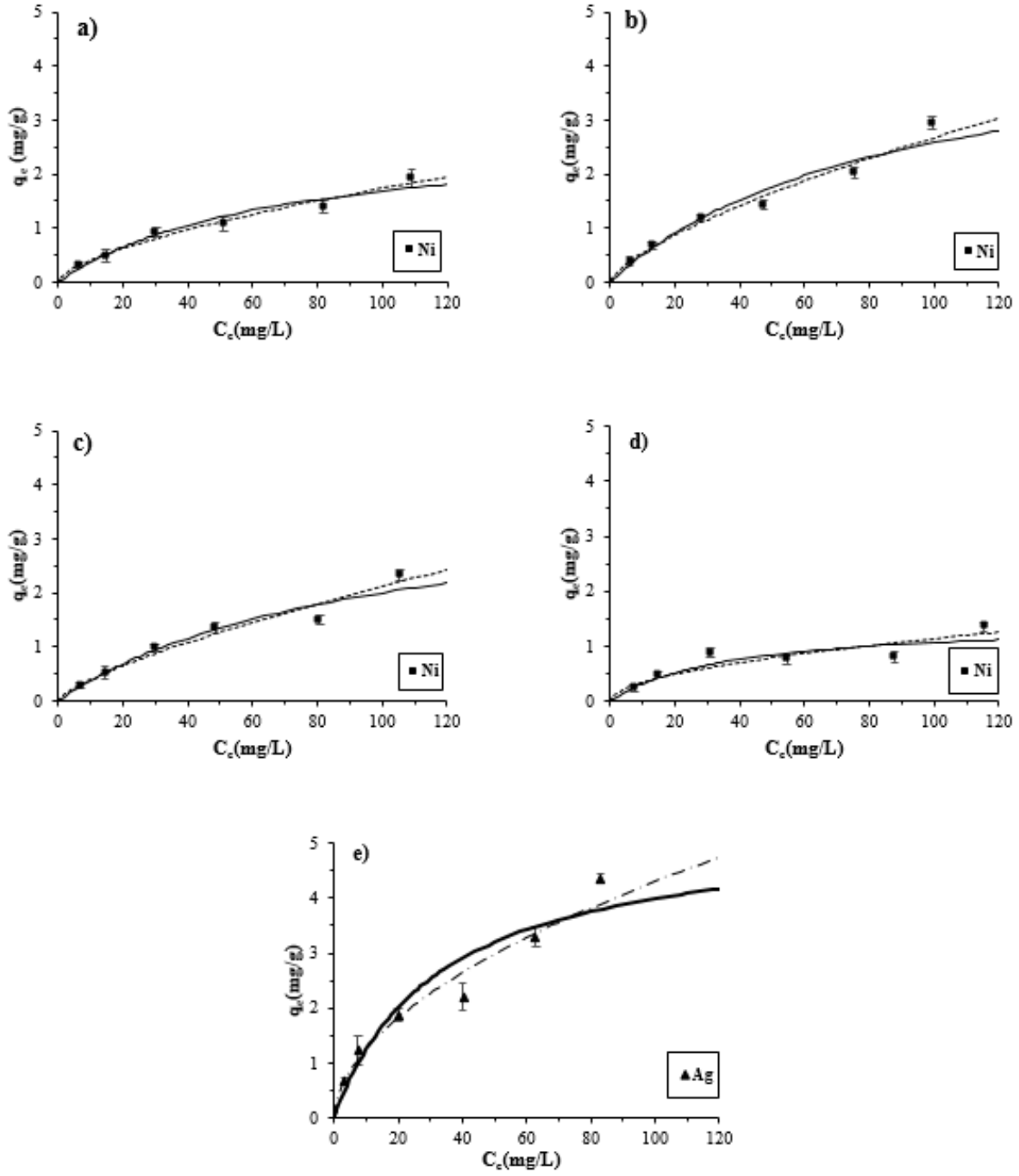


Figure II-7 : Equilibrium isotherms for nickel adsorption onto raw-Da (a), Da550 (b), Da750 (c) and Da950 (d) and silver adsorption on Da550 (e). The dash and solid lines represent the Freundlich and Langmuir modelling fitting, respectively.

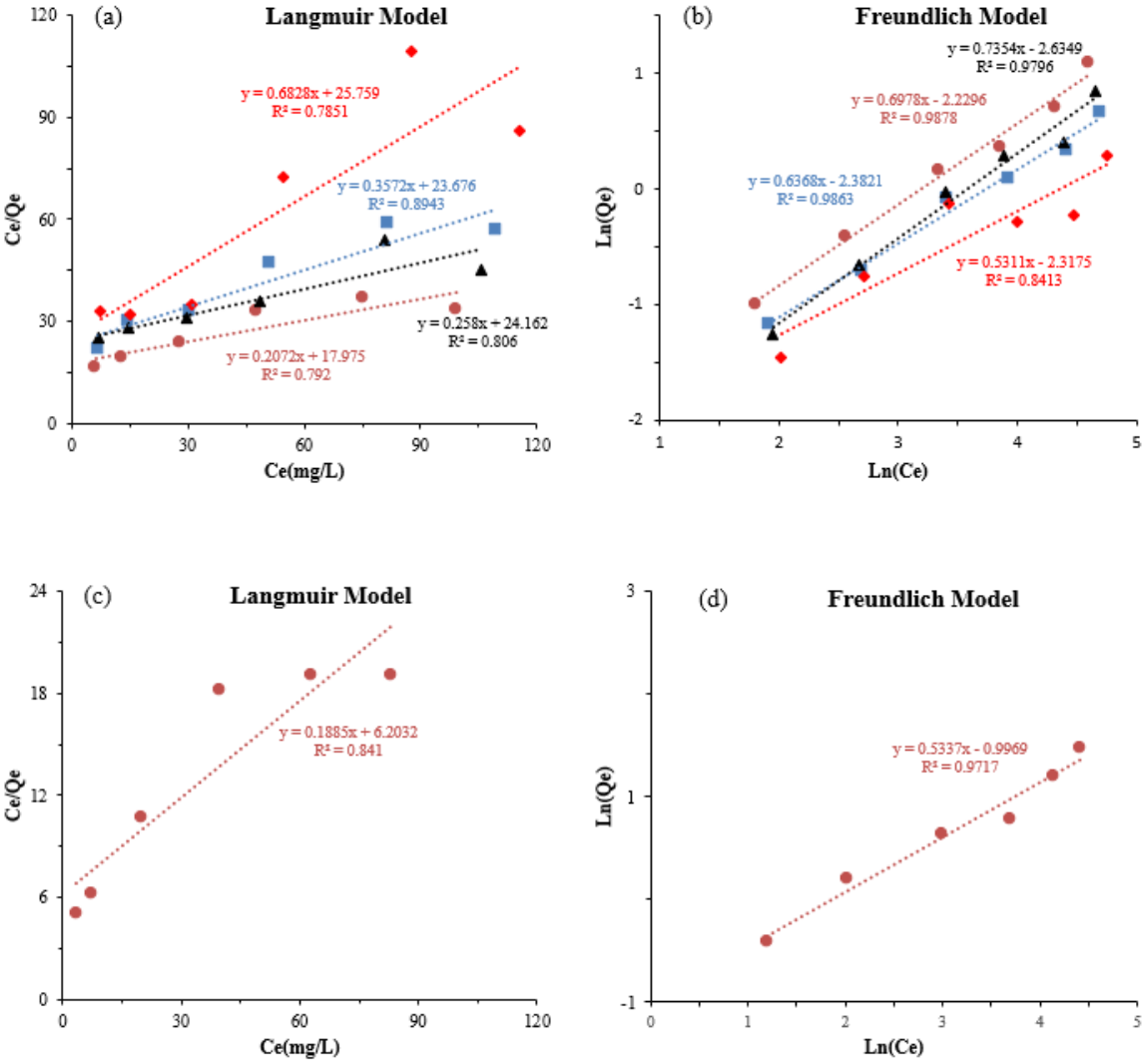


Figure II-8 : Equilibrium isotherms for nickel adsorption onto raw-Da (□), Da550 (●), Da750 (Δ) and Da950 (♦) and fitted by Langmuir(a) and Freundlich (b). Silver adsorption on Da550 (●) and fitted by Langmuir (c) and Freundlich (d).

Diatomite studies are scarce and only one focused on nickel retention [40]. Therefore, the results obtained in this work were compared to the retention capacities of some usual natural adsorbents from the literature (Table II-6), chosen for their composition close to that of the studied diatomite. At first, the comparison with the unique other diatomite, Egyptian [40], tested for its efficiency towards nickel turned in favor of the diatomite studied in the current work. Yet, it has to be underlined that the experimental conditions were slightly different (nickel concentrations ranging from 0.5 to 10 mg/L at pH 4 in the cited work, compared to 7 in the

present work). Looking at the adsorption capacities of the other considered natural materials, Da550 presented a relatively good retention capacity.

Table II-6 : Comparison of nickel and silver adsorption capacity of natural adsorbents with composition close to that of the studied diatomite.

Metal	Adsorbents	q_m (mg/g)	Reference
Ni	Diatomite (Egypt)	0.23	[40]
	Bentonite	2.87	[33]
	ZrO-kaolinite	8.8	[41]
	Clinoptilolite	1.7	[42]
	K10 montmorillonite clay	2.1	[43]
	Sepiolite	2.23	[44]
	Raw Da	**1.93**	**Present study**
	Da550	**2.95**	**Present study**
	Da750	**2.3**	**Present study**
	Da950	**1.3**	**Present study**
Ag	Low-rank Turkish Coals	1.87	[45]
	Expanded perlite	8.46	[46]
	Da550	**4.37**	**Present study**

The presence of dissolved organic matter is demonstrated to govern nickel distribution in the environment [47]. The considered dissolved organic matter (humic acid) has a macromolecular structure, with only a small fraction of groups free to interact with metal ions [48]. The obtained results (Fig. II-9) indicate a significant increase of nickel retention on Da550 with increasing organic matter concentration. This can be partly explained by the complexation of nickel to humic substances (through carboxyl, phenolic and amine functional groups - [48]) followed by the adsorption ofthese complexes onto Da550, thus enhancing the apparent adsorption. This increased efficiency might also be explained by the fact that humic acid has a

strong affinity for mineral surfaces [49,50]; this affinity undoubtedly modifies the physico-chemical properties at the interface (e.g. charge, pH) that may favor higher retention [51].

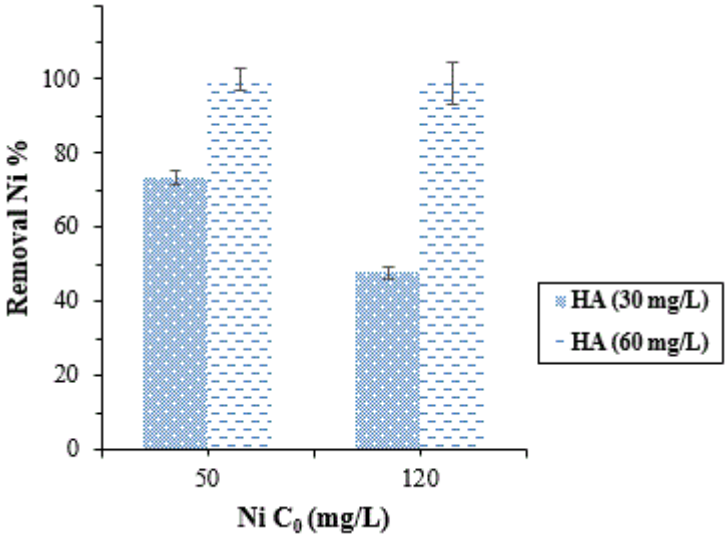


Figure II-9 : Effect of organic matter (HA) on nickel retention.

3.4. *Nickel and silver retention in binary-component systems*

The adsorption isotherms of nickel and silver retention by Da550, simultaneously (ratio of 1:1 Ni:Ag) or separately, are shown in Figures II-10 and 11. It is apparent that adsorption is higher in the single component systems suggesting competitive effects between nickel and silver ions for adsorption.

The Freundlich and Langmuir parameters are presented in Table II-7. The high values of correlation coefficients showed that Freundlich model better fitted the results, in agreement with the results obtained with the single-component systems. The maximum retention capacity in binary-component systems obtained from modelling were 3.8 and 4.2 mg/g for nickel and silver, respectively.

The competitive effects of binary-components can be described by using the ratio of the maximum adsorption capacity for the metal in binary-component system (q_{imix}) to the maximum adsorption capacity for the same metal in the single-component (q_{im}) [23,52]. If $q_{imix} / q_{im} > 1$, the adsorption is promoted in the presence of the other metal ions; if $q_{imix} / q_{im} = 1$, there is no effect or interaction between metal ion i and other metals ions; if $q_{imix} / q_{im} < 1$, the adsorption is suppressed by the presence of other metal ions. The values of q_{imix}/q_{im} and the rate of

equilibrium adsorption reduction (Δ) are shown in Table II-7. All values of q_{imix}/q_{im} were less than 1 which confirms the mutual competitive effect of nickel and silver. It should be highlighted that such competition seems usual, whatever the considered metal (Ni/Cu for example, Zhi-rong and Shao-qi, 2009). The rate of equilibrium adsorption reduction (Δ) (eq(6)) of nickel demonstrated a 21.5 % decrease in the binary-component system (Ni-Ag), and for silver, a 21.5 % decrease in the (Ag-Ni) system, which finally demonstrated a common equivalent decrease.

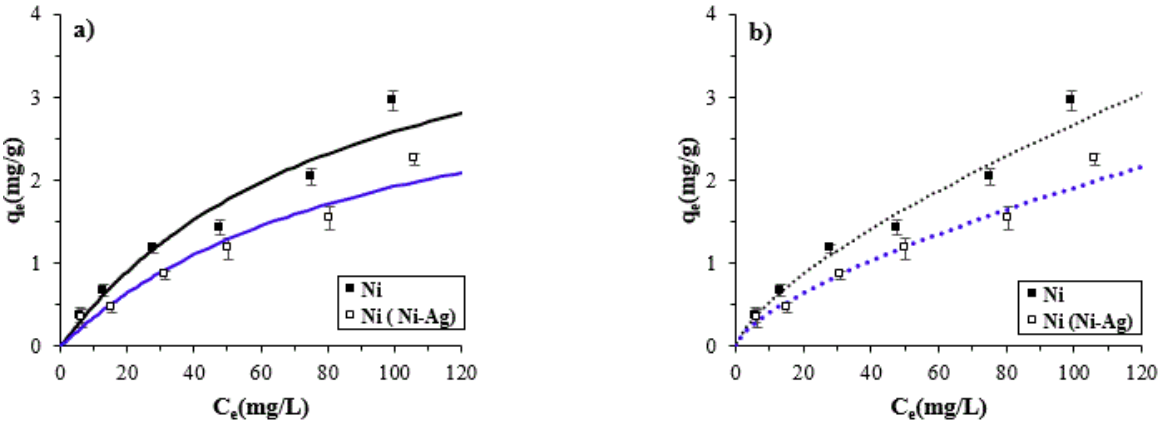


Figure II-10 : Single and binary nickel adsorption on Da550. The lines represent the fitting by (a) Freundlich and (b) Langmuir modelling.

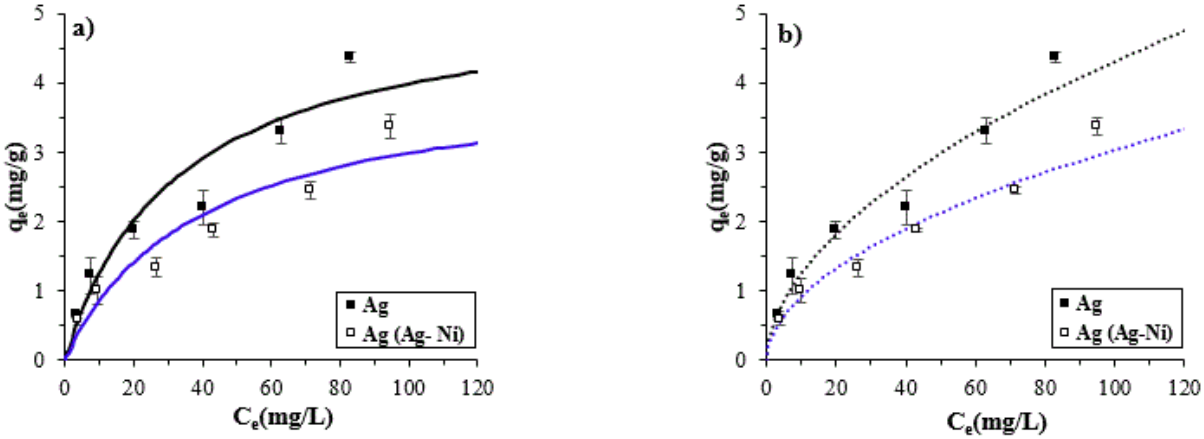


Figure II-11 : Single and binary silver adsorption on Da550. The lines represent the fitting by (a) Freundlich and (b) Langmuir modelling.

Table II-7 : Freundlich and Langmuir isotherms constants for single- and binary-component adsorption on Da550.

Adsorbent	Metals Ions	Systems	Freundlich model			Langmuir model			
		1/n	K_F	R^2	q_{imix}	K_L	R^2	q_{imix}/ q_{im}	Δ (%)
Da550	Ni	Ni-Ag	0.676	0.08	0.979	3.8	0.01	0.758	0.784	21.53
	Ag	Ag-Ni	0.512	0.28	0.975	4.2	0.025	0.845	0.785	21.51

3.5. Nickel and silver retention in natural effluents

The brassware effluents (A) are characterized by their really high metal contents. The effluents from Fez (F1) and Sebou rivers (S1) during working days are also polluted in nickel and silver, though to a lesser extent than the brassware effluents. Fez (F2) and Sebou rivers (S2) during non-working day were the least polluted in nickel and silver (Table II-1).

The obtained values were compared to environmental quality standards (EQS) concentrations. Nickel and silver concentrations in the studied effluents from Fez and Sebou rivers during working day (F1 and S1) were above the environmental quality standard (EQS) concentrations of nickel (20µg/L) [53] and silver (5µg/L) [54]. Nickel and silver concentrations in Fez rivers during non-working day (F2) were also exceeding the environmental quality standard (EQS) concentrations, demonstrating the global low-environmental quality of the ecosystem. Sebou river during non-working day (S2) seemed the only effluent meeting the environmental quality standards of these metals.

In real effluents, the retention of nickel and silver by Da550 might be strongly affected by the presence of many competing agents. We found here that removal of both silver and nickel ions from all our studied effluents were always close to 100% (Figure II-12), irrespective of the original concentrations (Table II-1). Concerning brassware effluent, Da550 retention capacity was 0.8 mg/g for nickel and 4.1 mg/g for silver. In such complex mixture, a decrease nickel retention capacity was recorded compared to the retained nickel quantity in the single-component systems. Concerning silver, no variation was spotted between the two systems. This result may be due to the presence of ions (chloride for example) in effluents wastewater which could react with silver or lead to precipitation.

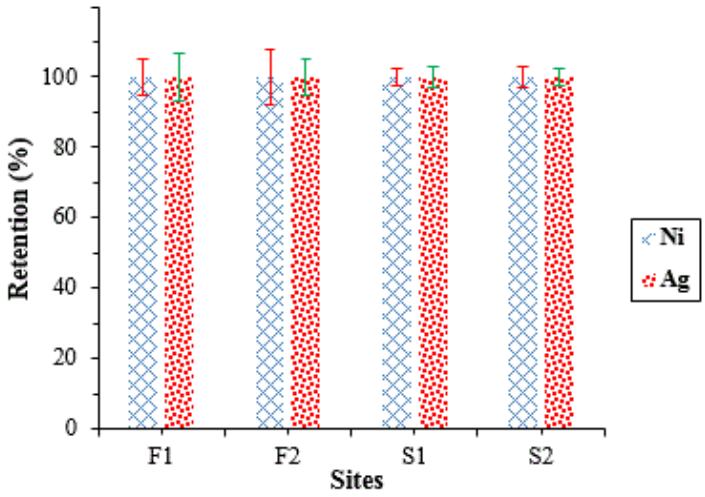


Figure II-12 : Adsorption of Ni and Ag onto Da550 in Fez and Sebou rivers, sampled during a period of brassware fabrication (F1 and S1) and during a non-working day (F2 and S2).

3.6. Regeneration study

The regeneration and reusability of Da550 adsorbent are very important parameters for a potential industrial application. The impact of regeneration cycles on adsorption capacity is presented in Figure II-13. The results showed that for nickel, the adsorbed amount decreased after the first regeneration (2 to 1.6 mg/g) but then remained stable.

For silver, the adsorption capacity decreased by 43%, from 2.9 mg/g to 1.7 mg/g, after five regeneration cycles. In that case, regeneration has a more significant impact on Da550 adsorption capacity. Yet, the remaining retention capacity was still in the upper range when compared to usual natural adsorbent of close composition (Table II-6).

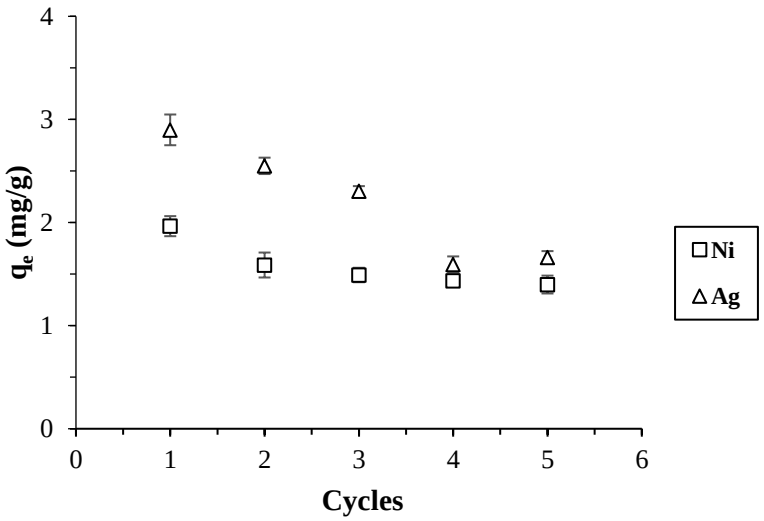


Figure II-13 : Impact of Da550 regeneration in nickel and silver retention.

4. Conclusions

This paper deals with the use of diatomite for nickel and silver removal from synthetic and real solutions. We found that diatomite calcined to 550 C under air atmosphere was optimum for retention purposes of these 2 metals. The modelling of the obtained results revealed the presence of heterogenous retention sites on the studied material, which indicates the physical adsorption in multilayer on a heterogenous surface. Adsorption parameters agrees favorably with other similar materials reported in the literature. The use of Da550 was then successfully tested in brassware effluent and river effluents, demonstrating the possible use of this worldwide material in wastewaters treatment. Finally, the regeneration of the studied material revealed its extended lifetime. Considering the low cost of Da550, this material should be considered as a viable alternative for the removal of toxic trace metals from waste waters and other natural systems, helping to meet environmental quality standards.

II-2. Etudes complémentaires

Les principaux résultats ont été décrits dans la publication précédente. Néanmoins, certains résultats intermédiaires ont été cités sans pour autant être présentés dans l'article. Ils vont être développés dans cette partie. En outre, l'échantillonnage et le conditionnement des échantillons sont également détaillés dans cette partie.

II-2.1. Echantillonnage des eaux réelles étudiées

II-2.1.1. Lieux des prélèvements

Afin de comprendre l'impact du rejet de nickel et d'argent par les dinanderies, quatre sites de prélèvement ont été retenus (Figure II-14) :

- Le site A situé dans la médina de Fès représente le prélèvement de rejets industriels. Un prélèvement a été effectué au niveau des bains de rinçage (argenture, nickelage et cuivrage) d'un atelier de dinanderie.
- Les sites F1 et F2 sont situés dans la rivière Fès en aval de la ville de Fès, collecteur des rejets de la ville de Fès, à 1 km avant sa confluence avec le Sebou. F1 représente les prélèvements effectués pendant un jour de travail, tandis que F2 représente les prélèvements effectués pendant un jour de repos.
- Les sites S1 et S2 sont situés dans la rivière Sebou en aval de la confluence Sebou-Fès afin d'étudier l'impact des rejets urbains de Fès sur la rivière Sebou. S1 représente les prélèvements effectués pendant un jour de travail, tandis que S2 représente les prélèvements effectués pendant un jour de repos.
- Le site $S_{réf}$ est situé dans la rivière Sebou, à 2 km en amont de la confluence avec la rivière Fès au niveau du pont Portugais. Il sera considéré comme un site de référence et permettra d'étudier la signature géochimique naturelle du Sebou.

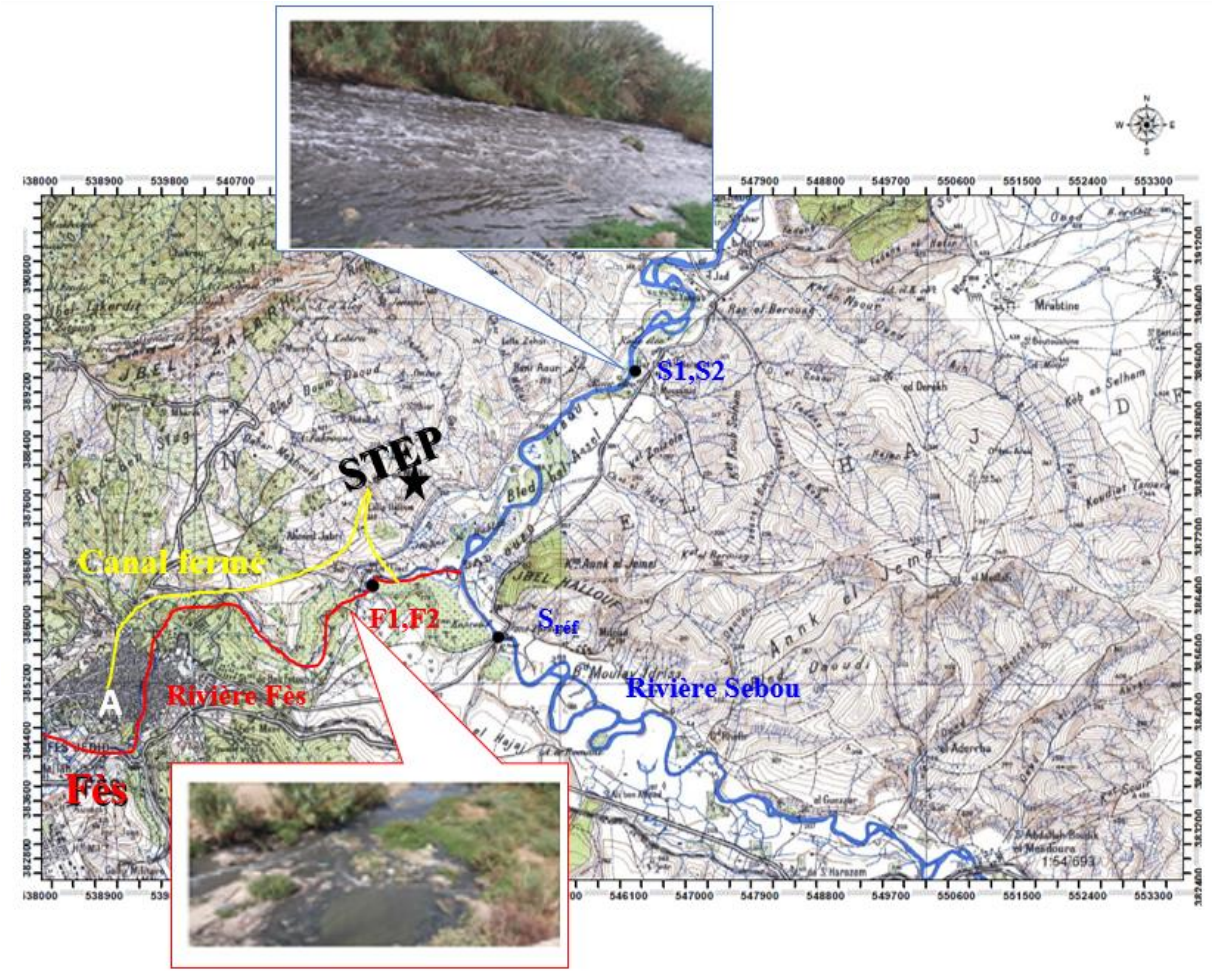


Figure II-14 : Localisation des sites de prélèvement : Atelier de dinanderie de la médina (A), rivière Sebou (Sref, S1 et S2) et la rivière Fès (F1 et F2).

II-2.1.1. Conditionnement des échantillons aqueux prélevés

Une précaution particulière a été apportée à la propreté des contenants utilisés pour le prélèvement et le stockage des échantillons afin de limiter les risques de contamination. Les échantillons ont été prélevés et conditionnés suivant des conditions appropriées aux éléments chimiques ciblées et aux techniques analytiques. Le traitement des échantillons a été effectué au laboratoire après les prélèvements. De manière générale tout le flaconnage (flacons en polyéthylène haute densité (HDPE), NALGENE), matériels et systèmes utilisés lors des différentes campagnes de prélèvements d'eaux et lors des analyses effectuées au laboratoire (tube, système de filtration, etc…) ont subi un protocole de nettoyage afin d'éliminer toutes traces éventuelles de métaux. Le cycle de nettoyage utilisé se compose de trois lavages à l'eau

milliQ (Millipore 18.2 MΩ), un lavage avec HNO_3 10% (Analytical Grade, Fisher) pendant 24h, suivi de trois rinçages à l'eau milliQ.

Sur le terrain, 1L d'échantillon d'eau a été prélevé manuellement, à partir de la berge de la rivière, dans des flacons préalablement rincés trois fois avec l'eau de rivière. Au niveau de l'atelier de dinanderie, un prélèvement a été effectué au niveau des bains de rinçage (argenture, nickelage et cuivrage). Les flacons sont rincés trois fois avec l'échantillon avant remplissage. Dans tous les cas, les échantillons ont été stockés au frais dans une glacière à 5°C jusqu'à leur traitement au laboratoire.

Pour l'analyse des éléments métalliques, dès retour au laboratoire, les échantillons ont été filtrés. Le set de filtration (Nalgène) ainsi que les filtres en nitrate de cellulose (diamètre de 47 mm, Sartorius, 0.45 µm) pré-pesés ont été nettoyés avec HNO_3 10% (Analytical Grade, Fisher), puis rincés trois fois à l'eau milliQ. Par la suite, les échantillons d'eau filtrés ont été stockés dans des flacons HDPE de 60 mL, préalablement conditionnés remplis d'eau milliQ acidifiée avec 60 µL d'HNO_3 supra pur (Merck), puis stockés à 4°C jusqu'à analyse. Ces échantillons ont été utilisés pour toutes les expériences menées dans ce travail.

II-2.2. Echantillonnage de la diatomite et traitement thermique

Le gisement de diatomite est situé dans la bordure orientale dans le secteur de Ras Tarf (Province de Driouch) à 70 km à l'ouest de Nador (Figure II-15) [55].

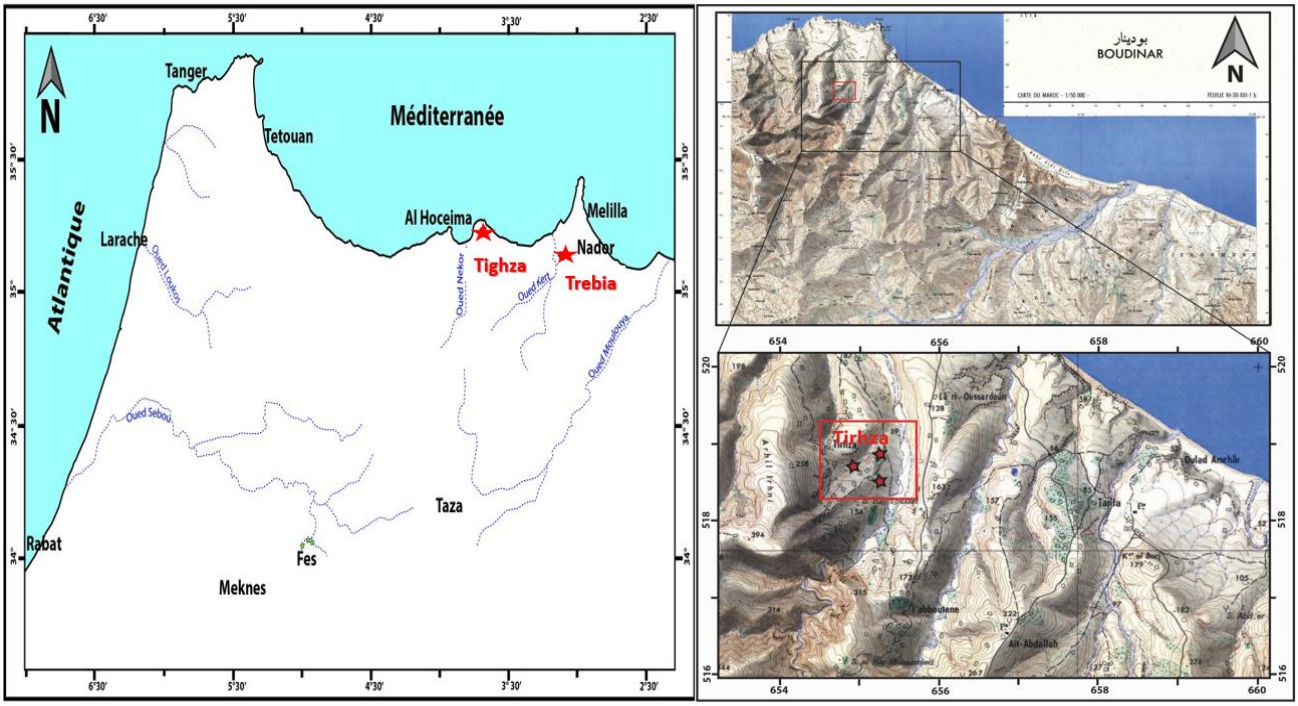


Figure II-15 : Localisation de la diatomite naturelle (Tighza).

Un prélèvement d'une dizaine de kilogrammes de diatomite naturelle dans un seau propre a été effectué à divers endroits. Ensuite au laboratoire, le matériau a été homogénéisé, concassé et broyé dans un mortier afin d'obtenir une poudre fine. L'échantillon a ensuite été séché à l'étuve à 110 °C pendant 24 h puis a été tamisé et la fraction inférieure à 100 µm a été recueillie. Cette fraction a ensuite été calcinée à différentes températures (550 °C, 750 °C et 950 °C) (Figure II-16) dans un four programmable en appliquant une vitesse de chauffage de 5 °C/min, de la température ambiante à la température de calcination choisie et avec une vitesse de refroidissement constante de 5 °C/min. Les matériaux ont été laissés dans le four pendant 6 h à la température de calcination.

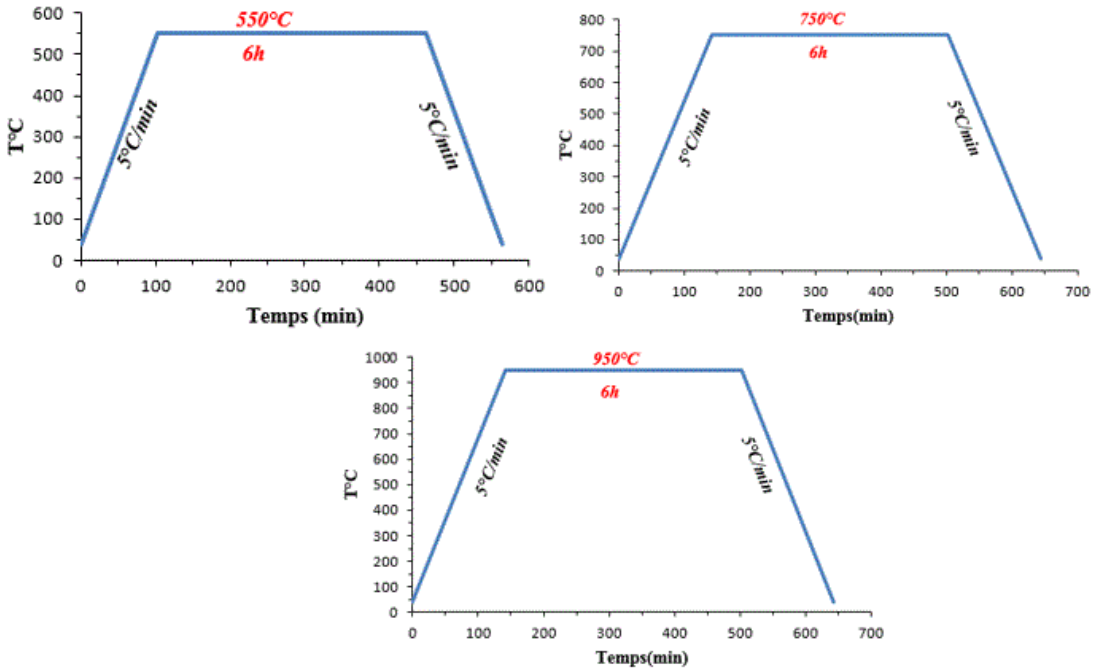


Figure II-16 : Traitement thermique de la diatomite naturelle à 550 °C, 750 °C et 950 °C.

Les matériaux obtenus seront par la suite nommés raw-Da pour la diatomite non traitée, puis Da550, Da750 et Da950 pour la diatomite traitée à 550 °C, 750 °C et 950 °C, respectivement.

II-2.3. Composition chimique de la diatomite brute et modifiée par traitement thermique

Une analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été effectuée pour les diatomites étudiées avant et après traitement thermique afin de déterminer leur composition chimique. Le Tableau II-8 montre les compositions chimiques des diatomites brute et calcinées. On peut observer que les matériaux étaient essentiellement constitués de silicium (76-83%) en raison de la forte présence de quartz dans les matériaux étudiés. D'autres éléments tels que Al, Ca, Fe, Mg et Na ont pu être mesurés à l'état de traces. Avant et après traitement thermique, il n'y a pas eu de variation significative dans les compositions chimiques des différents matériaux.

Tableau II-8 : Composition chimique des diatomites brute (raw-Da) et calcinées (Da550, Da750 et Da950).

	Wt(%)			
	raw-Da	Da550	Da750	Da950
Na	1.5	1.6	1.1	1.2
Mg	1.2	1.4	1.3	1.3
Al	5.8	7	4.7	4.7
Si	80.6	76.7	82.4	80.1
K	1.9	2.8	2.0	1.7
Ca	3.3	6.6	5.2	7.2
Fe	5.6	3.8	3.2	3.6

II-2.4. Adsorption du nickel et de l'argent dans l'eau du robinet

L'objectif de cette étude était de comparer la rétention du nickel et de l'argent dans l'eau du robinet et l'eau milliQ par la Da550. La Figure II-17 montre que la rétention du nickel par Da550 dans l'eau du robinet est restée assez comparable à celle des expériences faites dans l'eau milliQ. Ainsi, la présence de certains ions majeurs (calcium, sodium, magnésium…) dans l'eau du robinet ne semble pas avoir d'impact sur l'adsorption du nickel par la diatomite Da550. En revanche, la rétention de l'argent a légèrement augmenté par rapport à celle des expériences dans l'eau milliQ. Ce résultat pourrait provenir de la présence d'ions chlorures dans l'eau du robinet (37 mg/L) conduisant à la précipitation d'AgCl, ce qui pourrait augmenter artificiellement l'élimination de l'argent. Les quantités de nickel et d'argent adsorbées dans la gamme de concentration étudiée sont respectivement de 2,5 et 4,5 mg/g. Dans ces conditions, la Da550 présente une capacité de rétention supérieure à celle des adsorbants naturels ayant une composition très proche (Tableau II-6), ce qui rend ce matériau intéressant pour l'adsorption de métaux, même dans des environnements complexes.

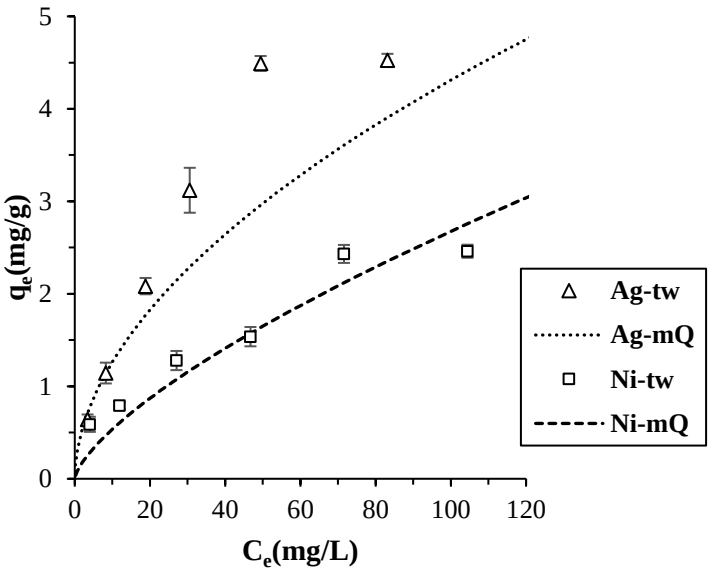


Figure II-17 : Isothermes d'adsorption du nickel et de l'argent par Da550 dans l'eau du robinet (tw). La représentation du modèle Freundlich (lignes pointillées) des résultats obtenus dans l'eau milliQ (Figure II-7) est présentée pour une comparaison plus facile.

II-3. Bilan du chapitre

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de mettre en évidence l'impact positif du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques de la diatomite ainsi que sur les propriétés d'adsorption du nickel et de l'argent qui en découlent. En comparant les capacités d'adsorption obtenues à celle d'autres matériaux naturels (Tableau II-7), on peut conclure que la Da550 présente une bonne capacité de rétention.

Cette étude a aussi permis de valider l'utilisation des matériaux étudiés pour le traitement de rejets industriels (effluents de dinanderie) et naturels (rivières Fès et Sebou) présentant une contamination par le nickel et l'argent (Tableau II-1). Les concentrations mesurées dépassent les valeurs des Normes de Qualité Environnementale (NQE), qui recommandent que les concentrations du nickel et de l'argent dans les eaux destinées à la consommation humaine ne dépassent pas 20 µg/L et 5 µg/L, respectivement [53,54]. Les concentrations en nickel et argent résiduelles après adsorption par la Da550 deviennent négligeables dans les rivières Fès et Sebou, ce qui répond parfaitement aux normes NQE. Par conséquent, la méthode de modification de la diatomite utilisée dans ce travail a permis d'élaborer un matériau efficace pour l'extraction du nickel et de l'argent, même dans des milieux complexes. Étant donné son abondance, son faible coût et son efficacité, la diatomite est susceptible d'être un candidat très prometteur pour le traitement des effluents contaminés avant leur traitement par des stations d'épuration. Le chapitre III proposera un autre matériau naturel (la bentonite) et ce chapitre suit le même cheminement scientifique que le chapitre II.

Références

[1] El Ouardi, Y., Branger, C., Toufik, H., Laatikainen, K., Ouammou, A., Lenoble, V., An insight of enhanced natural material (calcined diatomite) efficiency in nickel and silver retention: application to natural effluents. *Environ. Technol. Innov.* 2020, 18, 100768.

[2] Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review. *J. Environ. Manage.* 2011, 92, 407–418.

[3] Nriagu, J., of worldwide Quantitative assessment contamination of air , water and soils by trace metals. *Nature* 1988, 333, 134–139.

[4] Cempel, M., Nikel, G., Nickel : A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish J. Environ. Stud.* 2006, 15, 375–382.

[5] Dey, S., Podder, S., Roychowdhury, A., Das, D., Kr, C., Facile synthesis of hierarchical nickel (III) oxide nanostructure : A synergistic remediating action towards water contaminants. *J. Environ. Manage.* 2018, 211, 356–366.

[6] Gunasekaran, T., Nigusse, T., Dhanaraju, M. D., Silver Nanoparticles as Real Topical Bullets for Wound Healing. *JCCW* 2012, 3, 82–96.

[7] Marimuthu, S., Antonisamy, A. J., Malayandi, S., Rajendran, K., Tsai, P. C., Pugazhendhi, A., Ponnusamy, V. K., Silver nanoparticles in dye effluent treatment: A review on synthesis, treatment methods, mechanisms, photocatalytic degradation, toxic effects and mitigation of toxicity. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2020, 205, 111823.

[8] Nam, S. H., An, Y. J., Size- and shape-dependent toxicity of silver nanomaterials in green alga Chlorococcum infusionum. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019, 168, 388–393.

[9] Susan E, B., Review paper a review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 1999, 33, 2469–2472.

[10] Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Le Poupon, C., Angeletti, B., Ouammou, A., Mounier, S., Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco). *Sci. Total Environ.* 2015, 502, 296–308.

[11] Uddin, M. K., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals , with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 2017, 308, 438–462.

[12] Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., Wang, C., Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2018, 1–26.

[13] Wu, F. C., Tseng, R. L., Huang, S. C., Juang, R. S., Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chem. Eng. J.* 2009, 151, 1–9.

[14] Belkhiri, S., Guerza, M., Chouikh, S., Boucheffa, Y., Mekhalif, Z., Delhalle, J., Colella, C., Textural and structural effects of heat treatment and γ-irradiation on Cs-exchanged NaX zeolite, bentonite and their mixtures. *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 161, 115–122.

[15] Liu, H., Zhao, Y., Zhou, Y., Chang, L., Zhang, J., Removal of gaseous elemental mercury by modified diatomite. *Sci. Total Environ.* 2019, 652, 651–659.

[16] Bahramian, B., Ardejani, F. D., Mirkhani, V., Badii, K., Diatomite-supported manganese Schiff base: An efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons. *Appl. Catal. A Gen.* 2010, 345, 97–103.

[17] Liang, H., Zhou, S., Chen, Y., Zhou, F., Yan, C., Diatomite coated with Fe2O3 as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2015, 49, 105–112.

[18] Doumbia, M., Gondo, B., Kwadjo, E., Kouadio, D., Martel, V., Dagnogo, M., Effectiveness of diatomaceous earth for control of Sitophilus zeamais (Coleoptera : Curculionidae), Tribolium castaneum and Palorus subdepressus (Coleoptera : Tenebrionidae). *Stored Prod. Res.* 2014, 57, 1–5.

[19] Chang, J., Zhang, J., Tan, B., Wang, Q., Liu, N., Xue, Q., New insight into the removal of Cd(II) from aqueous solution by diatomite. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, DOI: 10.1007/s11356-020-07620-y.

[20] Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Bancon-Montigny, C., Ouammou, A., Mounier, S., Impact of rapid urbanisation and industrialisation on river sediment metal contamination. *Environ. Monit. Assess.* 2014, 186, 2851–2865.

[21] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 345, 1361–1403.

[22] Freundlich, H., Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 1906, 57, 385–470.

[23] Zhi-rong, L., Shao-qi, Z., Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Saf. Environ. Prot.* 2009, 88, 62–66.

[24] Arik, H., Synthesis of Si3 N4 by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003, 23, 2005–2014.

[25] Inchaurrondo, N., Font, J., Ramos, C. P., Haure, P., Natural diatomites : Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II. *Appl. Catal. B, Environ.* 2016, 181, 481–494.

[26] Mohamedbakr, H., Burkitbaev, M., Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk / Kazakhstan. *Open Mineral. J.* 2009, 3, 12–16.

[27] Khraisheh, M. A. M., Al-ghouti, M. A., Allen, S. J., Ahmad, M. N., Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Res.* 2005, 39, 922–932.

[28] Chaisena, A., Rangsriwatananon, K., Effects of thermal and acid treatments on some physico-chemical properties of Lampang diatomite. *J. Sci. Technol* 2004, 11, 289–299.

[29] Zhou, Q., Yang, H., Yan, C., Luo, W., Li, X., Zhao, J., Synthesis of carboxylic acid functionalized diatomite with a micro-villous surface via UV-induced graft polymerization and its adsorption properties for Lanthanum(III) ions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2016, 501, 9–16.

[30] Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Tutunji, M. F., Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Res.* 2001, 35, 3724–3728.

[31] Stafford, K., Sing, W., Rouquerol, J., Reporting physisorption data for gas/solid systems with

Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Applied.Chemistry* 1985, 57, 603–619.

[32] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V, Olivier, J. P., Rodriguez-reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem* 2015, DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

[33] Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenes, M. L., Silva, M. G. C., Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 362–371.

[34] Sen, S., Bhattacharyya, K. G., Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *J. Environ. Manage.* 2008, 87, 46–58.

[35] El-Sadaawy, M., Abdelwahab, O., Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (Hyphaenethebaica) coat. *Alexandria Eng. J.* 2014, 53, 399–408.

[36] Farhan, A. M., Al-Dujaili, A. H., Awwad, A. M., Equilibrium and kinetic studies of cadmium(II) and lead(II) ions biosorption onto Ficus carcia leaves. *Int. J. Ind. Chem.* 2013, 4, 24.

[37] Ma, S. C., Zhang, J. L., Sun, D. H., Liu, G. X., Surface complexation modeling calculation of Pb(II) adsorption onto the calcined diatomite. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 359, 48–54.

[38] Schulthess, C. P., Huang, C. P., Adsorption of Heavy Metals by Silicon and Aluminum Oxide Surfaces on Clay Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991, 55, 34–42.

[39] Li, C., Zhong, H., Wang, S., Xue, J., Zhang, Z., A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2015, 470, 258–267.

[40] ElSayed, E. E., Natural diatomite as an effective adsorbent for heavy metals in water and wastewater treatment (a batch study). *Water Sci.* 2018, 32, 32–43.

[41] Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. Sen, Adsorption of Fe (III), Co (II) and Ni (II) on ZrO – kaolinite and ZrO – montmorillonite surfaces in aqueous medium. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 317* 2008, 317, 71–79.

[42] Argun, M. E., Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water : Kinetics and thermodynamics. *Hazard. Mater.* 2008, 150, 587–595.

[43] Carvalho, W. A., Vignado, C., Fontana, J., Ni (II) removal from aqueous effluents by silylated clays. *Hazard. Mater.* 2008, 153, 1240–1247.

[44] Ansanay-Alex, S., Lomenech, C., Hurel, C., Marmier, N., Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite. *Int. J. Nanotechnol.* 2012, 9, 204–215.

[45] Karabakan, A., Karabulut, S., Denizli, A., Yürüm, Y., Removal of Silver (I) from Aqueous Solutions with Low-rank Turkish Coals. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2003, 135–144.

[46] Ghassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-mostaedi, M., Zaheri, P., Ghannadi, M., Taheri, H., Adsorption of Ag , Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 950–955.

[47] Lenoble, V., Meouche, W., Laatikainen, K., Garnier, C., Brisset, H., Margaillan, A., Branger, C., Assessment and modelling of Ni(II) retention by an ion-imprinted polymer: Application in natural samples. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 448, 473–481.

[48] Sheng, G., Wang, S., Hu, J., Lu, Y., Li, J., Dong, Y., Wang, X., Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2009, 339, 159–166.

[49] Ochs, M., Ćosović, B., Stumm, W., Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al2O3 and hydrophobic mercury surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1994, 58, 639–650.

[50] Schlautman, M. A., Morgan, J. J., Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1994, 58, 4293–4303.

[51] Andrew J. Fairhurst , Peter Warwick, S. R., The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Engineering* 1995, 99, 187–199.

[52] Mohan, D., Singh, K. P., Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse F an agricultural waste $. *Water Res.* 2002, 36, 2304–2318.

[53] EU, Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC,84/491/EEC,. *Off. J. Eur. Union* 2008, L348/84-L348/97.

[54] Vorkamp, K., Sanderson, H., European Environmental Quality Standards (EQS) Variability Study: Analysis of the Variability between National EQS Values across Europe for Selected Water Framework Directive River Basin-Specific Pollutants. 2016.

[55] Ministre de l'energie des mines et du développement durable, http://www.mem.gov.ma/SitePages/GrandsChantiers/RechercheMiniere.aspx.

Sommaire

Chapitre III: Étude des propriétés physico-chimiques de la bentonite et de son efficacité pour l'adsorption du nickel et de l'argent **125**

III-1. Impact of thermal treatment on bentonite ability towards nickel and silver retention 126

Introduction 127

Materials and Methods 128
Solids preparation 128
Solids Characterization 128
Reagents and vessel 129
Adsorption experiments 130
Isotherms and adsorption models 131

Results and discussion 132
Physico-chemical characterization of the considered materials 132
Morphology and characterization of the considered materials 136
Nickel and silver retention in single-component systems 137
Nickel and silver retention in binary-component systems 141
Nickel and silver retention in natural effluents. 143
Regeneration study 144

Conclusions 145

III-2. Etudes complémentaires 146
III-2.1. Echantillonnage de la bentonite et traitement thermique 146
III-2.2. Composition chimique des bentonites brute et calcinées 146
III-2.3. Cinétique d'adsorption 147
III-2.4. Adsorption du nickel par Raw-Be et Be550 en présence d'acide humique 148

III-3. Bilan du chapitre 150

Références 151

Chapitre III: Étude des propriétés physico-chimiques de la bentonite et de son efficacité pour l'adsorption du nickel et de l'argent

Le présent chapitre, basé sur la même démarche de prospection scientifique que le précédent, se focalise sur un autre matériau naturel, la bentonite, minerai abondant dans le sol marocain mais peu exploité. Ce chapitre présente également les techniques de modification économiquement et techniquement réalisables en vue d'améliorer les propriétés d'adsorption de ce matériau.

Par ailleurs, l'objectif de cette étude est de comparer l'efficacité de deux matériaux naturellement présents au Maroc : bentonite et diatomite (chapitre 2), soumis aux mêmes traitements pour améliorer leurs performances d'adsorption vis-à-vis du nickel et de l'argent. Ces résultats ont été soumis dans Separation Science & Technology en juillet 2020 et sont présentés en première partie de ce chapitre. Des études complémentaires qui n'ont pas trouvé leur place dans cet article sont ensuite décrites afin de finaliser ce travail.

III-1. Impact of thermal treatment on bentonite ability towards nickel and silver retention

Y. El Ouardi[a-b-c], C. Branger[b], K. Laatikainen[d], G. Durrieu [a], S. Mounier [a], A. Ouammou[c], V. Lenoble[a]

[a] Université de Toulon, Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, MIO, France

[b] Université de Toulon, MAPIEM, Toulon, France

[c] Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz, LIMOM Laboratory, Dhar El Mehraz B.P. 1796 Atlas, Fès 30000, Morocco

[d] Lappeenranta-Lahti University of Technology, Laboratory of Computational and Process Engineering, P.O. Box 20, FI-53851 Lappeenranta, Finland

Abstract

The use of natural bentonite is extensive throughout the world due to its ubiquitous presence as well as its noteworthy adsorptive properties. Thermal treatment is one solution to increase these capacities. In this work, a natural bentonite was submitted to heating treatment (at 550 and 750°C) in order to correlate such treatment to an improvement of the metal adsorption properties. The characterization of all materials (raw and modified) was performed by X-ray diffraction, Fourier Transform Infrared (FTIR) and Thermogravimetric analysis (TGA). Their microstructures were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and nitrogen adsorption/desorption experiments. The efficiency of raw and calcined bentonite to remove nickel and silver from aqueous solution was highlighted and fell in the upper range when compared to material of close composition taken from the literature. Raw bentonite (raw-Be) and bentonite calcined at 550 °C (Be550) efficiency remained in such range when tested in complex effluents like industrials wastewaters. All through the experiments, the calcined material demonstrated its enhanced properties and skills, highlighting the positive effect of heating treatment, as far as bentonite is concerned.

Introduction

Bentonite, a natural colloidal clay is a widespread material [1]. Bentonites are mainly composed of montmorillonite, $(Na,Ca)_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.n(H_2O)$ [2], with a smaller amount of other clay minerals. They have wide applications in different industrial fields such as drilling, molding, ceramics, paint, pharmaceutical or bleaching earths [3]. Most of the bentonite exploited in the world is used as a binder of molding sand in the molding industry and also to thicken drilling fluids [3–6].

Bentonites are also widely used in geotechnical applications throughout the world because these clay materials possess advantageous properties such as a high cation exchange capacity, small particles size compared to other clay minerals like illite and kaolinite, and low permeability [7]. Recently, bentonites' use has been extended to the sorption or removal of toxic metals in effluents because of their economic benefits, as they are low-cost and abundant natural materials, and because of their intrinsic properties such as high surface area, excellent physical and chemical stability and other structural and surface properties [1,8]. Bentonite is therefore added to the list of material used to remediate a contaminated effluent. In spite of these interesting properties, there is an everlasting desire to develop new adsorbents or to increase the retention potential of the existing ones. In order to enhance and improve their adsorbent properties, materials can undergo different modifications including acid activation [9], treatment with cationic surfactants [10], modification with polymer [11] and heat treatment [12]. Yet, according to the considered materials, the obtained results do not always follow a clear trend. Concerning bentonite enhancement, its modification by grafting of cationic surfactant molecules will lead to the transformation of the initial hydrophilic character into a hydrophobic and organophilic one and thus an increase in the basal distance [10]. Another modification of bentonite is activation with concentrated acids such as sulfuric acid at a high temperature, which increases the surface acidity, leading to the deep destruction of the crystal lattice, the increase of the specific surface and of the number of active sites [9]. Yet, acid treatment was demonstrated to lead to a less important bentonite structural modification compared to thermal treatment [12–14]. Among the studies related to thermal treatment, the adsorption efficiency before and after heating treatment was not systematically performed, when it is the principle of the approach developed in this study.

In the present work, a natural bentonite from northeastern Morocco was studied and fully characterized as raw supplies but also after thermal treatment at 550 and 750 °C. The various materials were then compared for their retention efficiency.

Unusually high nickel and silver concentrations are encountered in a river within a touristic area of Morocco. This contamination results from brassware activity, an important economic sector as well as a traditional activity in Moroccan society. Due to their antibacterial efficiency, nickel and silver presence in the water leads to the degradation of the system used in the nearby local wastewater treatment plant. Therefore, there is an urgent need for a preliminary adsorption step allowing an efficient metal removal upstream of the treatment plant. The raw bentonite as well as the calcinated materials were consequently tested for their adsorption efficiency over these two contaminants. Nickel and silver were considered in a matrix of increasing complexity to finally be tested in natural effluents: river water as well as effluents from brassware industry. In view of a potential industrial process, the material regeneration was also checked and guaranteed.

Materials and Methods

Solids preparation

In this study, a natural bentonite was sampled in Trebia deposit in northeastern Morocco. The raw bentonite was sieved and the fraction below 100 µm was collected. Then, the material was separated in different portions, which were subsequently calcined under air atmosphere at two different final temperatures: 550 and 750 °C, in a programmable furnace applying a heating rate of 5 °C/min, from room temperature to the selected calcination temperature and with constant cooling rate of 5 °C/min. The samples were left in the furnace for 6 hours at the calcination temperature. The obtained materials will hereafter be labelled as raw-Be for untreated bentonite, then Be550 and Be750 for bentonite treated at 550 and 750 °C, respectively.

Solids Characterization

The pH of the dispersions formed by the bentonite (as raw and calcined materials) was directly measured in a 1:100 solid to liquid ratio aqueous extract, i.e., on 0.1 g of sample dispersed in 10 mL of milliQ water (initial pH of 5.5).

Organic carbon in samples was determined with a Thermal Scientific Flash 2000 NC Soil Analyzer. A mass of 12 mg of sample was placed in a tin capsule. Carbon was measured by flash combustion at 930 °C. Carbon content in sample is converted in CO_2, further separated from other combustion gases in a chromatographic column and detected with a thermal conductivity detector. The limit of detection was respectively 5 µg for C and the calibration curve ranges from 10 to 1100 µg for C.

The zeta potential (ZP) measurements were realized using a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were obtained with a X'Pert Pro panalytical diffractometer using a CuK_α radiation at 40 kV and 30 mA with a scan range of 5–70 °2θ, a scan speed of 0.02 °2θ per 2s, and a step size of 0.02 °2θ.

Fourier-Transform InfraRed (FTIR) spectra were obtained on a Bruker Vertex70 spectrometer equipped with a D-LaTGS-detector (L-alanine doped triglycine sulfate). About 1 mg of sample was mixed with approximately 300 mg of dried KBr and pressed to get pellets. The measurements were carried out over the range 4000–400 cm^{-1} in the transmittance mode, with a spectral resolution of 4 cm^{-1}.

Themogravimetric analysis (TGA) was obtained on a SDT-TGA Q600. Samples (approximately 10 mg) were inserted in ceramic pans submitted to heating (10 °C/min heating rate) from 30 °C to 1000 °C in a flowing air atmosphere of 100 mL/min.

For scanning electron microscopy (SEM), samples were covered with gold and microscopy was performed using a scanning electron microscope (Zeiss-Supra 40 VP/Gemini Column) with 1500 X zoom for each sample.

The specific surface areas were determined according to the Brunauer Emmet–Teller (BET) equation with nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K using a Micrometrics Gemini V apparatus.

Reagents and vessel

MilliQ water (resistivity 18.2 MΩ, TOC < 10 µg/L, Millipore, Milli-Q system) was used to prepare all the solutions mentioned below. Nickel (II) nitrate hexahydrate (99.9 %, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$), was used as received from Sigma Aldrich. Silver nitrate (≥99.7 %, $Ag(NO_3)$) was purchased from Fisher Scientific (Analytical Grade). N-(2-hydroxyethyl) piperazine-N-2-ethanesulfonic Acid (≥99 %, HEPES) from Fisher Scientific was used to buffer the solutions.

For all experiments, vessels (Corning® tubes, syringes, etc.) were pre-cleaned before use with HNO_3 washing (10 %, Fisher, Analytical Grade) then thoroughly rinsed with milliQ water.

Adsorption experiments

The kinetic experiments showed that nickel removal was rapidly important, and 30 minutes are enough to reach the maximal adsorption. Therefore, a contact time of 180 min, leading to an easier handling, was chosen for all the further experiments. The adsorption experiments were carried out at room temperature in 50 mL Corning© tubes by mixing a fixed amount of adsorbent (0.4 g) with 40 mL of aqueous solution; i.e., 1:100 solid to liquid ratio, buffered at pH 7.0 using HEPES buffer. Aqueous solutions were prepared by dissolving $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $AgNO_3$, respectively, to reach the desired concentrations. The mixture was shaken with an orbital shaker at a speed of 80 rpm during 180 min. All experiments were carried out in duplicate. At the end of adsorption experiments, dispersions were centrifuged at 5000 rpm for 5 min. The supernatant solution was then filtered with Syringe Filters, 0.45µm - Surfactant - Free Cellulose Acetate. The filtrates were acidified with suprapur® HNO_3 at pH < 2 and stored at 4 °C before their analysis.

Nickel retention was studied on all materials (raw and calcined bentonite) over a wide concentration range, from 10 to 130 mg/L, in order to better model the adsorption mechanisms. Silver retention was studied on raw-Be and Be550 only, because these two materials provided the best retention results towards nickel. The studied concentration range was 10 to 130 mg/L. These values were chosen to frame the real contaminant levels in the most contaminated considered effluent (around 80 and 42 mg/L for nickel and silver, respectively).

Nickel and silver competition on raw-Be and Be550 were studied in binary-component system. The experiments were carried out at a 1:1 ratio of Ni:Ag, with nickel and silver concentrations equally ranging between 10 to 130 mg/L.

Nickel and silver retention on raw-Be and Be550 were studied in natural effluents. Effluents from the brassware industry (A) and effluents from Sebou (S1, S2) and Fez (F1, F2) rivers were also tested in this study. Effluent brassware was directly collected into the rinsing baths before discharge in Fez river. The effluents from Fez and Sebou rivers were collected downstream from Fez city and downstream from the confluence with Fez river respectively, either during a period of brassware fabrication (F1 and S1) or during a non-working day (F2 and S2). The composition of each effluent is shown in Table III-1.

Table III-1 : Physico-chemical characterization of the tested effluents: brassware (A), and Fez (F1 and F2) and Sebou (S1 and S2) rivers. Index 1 refers to a period of brassware fabrication and index 2 refers to a non-working day.

	Ni (µg/L)	RSD %	Ag (µg/L)	RSD %	DOC (mg/L)	SD (mg/L)	pH
A	$80.3 \cdot 10^3$	1.3	$41.7 \cdot 10^3$	0.31	80.7	0.18	8.55
F1	214.6	7.2	94.3	1.8	28.8	0.4	7.12
F2	59.5	1.4	51.1	1	19.4	0.2	6.67
S1	122.8	1.4	28.9	2.4	9.2	0.14	7.11
S2	20.4	2.6	5.1	1.1	7.3	0.04	6.96
EQS	20	-	5	-	-	-	-

EQS: Environmental Quality Standard.
RSD: Relative Standard Deviation.
SD: Standard Deviation.

In order to examine the reusability of the adsorbent, the used material was agitated with 10 mL of 0.05 mol/L HNO_3 for 30 min, then washed three times with milliQ water to remove the excess of trace metals and acidity. Finally, the adsorbent was dried at 60 °C for 24 hours. Then, nickel and silver adsorption were performed again, with equal concentrations of 65 mg/L. The regeneration cycle was repeated five times.

For all experiments, trace metal concentrations were measured by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy on an ICP-AES (Iris Intrepid IIXDL ICP-AES). All samples were analyzed at least twice, and the duplicate determinations agreed within 5%.

Isotherms and adsorption models

Equilibrium isotherms for nickel and silver were obtained by performing batch adsorption studies. The amount of the metal ion adsorbed per unit mass of the adsorbent at equilibrium, q_e (mg/g), and the adsorption rate (%) were calculated from the expressions:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \qquad [III\text{-}1]$$

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad [III\text{-}2]$$

where C_0 (mg/L) is the metal ion initial concentration, C_e (mg/L) is the metal ion concentration at equilibrium, m is the mass of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

The adsorption data were analyzed using Langmuir [15] and Freundlich [16] models. Langmuir model is based on a homogeneous surface with a finite number of identical sites. It also assumes that there is no interaction between the adjacent sites. Langmuir equation is expressed as:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad \text{[III-3]}$$

where q_m (mg/g) refers to the maximum adsorption capacity and K_L (L/mg) is the Langmuir constant.

Freundlich model supposes that adsorption occurs onto a heterogeneous surface. This model is expressed by the following equation:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{[III-4]}$$

Freundlich linearization follows:

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{ Ln } C_e \qquad \text{[III-5]}$$

where K_F and n are Freundlich constants related to the adsorption capacity and the strength of adsorption respectively.

The rate of equilibrium adsorption reduction (Δ) was another considered parameter [17]. It is the ratio of the difference between non-competitive equilibrium adsorption and competitive equilibrium adsorption to non-competitive adsorption observed at equilibrium:

$$(\Delta)\% = \frac{(q_i m - q_i mix)}{q_i m} \times 100 \qquad \text{[III-6]}$$

where $q_i m$ (mg/g) and $q_i mix$ (mg/g) are the maximum adsorption capacity of i species in the single component system and binary component system, respectively.

Results and discussion

Physico-chemical characterization of the considered materials

All raw samples presented a low organic content (< 0.04 wt.%). The pH values of the bentonite samples (raw-Be, Be550 and Be750) were measured to be 9.3, 7.3 and 6.4,

respectively (Table III-2). Zeta potential was always negative. Be550 and Be750 have a more acidic character, probably due to the occurring dehydroxylation process [18].

Table III-2 : Physico-chemical properties of bentonite samples (Number of analyzed samples = 3).

	raw-Be	**Be550**	**Be750**
pH	9.3±0.1	7.3±0.2	6.4±0.15
ZP (mV)	-16.5±0.15	-25±1.4	-33.5±0.7
S_{BET} (m^2/g)	14.5±0.43	37.1±0.3	29.9±0.31

The mineralogical composition determined by X-ray diffraction of the raw bentonite (Raw-Be) and calcined bentonite are presented in Figure III-1. The phases were identified using X'Pert Highscore software through the JCPDS database. The studied bentonites mostly consist of montmorillonite (Mt) and also contain feldspars (F) and small amounts of crystalline phases in the form of impurities quartz (Q). For Raw-Be, the characteristic peaks of montmorillonite (the major compound of bentonite) at Bragg angles 2θ = 5.9° (14.9 Å), 20.2° (4.3 Å), 34.1° (2.6 Å), 35.8° (2.5 Å) and 62.2° (1.49 Å) were encountered. Feldspars peaks (2θ = 13.6° (6.5 Å) and 27.7° (3.2 Å)) and quartz peak (2θ = 26.6° (3.3 Å)) could also be observed. Through the evaluation of bentonite after thermal treatment, a structural change can be noticed, with the shift of the characteristic montmorillonite peak at Bragg angles 2θ = 6.7°. D-spacing series of smectites are similar for calcined bentonite (550-750 °C) with reflection (d_{001}) at d = 13.6 Å-13.9 Å. Dehydroxylation and dehydration processes occurring during the calcination process may be followed by cation movement within the octahedral sheet [19,20]. Therefore, it can be concluded that the structural and basal spacing changes caused by thermal treatment acted on the hydration capacity of clays, provoking interlayer collapse and a transformation to an illite structure type.

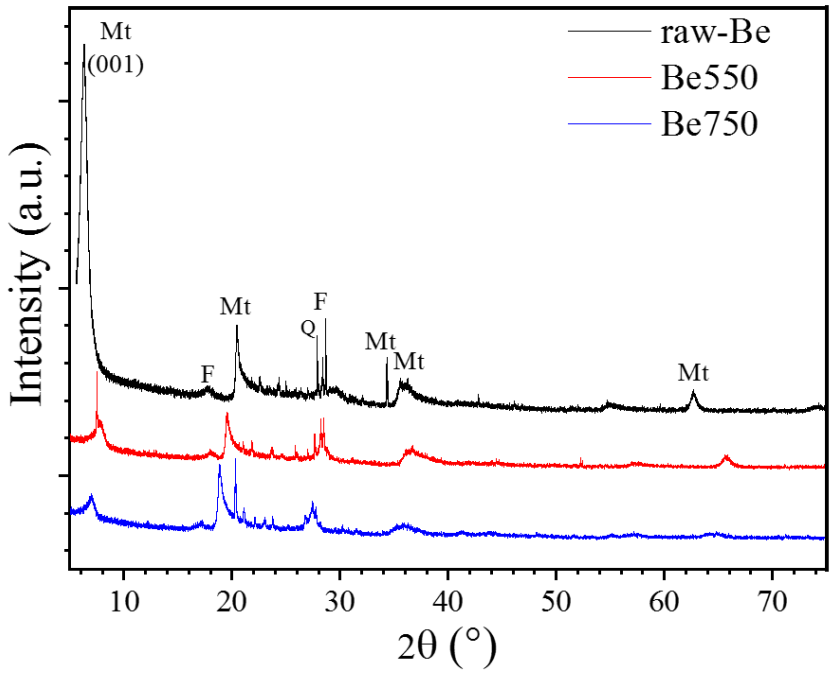


Figure III-1 : Powder XRD profiles of raw-Be, Be550 and Be750. (Mt: Montmorillonite, F: Feldspar, Q: Quartz).

FTIR spectra of the natural and calcined bentonite (Figure III-2) showed infra-red bands located in the range of 400-1100 cm^{-1} corresponding to the stretching and deformation modes of Si-O-Si and Si-O-Al [12,19,21,22]. The peak at 517 cm^{-1} is attributed to the Si-O-Al (related to the octahedral sheet) vibration band [22]. The strong band at 1000 cm^{-1} of raw-Be can be attributed to a Si-O stretching vibration of the condensed phase, affected by Si-O-H deformation vibration band [23]. The presence of adsorbed water is evidenced by the band at 1635 cm^{-1}, characteristic of the bending vibration of H_2O, while the band at 3396 cm^{-1} corresponds to water stretching vibration band, and 3623 cm^{-1} to the stretching vibration of structural OH groups [24].

Upon thermal treatment, the intensity of all the bands related to the water and hydroxyl groups presence (1635, 3396 and 3623 cm^{-1}) strongly decreased in the spectrum of Be550. Moreover, these bands disappeared for bentonite calcined at 750 °C, as a proof of the dehydroxylation and decomposition of the structure of the bentonite samples, respectively. The thermal treatment also caused an important evolution of the strong Si-O stretching vibration band present in the raw-Be spectrum at 1000 cm^{-1}.

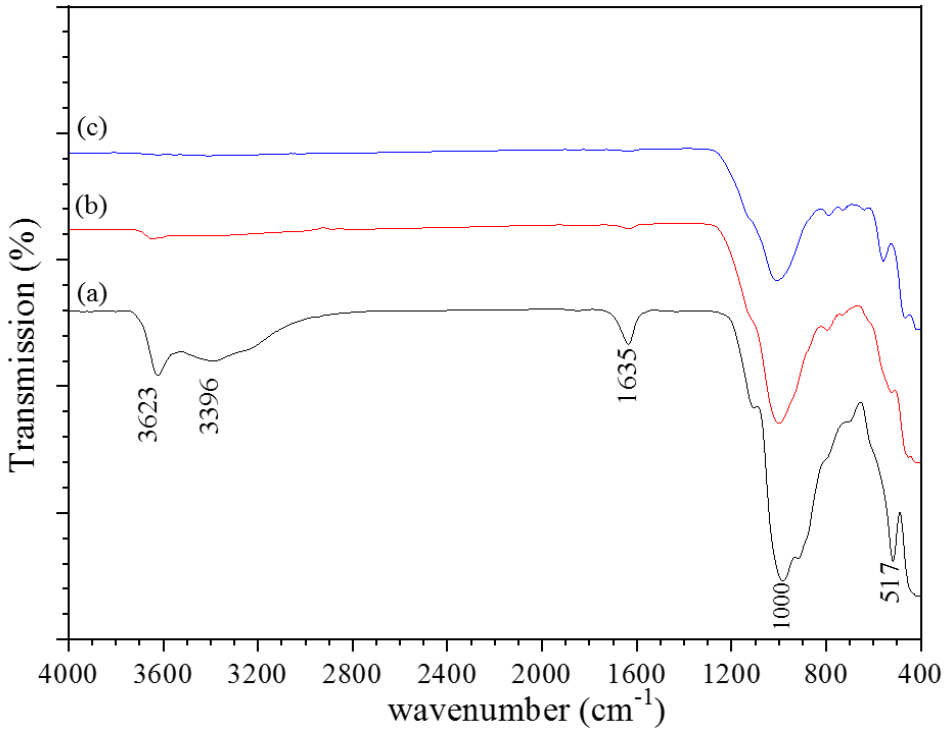


Figure III-2 : FTIR spectra of raw-Be (a), Be550 (b) and Be750 (c).

The thermogravimetric curves showed a total weight loss of 12.6 %; 4.5 % and 4 % for raw-Be; Be550 and Be750 respectively (Figure III-3). The raw sample showed the greatest loss of mass at 250 °C, due to the removal of hydroscopic and interlayer cation solvating water [25,26], in agreement with FTIR observation.

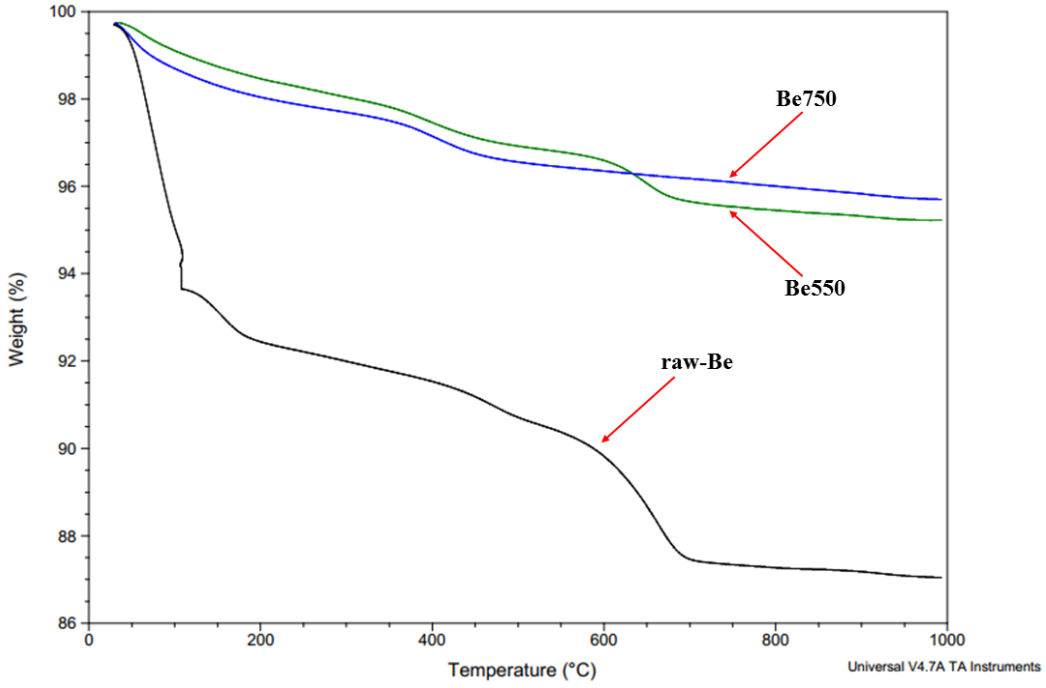


Figure III-3 : TGA profile of raw-Be, Be550 and Be750.

Morphology and characterization of the considered materials

The morphology of raw (Fig. III-4a) and calcined bentonite (Figs. III-4b to III-4c) showed an irregularity of the particles forming aggregates. For raw-Be, SEM pictures showed the classical general appearance of the montmorillonite, essentially constituted of sheets [27,28].

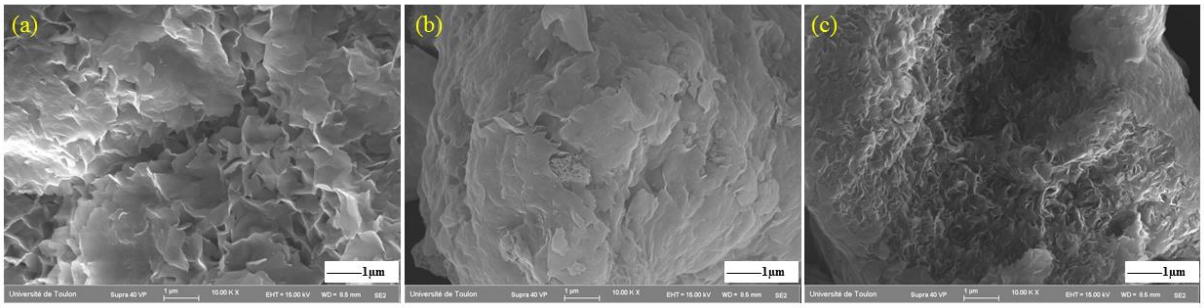


Figure III-4 : SEM images of raw-Be (a) Be550 (b) and Be750 (c).

The obtained results (Table III-2) demonstrated a modification of the specific surface area (BET) with the heating treatment. When considering Be550 and Be750, an increase in the BET surface area (37.1 m^2/g and 29.9 m^2/g, respectively) was measured, which corresponds to an increase of 61 % and around 52 %, in comparison with raw-Be, respectively. Thermal treatment

was already demonstrated to improve bentonite surface area [12] but the temperature tested in this previous work were lower (500 °C at maximum), leading to a lower increase (around 45 % only) than that of this study.

In conclusion, as long as a critical temperature is not exceeded, the heating treatment was demonstrated to induce a positive impact on bentonite structure, and especially on specific surfaces.

Nickel and silver retention in single-component systems

The equilibrium isotherms in single component systems are presented in Figs. III-5a to III-5d. The best nickel retention capacity (5.6 mg/g) was obtained for raw-Be and the lowest one for Be750. The obtained results on Be550 (~4.6 mg/g) and Be750 (~2.1 mg/g) did not fully follow the variation of specific surface with heating treatment. High heating treatment leads to the desorption of hydration and interlayer water which decreases the interlayer spaces of bentonite. Therefore, Be750 is more densely packed, as proven with FTIR and SEM analyses. Thus, this phenomenon tends to decrease the amount of nickel adsorbed for Be750. Nickel ions adsorption decreased by 61% when considering the materials submitted to thermal treatment above 550 °C. This can be explained by the transition to a multilayer adsorption, as implied by Freundlich modelling. Such multilayer adsorption could lead to a decrease in surface area of micropores and hence, the decrease in the adsorption sites' availability. This suggests that the heating above the dehydroxylation temperature collapses the structure due to the destruction of the bentonite layered structure [29]. It can be concluded that the heating temperature should not be higher than 550 °C to keep bentonite high-performance adsorption properties.

Adsorption isotherms were modeled by Langmuir (Eq (3)) and Freundlich models (Eq (5)). Raw-Be and Be550 were best fitted by Langmuir model, while Be750 was best fitted by Freundlich model (Table III-3), which confirmed the heterogenous sites on the Be750. The maximal retention capacities obtained from modelling were 5.5, 4.3 and 2.2 mg/g for raw-Be, Be550 and Be750, respectively. The experimental maximal capacities obtained in this work were compared to those of other studied bentonite as well as materials of close structure and composition (Table III-4). Looking at the literature, raw-Be and Be550 demonstrated a retention ability towards nickel in the upper range.

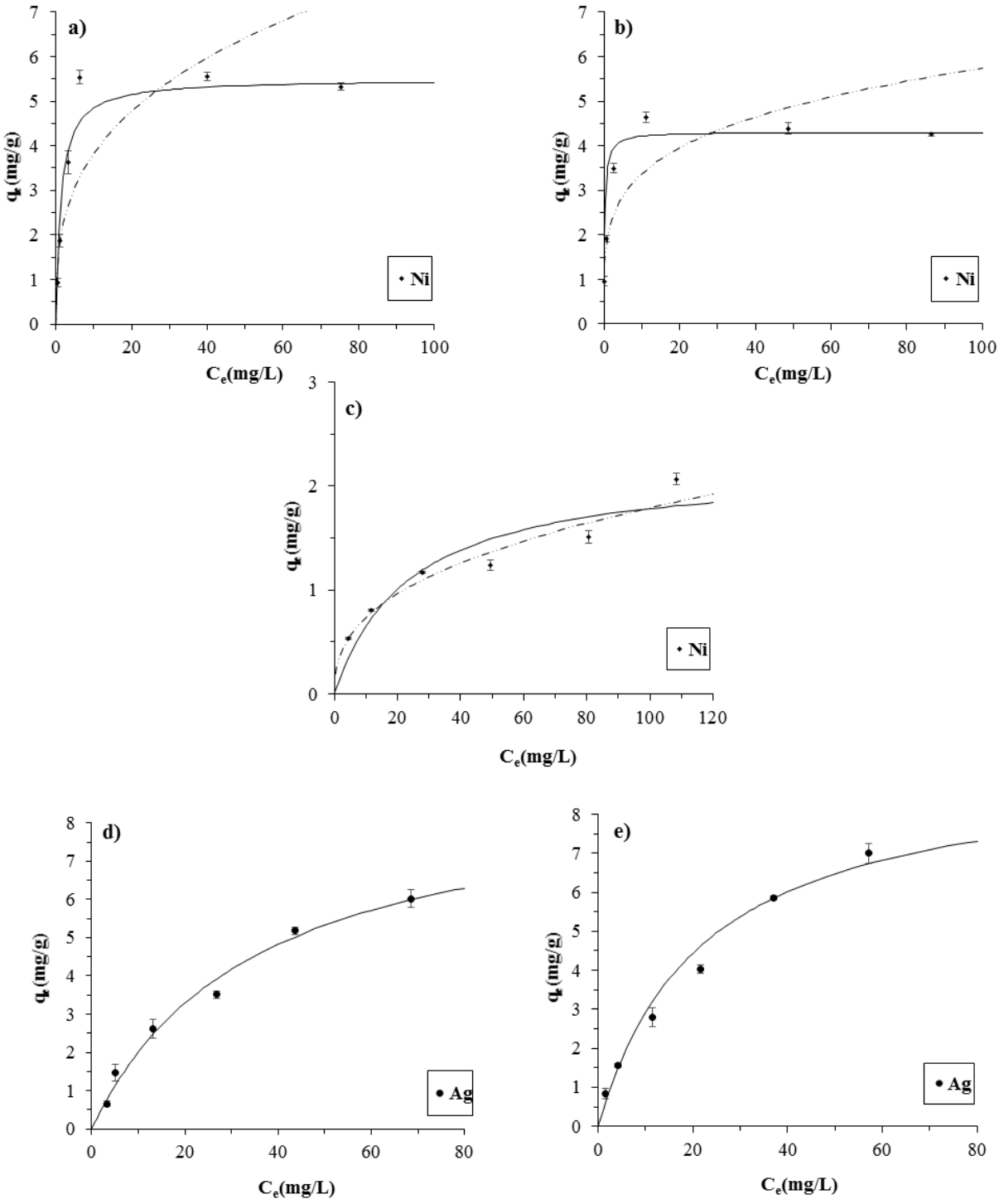


Figure III-5 : Equilibrium isotherms for nickel adsorption onto raw-Be (a), Be550 (b) and Be750 (c) as well as equilibrium isotherms for silver adsorption onto raw-Be (d), Be550 (e). Dash-dotted lines represent Freundlich fitting and solid lines Langmuir fitting.

Table III-3 : Langmuir and Freundlich parameters for nickel retention onto raw-Be, Be550 and Be750 as well as silver retention onto raw-Be and Be550 in single and binary component systems.

System	Metal	Model	Parameter	Adsorbent		
Single-component system	**Ni**	Langmuir		raw-Be	Be550	Be750
			q_m (mg/g)	5.5	4.3	2.2
			K_L	0.75	4.6	0.04
		Freundlich	R^2	0.998	0.994	0.914
			1/n	0.32	0.23	0.38
			K_F	1.82	1.98	0.3
			R^2	0.755	0.789	0.969
	Ag	Langmuir	q_m (mg/g)	9.1	9.3	-
			K_L	0.028	0.045	-
			R^2	0.946	0.954	-
Binary-component system	**Ni (Ni-Ag)**	Langmuir	q_{imix}	3.8	2.8	-
			K_L	0.09	0.15	-
			R^2	0.984	0.971	-
			q_{imix}/q_{im}	0.699	0.645	-
			Δ (%)	30	35	-
	Ag (Ag-Ni)		q_{imix}	5.9	6.9	-
			K_L	0.02	0.03	-
			R^2	0.809	0.848	-
			q_{imix}/q_{im}	0.654	0.744	-
			Δ (%)	34	26	-

Table III-4 : Comparison of nickel and silver adsorption capacity by different studied bentonites (including that of the present study) and materials of close structure and composition.

Metal	Adsorbents	q_m (mg/g)	Reference
Ni	Ca-montmorillonite	4.84	[30]
	Bofe bentonite	1.91	[31]
	Ca-bentonite	6.3	[32]
	K10 montmorillonite clay	2.1	[33]
	Sepiolite	2.24	[34]
	raw-Be	**5.6**	**present study**
	Be550	**4.6**	**present study**
	Be750	**2.1**	**present study**
Ag	Low-rank Turkish Coals	1.86	[35]
	Expanded perlite	8.46	[36]
	Calcareous soils	3.65	[37]
	raw-Be	**6**	**present study**
	Be550	**6.9**	**present study**

The equilibrium isotherm for silver adsorption on raw-Be and Be550 (Figs. III-5d and III-5e) demonstrated that unlike nickel, silver adsorption followed the variation of the specific surface: 6.0 and 6.9 mg/g, on raw-Be and Be550, respectively. The modelling obtained by Langmuir (Table III-3) implies a monolayer adsorption which corroborates a chemisorption for nickel and silver removal onto raw-Be and Be550. Silver modelled retention capacities were higher than that of nickel: 9.1 and 9.3 mg/g for raw-Be and Be550, respectively (Table III-3). In any case, bentonite demonstrated its ability to efficiently remove metals in a simple media (Table III-4).

The adsorption of silver ions may be affected by ion exchange, which occurs between the metal ions and the amounts of alkali and alkaline-earth metals in bentonite samples (e.g. Ag^+ can take place of the exchangeable cations such as Na^+, Mg^{2+} and K^+ in bentonite layer and

interposed between the bentonite layers). Besides, silver adsorption may be also due to the fact that heating treatment at 550 °C caused enhancement of aluminum ions (Table III-5), or hydroxoaluminum cations at the edges, which promotes the interaction with metal ions, as already demonstrated [12,38,39]. From these results, it must be underlined that raw-Be and Be550 retention were still in the higher range when compared to other bentonites or materials of close structure and composition (Table III-4).

Nickel and silver retention in binary-component systems

The amounts adsorbed in the single component systems were higher than that in binary component systems (Fig. III-6). Nickel retention capacity onto raw-Be and Be550 were 3.6 and 2.8 mg/g, respectively. Silver retention capacity onto raw-Be and Be550 were 4.2 and 4.9 mg/g, respectively. These results followed the same trend as that of single-component systems. It was clear that the presence of another metal led to a competition for the adsorption sites on raw-Be and Be550.

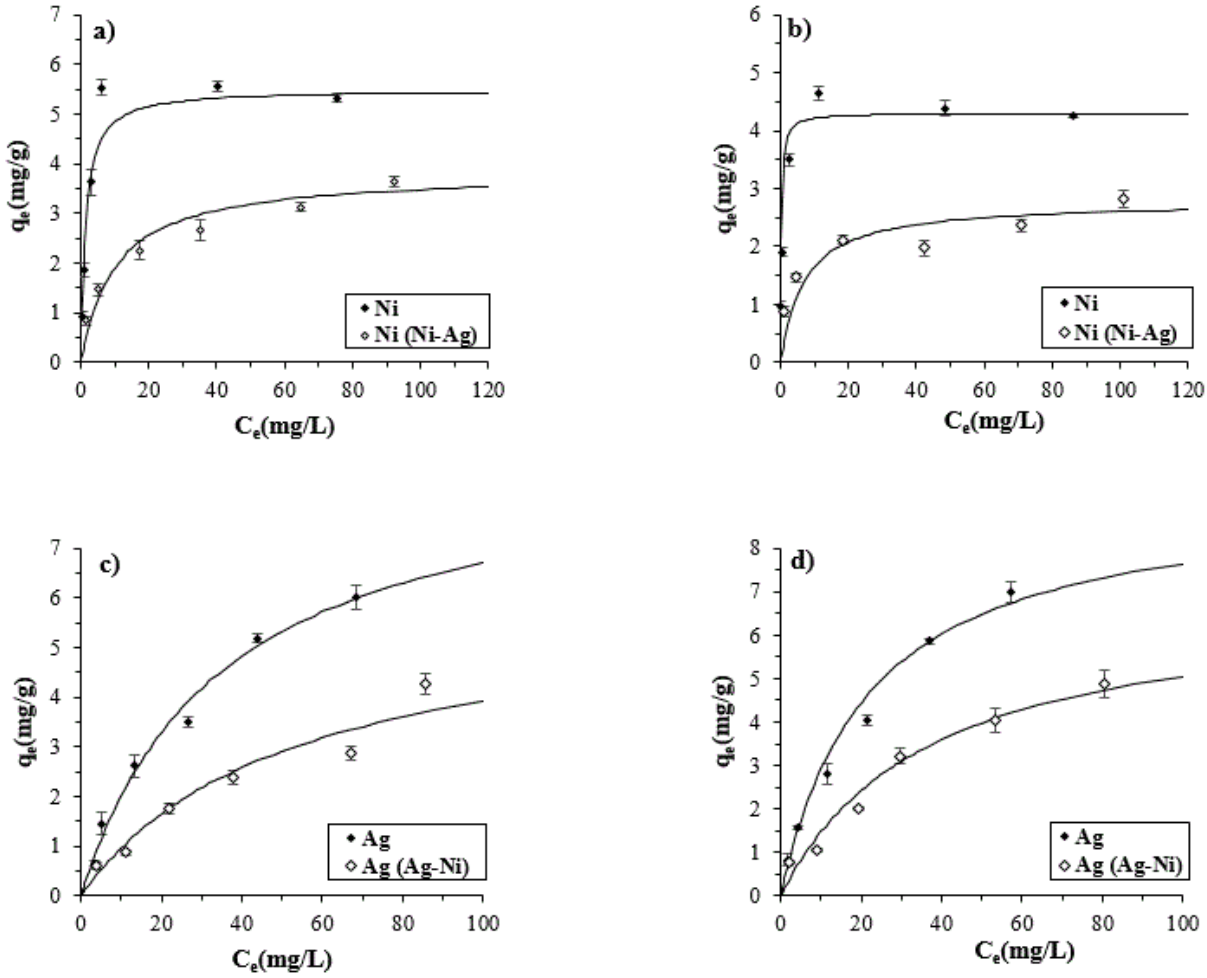


Figure III-6 : Single and binary adsorption of nickel on raw-Be (a) and Be550 (b) as well as equilibrium isotherms for silver adsorption onto raw-Be (c) and Be550 (d). The solid lines represent the fitting by Langmuir modelling.

Such enhanced competitive effects in binary-components was investigated using the ratio of the maximum adsorption capacity for the metal in the binary-component system (q_{imix}) to the maximum adsorption capacity for the same metal in the single-component (q_{im}) [17,40]. If $q_{imix}/q_{im} > 1$, the adsorption is promoted in the presence of the other metal ions; if $q_{imix}/q_{im} = 1$, there is no effect and interaction between metal ion i and other metals ions; if $q_{imix}/q_{im} < 1$, the adsorption is decreased by the presence of other metal ions. The values of q_{imix}/q_{im} and the rate of equilibrium adsorption reduction (Δ) are shown in Table III-3. All q_{imix}/q_{im} values were below 1, which confirms the mutual competitive effect of nickel and silver in binary component systems. For raw-Be, the rate of equilibrium adsorption reduction (Δ) (eq(7)) of nickel was

diminished by nearly 30% in binary-component system (Ni-Ag), and for (Ag) was decreased by 34% in the (Ag-Ni) system. Likewise, for Be550 in Ni(Ni-Ag) and Ag(Ag-Ni) systems (Δ) this rate was decreased by 35% and 26%, respectively.

Following the previous modelling results, only Langmuir was used (Table III-3) to fit the experimental data in binary-system. The high values of correlation coefficients showed that equilibrium data were well-fitted, which corroborates the monolayer adsorption of nickel and silver onto raw-Be and Be550.

Nickel and silver retention in natural effluents.

The brassware effluent (A) was characterized by the highest metal levels: 80.3 mg/L of nickel and 41.7 mg/L of silver, respectively (Table III-1). The effluents from Fez (F1) and Sebou rivers (S1) during working day were polluted in nickel and silver, though at a lesser extent: 214.6 and 94.3 µg/L, respectively, in Fez river and 122.8 and 28.9 µg/L, respectively, in Sebou river. Fez (F2) and Sebou rivers (S2) during non-working day were the least polluted in nickel and silver: 59.5 and 51.1 µg/L, respectively, in Fez river and 20.4 and 5.1 µg/L, respectively, in Sebou river (Table III-1).

The obtained values were compared to environmental quality standards (EQS) concentrations. Nickel and silver concentrations in the studied effluents from Fez and Sebou rivers during working day (F1 and S1) were critically above (up to a 10-fold) the environmental quality standard (EQS) concentrations of nickel (20µg/L) [41] and silver (5µg/L) [42]. Nickel and silver concentrations in the studied effluents from Fez and Sebou rivers during non-working day (F2 and S2) were also exceeding the environmental quality standard (EQS) concentrations, but in a less dramatic extent.

The retention of nickel for the brassware industry effluent (A) by raw-Be and Be550 turned less efficient due to the presence of numerous competing agents. Raw-Be and Be550 retention capacity were 1.2 and 1.5 mg/g respectively for nickel. The difference between the raw and calcined materials was low but in favor of the calcined material.

The removal efficiency of raw-Be and Be550 for both nickel and silver in Sebou and Fez rivers were 100 % (Figs. III-7a and III-7b). It has to be underlined that even if the tested effluents were less contaminated in metals than the brassware rinsing bath, their metals' content was important. Yet, both materials demonstrated a good efficiency and ability for removal nickel and silver such complex and contaminated media.

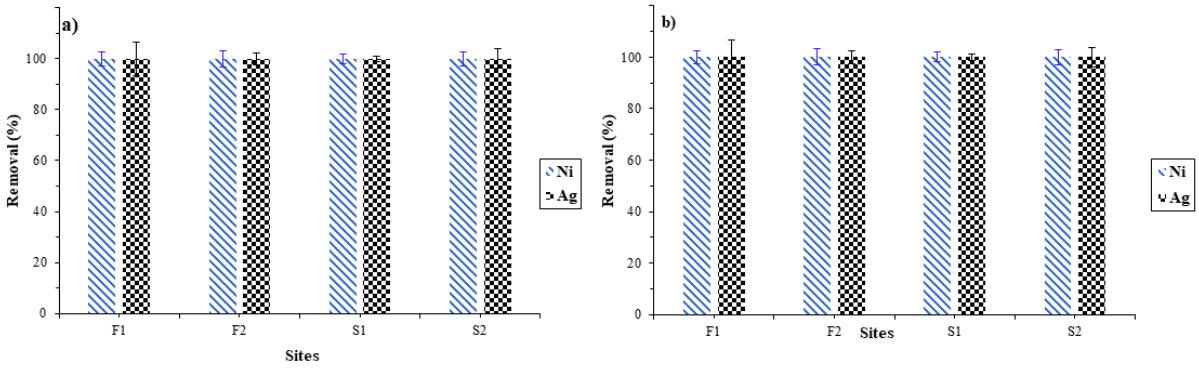


Figure III-7 : Adsorption of nickel and silver from natural effluent onto raw-Be (a) and Be550 (b).

Regeneration study

The regeneration of raw-Be and Be550 adsorbents is very important from an environmental and economical point of view if an industrial application is targeted. The impact of regeneration cycles on efficiency removal (Figure III-8) highlighted that from the first cycle of regeneration until the fifth one, nickel removal efficiency on raw-Be decreased by 15 % whereas only a slight decrease (3 %) was observed for Be550. Concerning silver, both raw-Be and Be550 removal efficiency diminished, by 24 % and 14 %, respectively, which remained quite low. Therefore, the regenerated Be550 demonstrated a high efficiency, sustainable in time and the calcined materials were once again prevailing.

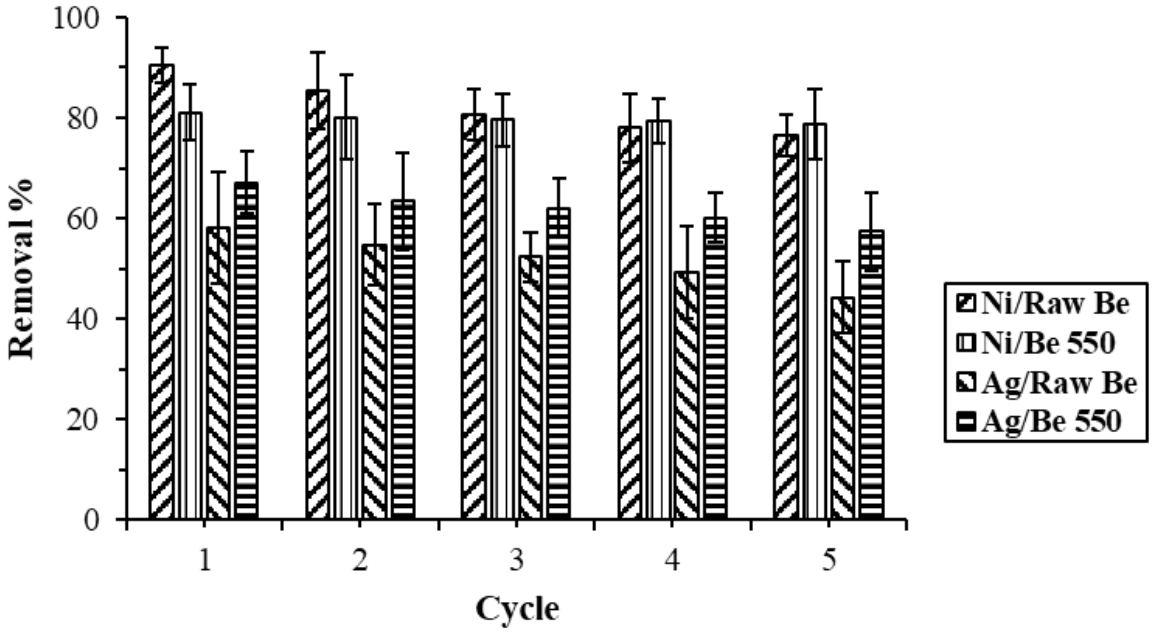


Figure III-8 : Regeneration of raw-Be and Be550 in the retention of nickel and silver.

Conclusions

In this paper, a natural bentonite from northeastern of Morocco was studied before and after modification through heating treatment at two different temperatures: 550 and 750 °C. The obtained results showed that by calcination at these two different temperatures for 6 hours, various transformations occurred, especially an enhancement of the surface area with temperature.

The adsorption experiments carried out have shown that raw-Be and Be550 materials demonstrated a noticeable retention ability towards nickel, but also silver, taken separately or as a binary-component system. Equilibrium studies revealed that nickel maximum adsorption capacity (5.5 mg/g) and silver maximum adsorption capacity (6.9 mg/g) were noticeably higher than materials of similar composition. The adsorption isotherms were better represented by Langmuir model. The use of raw-Be and Be550 were then successfully tested in industrial effluents: brassware effluent as well as river effluents, demonstrating the possible use of this worldwide materials in wastewaters treatment. Finally, the regeneration study revealed a net benefit for Be550. So, its use in an industrial process is conceivable. All through the experiments, the calcined material demonstrated its enhanced properties and skills, highlighting the positive effect of heating treatment, as far as bentonite is concerned.

III-2. Etudes complémentaires

III-2.1. Echantillonnage de la bentonite et traitement thermique

Le gisement de bentonite Trebia est situé à 18 km à l'ouest de la ville de Nador au Nord-Est du Maroc (zone Segangane) (Figure III-9) sur le flanc ouest du massif volcanique Tidiennit. Il est associé à la rhyolite pyroclastique, la lave et les perlites de cette région [43]. Il représente une réserve estimée à 1,44 Mt.

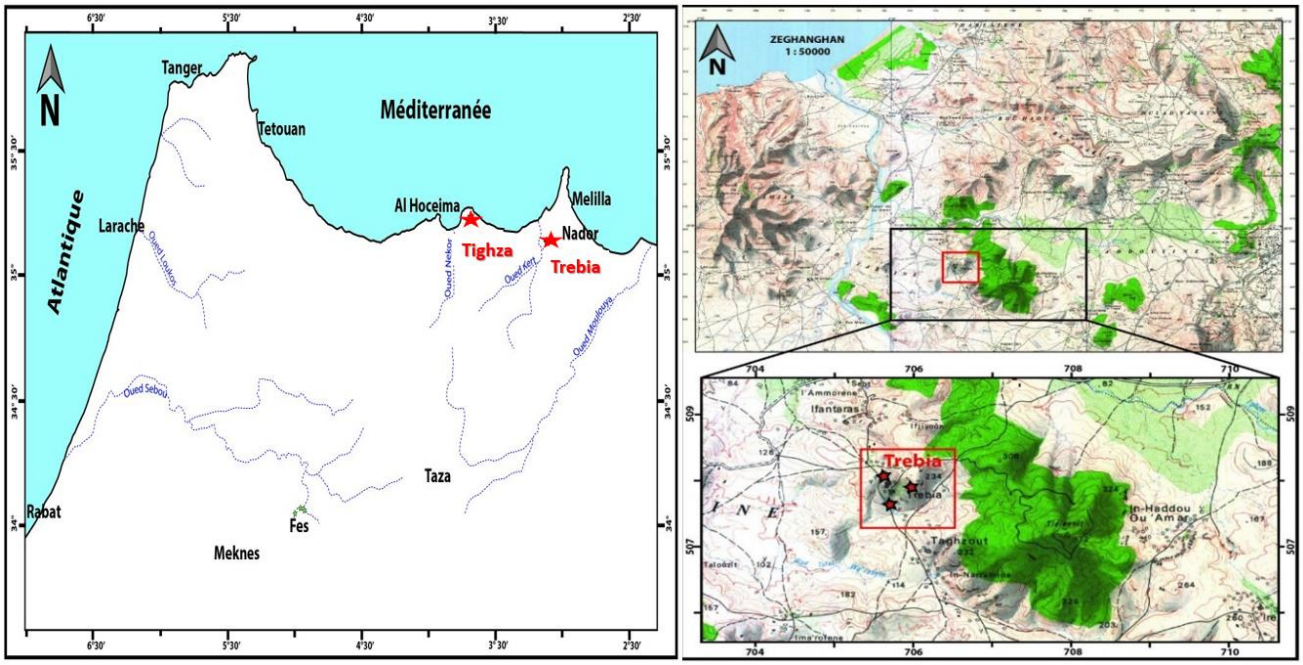


Figure III-9 : Localisation de la bentonite naturelle (Trebia).

Afin de déterminer les propriétés physico-chimiques de la bentonite naturelle, trois sites de prélèvement ont été retenus (Figure III-9). Sur le terrain, une dizaine de kilogrammes de bentonite naturelle ont été prélevés manuellement dans un seau propre à l'aide d'une truelle de jardinage à une profondeur de 20 cm. Au laboratoire, le matériau a été homogénéisé, concassé et broyé dans un mortier afin d'obtenir une poudre fine. L'échantillon a été séché à l'étuve à 110 °C pendant 24 h puis a été tamisée et la fraction inférieure à 100 µm a été recueillie.

III-2.2. Composition chimique des bentonites brute et calcinées

La détermination de la composition chimique de la bentonite avant et après traitement thermique a été effectuée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Le Tableau III-5 montre les compositions chimiques des bentonites brute et calcinées. Les

principaux composants de ces échantillons sont le silicium et l'aluminium tandis que Ca, Mg, Fe, K sont présents en faibles teneurs. Ainsi, l'évolution de bentonite après le traitement thermique a montré qu'il n'y a pas eu de variation ou de changement significatifs dans les compositions chimiques entre les différentes bentonites étudiées.

Tableau III-5 : Composition chimique des bentonites brute (raw-Be) et calcinées (Be550 et Be750).

	Wt(%)		
	raw-Be	**Be550**	**Be750**
Na	2.2	2.6	1.5
Mg	3.3	2.0	1.9
Al	24.1	26.7	27.3
Si	60.6	59.8	60.2
K	0.8	1.0	0.6
Ca	2.2	1.1	0.9
Fe	6.7	6.8	7.5

III-2.3. Cinétique d'adsorption

Le temps de contact est un paramètre important pour l'utilisation efficace d'un adsorbant ainsi que pour déterminer la durée optimale d'obtention de l'adsorption maximale. L'étude de la cinétique d'adsorption de nickel par raw-Be a été réalisée pendant une durée comprise entre 0 et 72 h à température ambiante et à pH 7. La concentration initiale en nickel a été fixée à 65 mg/L et la quantité d'adsorbant à 0,4 g. L'agitation a été réalisée à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse de 80 tr/min. La Figure III-10 représente la variation de la quantité adsorbée de nickel par raw-Be en fonction du temps. Les résultats obtenus révèlent que l'adsorption de nickel est relativement rapide sur raw-Be puisque l'équilibre est atteint au bout de 30 min.

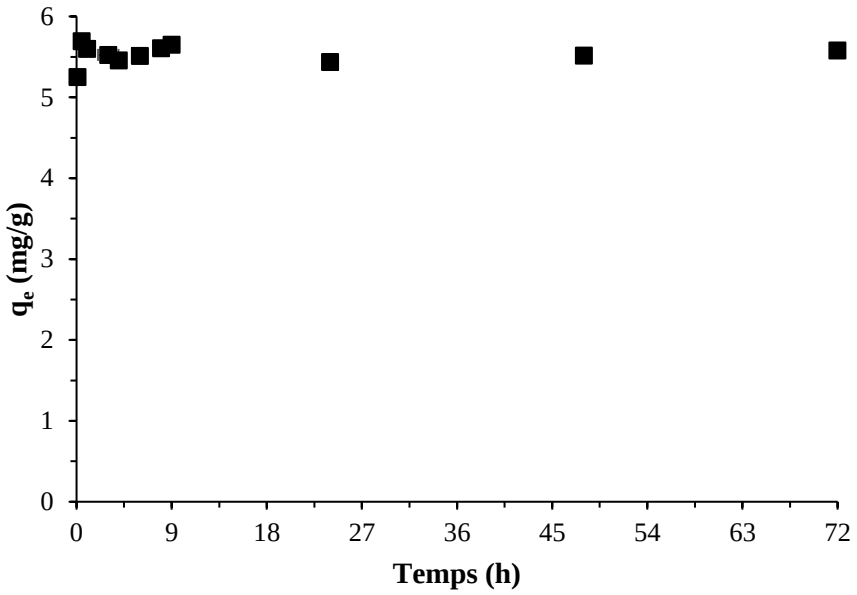


Figure III-10 : Cinétique d'adsorption du nickel par la bentonite brute.

III-2.4. Adsorption du nickel par Raw-Be et Be550 en présence d'acide humique

L'objectif de cette étude a été de comprendre l'effet de la matière organique (acide humique commercial, fourni par Sigma Aldrich) sur la rétention du nickel. Les expériences ont été effectuées avec deux concentrations de matière organique dissoute (30 et 60 mg/L). Deux concentrations en nickel ont été étudiées (50 et 120 mg/L, respectivement). Ces concentrations ont été choisies en fonction de celles trouvées dans les effluents industriels. Les rapports solide-liquide utilisé et les conditions expérimentales sont les mêmes que celles mentionnées précédemment dans la section (III-1).

La matière organique dissoute considérée (acide humique) a une structure macromoléculaire, avec seulement une petite fraction de groupes libres d'interagir avec les ions métalliques [44]. Il a été démontré que la matière organique dissoute régit la distribution du nickel dans l'environnement [45]. Il est apparu que l'efficacité de rétention du nickel augmentait avec l'augmentation de la concentration d'acide humique pour raw-Be et Be550 (Figure III-11). Cela peut s'expliquer par la présence de groupes carboxyle, amine et phénolique [44] en tant que groupes fonctionnels jouant un rôle important dans l'adsorption du nickel sur ces matériaux.

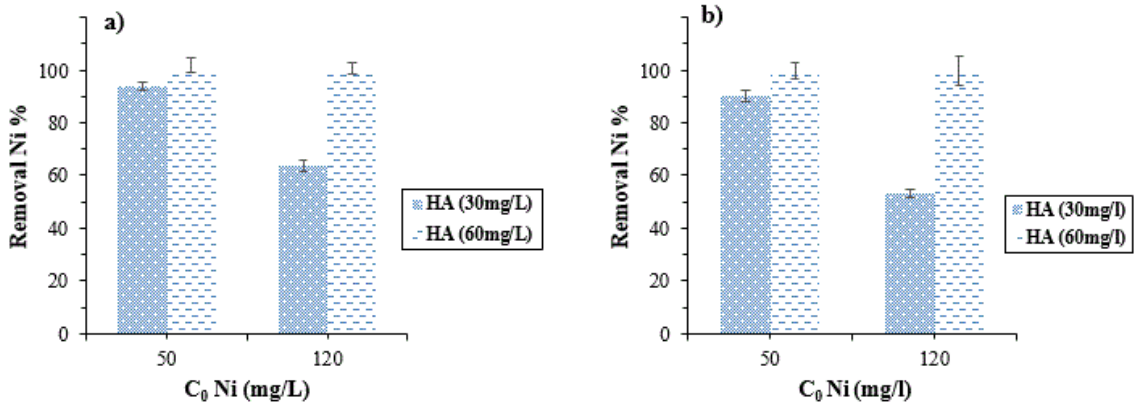


Figure III-11 : Effet de la matière organique dissoute (acide humique) sur la rétention du nickel sur raw-Be (a) et Be550 (b).

Ces résultats corroborent d'ailleurs ceux observés dans la littérature [46–48] sur l'influence de la matière organique dissoute sur l'adsorption du nickel. Ces auteurs ont expliqué ces résultats par la capacité d'échange cationique élevée de la matière organique et sa capacité à former des complexes avec le nickel. Cette interprétation est cohérente avec les résultats obtenus dans le chapitre II.

III-3. Bilan du chapitre

Ce travail a permis de mieux comprendre l'effet du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques et le pouvoir adsorbant de la bentonite brute (raw-Be) et après calcination (Be550 et Be750). Les résultats obtenus ont montré que, par calcination, différentes transformations se produisaient, notamment une augmentation de la surface spécifique avec la température. Les isothermes d'adsorption dans le système à un seul composant ont révélé que les capacités d'adsorption du nickel et de l'argent étaient nettement supérieures à celles des matériaux de composition similaire (Table III-4), et ont également montré que l'adsorption du nickel et de l'argent était mieux décrite par le modèle de Langmuir, ce qui indique la nature homogène de la surface de l'adsorbant avec des sites d'adsorption identiques et que l'adsorption se fait en monocouche. Raw-Be et Be550 ont démontré une bonne efficacité d'adsorption vis-à-vis de l'élimination du nickel et de l'argent, même dans les effluents naturels. Par conséquent, vue l'efficacité mise en évidence pour la rétention du nickel et de l'argent, la bentonite est apte à être utilisée en tant qu'adsorbant actif pour le traitement des effluents contaminés en amont du traitement par la STEP. En comparaison, les résultats obtenus dans ce travail révèlent que le traitement thermique à 550 °C sur la bentonite et la diatomite (chapitre II) conduit à l'augmentation de capacité d'adsorption la plus importante. En outre, la bentonite calcinée à 550 °C présente des capacités d'adsorption plus élevées par rapport à la diatomite calcinée à la même température, ce qui suit pleinement la variation de la surface spécifique. De manière générale, on peut conclure que le traitement thermique à 550 °C a un impact positif sur les propriétés d'adsorption de ces deux matériaux.

Parmi les méthodes d'activation vues au chapitre 1, le chapitre suivant va porter sur les caractéristiques de la bentonite activée par du carbonate de sodium (Na_2CO_3) avec ou sans calcination afin de comparer l'impact de différentes méthodes d'activation sur le même solide et les propriétés qui en découlent.

Références

[1] Ranelovic, M. S., Purenovic, M. M., Matovic, B. Z., Zarubica, A. R., Momčilovic, M. Z., Purenovic, J. M., Structural, textural and adsorption characteristics of bentonite-based composite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 195, 67–74.

[2] John. W. Anthony, Richard. A .Bideaux, Kenneth. A. Bladh, M. C. N., Handbook of Mineralogy II.Silica, Silicates. 1995.

[3] Murray, H. H., Chapter 6 Bentonite Applications. *Dev. Clay Sci.* 2006, 2, 111–130.

[4] Chamley, H., Clay Formation Through Weathering. *Clay Sedimentol.* 1989, 21–50.

[5] Decarreau, A., Mat, A. D., Clay Materials: Structure, Properties and Applications.Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français Des Argiles. 1990.

[6] Liang, X., Lu, Y., Li, Z., Yang, C., Niu, C., Su, X., Bentonite/carbon composite as highly recyclable adsorbents for alkaline wastewater treatment and organic dye removal. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017, 241, 107–114.

[7] Koch, D., Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Appl. Clay Sci.* 2002, 21, 1–11.

[8] Chen, W. J., Hsiao, L. C., Chen, K. K. Y., Metal desorption from copper(II)/nickel(II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant. *Process Biochem.* 2008, 43, 488–498.

[9] Steudel, A., Batenburg, L. F., Fischer, H. R., Weidler, P. G., Emmerich, K., Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Appl. Clay Sci.* 2009, 44, 95–104.

[10] Zhang, Y., Zhao, Y., Zhu, Y., Wu, H., Wang, H., Lu, W., Adsorption of mixed cationic-nonionic surfactant and its effect on bentonite structure. *J. Environ. Sci. (China)* 2012, 24, 1525–1532.

[11] Saleem, M., Tanveer, F., Ahmad, A., Gilani, S. A., Correlation between shoulder pain and functional disability among nurses. *Rawal Med. J.* 2018, 43, 483–485.

[12] Bertagnolli, C., Kleinübing, S. J., Gurgel, M., Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Appl. Clay Sci.* 2011, 53, 73–79.

[13] Oliveira, M. F., da Silva, M. G. C., Vieira, M. G. A., Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite. *Appl. Clay Sci.* 2019, 168, 366–373.

[14] Krupskaya, V., Novikova, L., Tyupina, E., Belousov, P., Dorzhieva, O., Zakusin, S., Kim, K., Roessner, F., Badetti, E., Brunelli, A., Belchinskaya, L., The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. *Appl. Clay Sci.* 2019, 172, 1–10.

[15] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 345, 1361–1403.

[16] Freundlich, H., Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 1906, 57, 385–470.

[17] Zhi-rong, L., Shao-qi, Z., Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Saf. Environ. Prot.* 2009, 88, 62–66.

[18] Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenes, M. L., Silva, M. G. C., Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. *J. Hazard. Mater.* 2010, 176, 109–118.

[19] Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi-Ayadi, M., Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* 2005, 185, 391–397.

[20] Jaynes, W. F., Bigham, J. M., Charge reduction, octahedral charge , and lithium retention in heated , li-saturated smectites. *Clays Clay Miner. J.* 1987, 35, 440–448.

[21] Xu, W., Johnston, C. T., Parker, P., Agnew, S. E., Infrared study of water sorption on Na- , Li- , Ca- , and Mg-exchanged (SWy- 1 and SAz- 1) Montmorillonite. *Clays' Clay Miner.* 2000, 120–131.

[22] Er-ramly, A., Physicochemical and Mineralogical Characterization of Moroccan Bentonite of Trebia and Its Use in Ceramic Technology. *Am. J. Phys. Chem.* 2014, 3, 96.

[23] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. *John Wiley Sons* 2001.

[24] Farmer, V. C., Infrared spectra of minerals. *Mineral. Soc. Monogr. 4* 1974, 539.

[25] Kok, M. V., Thermogravimetry of selected bentonites. *Energy Sources* 2002, 24, 907–914.

[26] Zaitan, H., Bianchi, D., Achak, O., Chafik, T., A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina. *J. Hazard. Mater.* 2008, 153, 852–859.

[27] Uddin, M. K., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals , with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 2017, 308, 438–462.

[28] Shichi, T., Takagi, K., Clay minerals as photochemical reaction fields. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2000, 1, 113–130.

[29] Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., Developments in Clay Science. 2006, p. 261.

[30] Pablo, L. De, Chávez, M. L., Abatal, M., Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 1276–1286.

[31] Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenes, M. L., Silva, M. G. C., Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 362–371.

[32] Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez, Removal Of Heavy Metals From Waste Waters By Natural And Na-Exchanged Bentonites. *Clays Clay Miner.* 2003, 51, 475–480.

[33] Carvalho, W. A., Vignado, C., Fontana, J., Ni (II) removal from aqueous effluents by silylated clays. *Hazard. Mater.* 2008, 153, 1240–1247.

[34] Ansanay-Alex, S., Lomenech, C., Hurel, C., Marmier, N., Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite. *Int. J. Nanotechnol.* 2012, 9, 204–215.

[35] Karabakan, A., Karabulut, S., Denizli, A., Yürüm, Y., Removal of Silver (I) from Aqueous

Solutions with Low-rank Turkish Coals. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2003, 135–144.

[36] Ghassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-mostaedi, M., Zaheri, P., Ghannadi, M., Taheri, H., Adsorption of Ag , Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 950–955.

[37] Rahmatpour, S., Shirvani, M., Mosaddeghi, M. R., Retention of silver nano-particles and silver ions in calcareous soils : Influence of soil properties. *J. Environ. Manage.* 2017, 193, 136–145.

[38] El Ouardi, Y., Branger, C., Toufik, H., Laatikainen, K., Ouammou, A., Lenoble, V., An insight of enhanced natural material (calcined diatomite) efficiency in nickel and silver retention: application to natural effluents. *Environ. Technol. Innov.* 2020, 18, 100768.

[39] Li, C., Zhong, H., Wang, S., Xue, J., Zhang, Z., A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2015, 470, 258–267.

[40] Mohan, D., Singh, K. P., Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse F an agricultural waste $. *Water Res.* 2002, 36, 2304–2318.

[41] EU, Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC,84/491/EEC,. *Off. J. Eur. Union* 2008, L348/84-L348/97.

[42] Vorkamp, K., Sanderson, H., European Environmental Quality Standards (EQS) Variability Study: Analysis of the Variability between National EQS Values across Europe for Selected Water Framework Directive River Basin-Specific Pollutants. 2016.

[43] Aalaoul, M., Azdimousa, A., El Hammouti, K., Bentonite's reserves Geometry of Trebia deposit in Nador region (North eastern Morocco); Contributions of geophysical surveys and core drilling campaign. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015, 6, 3564–3573.

[44] Sheng, G., Wang, S., Hu, J., Lu, Y., Li, J., Dong, Y., Wang, X., Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2009, 339, 159–166.

[45] Lenoble, V., Meouche, W., Laatikainen, K., Garnier, C., Brisset, H., Margaillan, A., Branger, C., Assessment and modelling of Ni(II) retention by an ion-imprinted polymer: Application in natural samples. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 448, 473–481.

[46] Calace, N., Deriu, D., Petronio, B. M., Pietroletti, M., Adsorption isotherms and breakthrough curves to study how humic acids influence heavy metal-soil interactions. *Water. Air. Soil Pollut.* 2009, 204, 373–383.

[47] Mellis, E. V., Cruz, M. C. P. da, Casagrande, J. C., Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. *Sci. Agric.* 2004, 61, 190–195.

[48] Refaey, Y., Jansen, B., Parsons, J. R., de Voogt, P., Bagnis, S., Markus, A., El-Shater, A. H., El-Haddad, A. A., Kalbitz, K., Effects of clay minerals, hydroxides, and timing of dissolved organic matter addition on the competitive sorption of copper, nickel, and zinc: A column experiment. *J. Environ. Manage.* 2017, 187, 273–285.

Sommaire

Chapitre IV : Impact de l'activation chimique par le carbonate de sodium et des activations chimique et thermique combinées sur les propriétés de la bentonite **155**

IV-1. Enhancing clay adsorption properties: a comparison between chemical and combined chemical/thermal treatments 156

1. Introduction 157

2. Materials and Methods 158
2.1. Reagents and vessel 158
2.2. Solids preparation 158
2.3. Solids characterization 159
2.4. Adsorption experiments 159
2.5. Theoretical and calculations fundamentals 161

3. Results and discussion 162
3.1. Physico-chemical characterization of the considered materials 162
3.2. Morphology and characterization of the considered materials 163
3.3. Kinetic adsorption 165
3.4. Nickel and silver retention in single-component systems 166
3.5. Nickel and silver retention in binary-component systems 169
3.6. Nickel and silver retention in natural effluents. 170
3.7. Regeneration study 173

4. Conclusions 174

IV-2. Etudes complémentaires 176
IV-2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 176
IV-2.2. Analyse thermique (ATD/ATG) 176
IV-2.3. Adsorption du nickel et de l'argent par Na-Be et Na-Be450 en présence d'acide humique 177
IV-2.4. Valorisation de la bentonite 178

IV-3. Bilan du chapitre 180

Références 181

Chapitre IV : Impact de l'activation chimique par le carbonate de sodium et des activations chimique et thermique combinées sur les propriétés de la bentonite

A la suite des chapitres précédents présentant l'influence d'un traitement thermique sur les propriétés d'adsorption de la diatomite et de la bentonite vis-à-vis du nickel et de l'argent, ce chapitre vise à mettre en évidence l'impact de l'activation chimique par le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et par l'activation chimique et thermique combinées sur les propriétés physico-chimiques et sur les propriétés d'adsorption de la bentonite. Le but de ce chapitre est de statuer sur l'impact de différentes méthodes d'activation sur le même matériau. Ce travail a été valorisé sous la forme d'une publication soumise dans le journal Groundwater for Sustainable Development (Juillet 2020).

IV-1. Enhancing clay adsorption properties: a comparison between chemical and combined chemical/thermal treatments.

Y. El Ouardi[a-b-c], V. Lenoble[a], C. Branger[b], K. Laatikainen[d], B. Angeletti[e], A. Ouammou[c]

[a] Université de Toulon, Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, MIO, France

[b] Université de Toulon, MAPIEM, Toulon, France

[c] Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz, LIMOM Laboratory, Dhar El Mehraz B.P. 1796 Atlas, Fès 30000, Morocco

[d] Lappeenranta-Lahti University of Technology, Laboratory of Computational and Process Engineering, P.O. Box 20, FI-53851 Lappeenranta, Finland

[e]Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, France

Abstract

A Moroccan bentonite was activated by sodium carbonate (Na-Be), and by a combined chemical and thermal activation (Na-Be450). The materials characterization was performed by XRD, SEM and porosity measurements. The efficiency of Na-Be and Na-Be450 as low-cost adsorbents to remove nickel and silver from aqueous solution was checked. The Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich models were used for the analysis of equilibrium isotherms. Na-Be and Na-Be450 demonstrated a good removal efficiency towards nickel and silver, even in complex effluents (industrials wastewaters). The regeneration study proved that Na-Be450 presented all the characteristics of an efficient material for nickel removal.

1. Introduction

The fight against environmental pollution has become the priority of many agencies/associations and commissions for environmental protection in the entire world. All pollutants from industrial or human origin can have very serious consequences for animals and plants [1–3]. For example, discharges of polluted water from factories into rivers kill thousands of aquatic creatures like fishes [4,5]. In general, among the chemical substances likely to constitute a danger for aquatic life, metal elements like Ag, As, Cu, Cr, Ni, Pb, or Zn [6–8] rank on top. These elements are increasingly used in many industrial sectors [9]. Consequently, there is a necessity to treat industrial effluents contaminated with metals before their discharge into the receiving water bodies. In Morocco, the craft sector is a buoyant and dynamic sector of the country's economy, especially developed in the region Fez-Meknes, where the brassware industry poses a significant risk for the environment by releasing effluents heavily contaminated by nickel and silver.

In recent years, nickel and silver in wastewater pose a very serious threat for ecosystems and human health [10–13]. Nickel, a metal known to be carcinogenic, is widely used in modern industries [11]. In addition, the exposures to small quantities of nickel on a long timescale can cause irritation and allergic reactions, in particular itchy skin [14]. Silver is considered as an emerging contaminant due to its increasing use based on its bactericidal properties [15,16]. Exposures to silver over a long period can lead to the appearance of a characteristic irreversible pigmentation of the skin and/or the eyes [17]. The United States Environmental Protection Agency (US EPA) has set specific nickel limits for wastewater effluents: 0.2 mg/L for long-term effluent reuse and 2 mg/L for short-term effluent reuse [18]. The US EPA, under the safe drinking water act, sets the contaminant level for silver in drinking water at 0.1 mg/L [19]. The European Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption sets a limit for nickel in drinking water at 20 µg/L [20]. European Environmental Quality Standards (EQS) recommends that the silver concentration in drinking water does not exceed 5µg/L [21]. Recently, there has been a considerable effort to develop efficient technologies to lower the levels of metal elements in water intended for human consumption. The conventional technologies for removing metals from wastewater include many processes such as precipitation [22,23], ion exchange [24,25], adsorption [26,27], coagulation [28,29] and reverse osmosis [30]. Among these, adsorption received considerable interest due many advantages over conventional methods (i.e., chemical precipitation, ion exchange, membrane filtration and coagulation-flocculation) such as the low cost, the high efficiency and the regeneration of the adsorbents.

The effectiveness of removing pollutants (such as metals) from effluents through an adsorption process strongly depends on the physical properties and chemical composition of the adsorbents [31]. Various natural adsorbents have been used in the adsorption process: kaolinite [32,33], activated carbon [34,35], natural and synthetic zeolites [36,37] or clays [31,38]. The cost of the adsorbent is a key point for its commercial and industrial use. Recently, the use of bentonite for adsorption or removal of heavy metals in effluents has been the focus of many studies because of its important economic benefits [39–41]. To increase the application

range of bentonite use, there is a need to improve its physico-chemical properties. Numerous physical and chemical methods have been examined in that purpose, such as acid activation [42,43], heat treatment [39,44] and treating with a cationic surfactants [45,46]. Nevertheless, none of the above-mentioned works did study the impact of such bentonite activation neither on nickel and silver retention nor on the competition of divalent metal ions such as nickel with monovalent metal ions silver for the adsorption sites.

The aim of this study was to activate bentonite with sodium carbonate (Na-Be) and by combined chemical and thermal activation (Na-Be450), to increase its adsorption capacity to remove nickel and silver from simple and complex media. The main purpose of the activation bentonite by sodium carbonate is the modification of its physico-chemical properties by modifying its specific surface area and increasing its cation exchange capacity. Furthermore, in this work, the chemical activated (Na-Be) will be subjected to thermal activation by heating at 450 °C (Na-Be450) to enhance its adsorption performance towards nickel and silver. The idea was to take advantage of the demonstrated improving effect of thermal treatment on materials [27] and to compare with chemical activation, a simpler activation method. The materials were tested in a matrix of increasing complexity to finally be tested in natural effluents: tap water, river water as well as effluents from brassware industry. In view of a potential industrial process, the material regeneration was also checked.

2. Materials and Methods

2.1.Reagents and vessel

MilliQ water (resistivity 18.2 MΩ, TOC < 10 µg/l, Millipore, Milli-Q system) was used to prepare all the solutions mentioned below. Nickel (II) nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$, 99.9%) was used as received from Sigma Aldrich. Silver nitrate ($AgNO_3$, ≥99.7%),Sodium carbonate (Na_2CO_3, ≥99.5%) were used as received from Fisher Scientific. N-(2-Hydroxyethyl)piperazine-N-2-ethanesulfonic Acid (HEPES, ≥99 %) from Fisher Scientific was used to buffer the solutions.

For all experiments, vessels (Corning® tubes, syringes, filters, etc.) were pre-cleaned before use with HNO_3 washing (10%, Fisher, Analytical Grade) then thoroughly rinsed with milliQ water.

2.2.Solids preparation

In this study, a natural bentonite was sampled in Trebia deposit in northeastern Morocco. The raw bentonite was sieved and the fraction below 100 µm was collected. Then, the material was firstly activated by chemical activation with 4% (w/w) (4 g sodium carbonate/100 g bentonite). Na_2CO_3 was added to boiling water (about 500 ml, MilliQ water) containing bentonite as a suspension. The mixture was boiled for 1 hour and then the dispersion was cooled and allowed to settle. The supernatant was filtered, and The settled bentonite was washed twice with deionized water. Finally, the solid was collected and dried in an oven at 105 °C [47]. The chemically-modified bentonite was then submitted to heating treatment under air at 450 °C, in a programmable furnace applying a heating rate of 5 °C/min, with a constant cooling rate of 5

°C/min. The samples were left in the furnace for 24h at the calcination temperature. The obtained materials will hereafter be labelled as Raw-Be for raw bentonite, Na-Be for the modified bentonite by chemical activation, then Na-Be450 for the modified bentonite by combined chemical and thermal activation.

2.3.Solids characterization

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were obtained with a X'Pert Pro panalytical diffractometer using a CuK_α radiation at 40 kV and 30 mA with a scan range of 5–70 °2θ, a scan speed of 0.02 °2θ per 2s, and a step size of 0.02 °2θ.

Fourier-Transform InfraRed (FTIR) spectra were obtained on a Bruker Vertex70 spectrometer equipped with a D-LaTGS-detector (L-alanine doped triglycine sulfate). About 1 mg of sample was mixed with approximately 300 mg of dried KBr and pressed to get pellets. The measurements were carried out over the range 4000–400 cm^{-1} in the transmittance mode, with a spectral resolution of 4 cm^{-1}.

Thermal Gravimetric and Differential thermal analyses (TGA/DTA) were realized using a Model DTG 60 type SHIMADZU equipment. Thermal analyses TGA/DTA were carried out from ambient temperature to 1000 °C, under air and at a heating rate of 5 °C/min.

For scanning electron microscopy (SEM), samples were metalized by a thin gold layer and SEM images were taken using a Supra 40 VP microscope (Gemini). This equipment has an Oxford 7060 X-ray spectroscopy system through dispersive energy (EDX), which enables qualitative evaluation of the chemical composition.

The specific surface areas were determined according to the Brunauer Emmet–Teller (BET) equation with nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77K using a Micrometrics Gemini V apparatus.

2.4.Adsorption experiments

Aqueous solutions of nickel and silver were prepared by dissolving $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ and/or $AgNO_3$, in milliQ water to reach the desired concentrations. For all experiments, trace metal concentrations in solution were measured using ICP-OES (Perkin Elmer — Optima 7300 DV).

The kinetic studies determination was carried out at room temperature and pH 7.0 (using HEPES buffer) in 50 mL Corning© tubes by mixing 0.4 g of adsorbent to 40 mL of a 50 mg/L nickel solution. The samples were shaken for a time interval between 0 and 72h.

The batch adsorption experiments were carried out at room temperature in 50 mL Corning© tubes by mixing a fixed amount of adsorbent (0.4 g) with 40 mL of aqueous solution of nickel or silver. The mixture was shaken with an orbital shaker at a speed of 80 rpm during 90 min. The pH of the dispersions was adjusted to 7.0 using HEPES buffer. All experiments were carried out in duplicate. At the end of adsorption experiments, dispersions were centrifuged at 5000 rpm for 5 min. The supernatant was then filtered with syringe filters (0.45µm, Surfactant - Free Cellulose Acetate, Sartorius). The filtrates were acidified with suprapur® HNO_3 at pH < 2 and stored at 4 °C before analysis for their nickel and silver content.

Equilibrium isotherms for nickel and silver were obtained by performing batch adsorption studies: nickel and silver retention were studied on Raw-Be, Na-Be and Na-Be450 over a wide concentration range, from 15 to 120 mg/L. These values were chosen to frame the real contaminant levels in the most contaminated considered effluent (around 80 and 42 mg/L for nickel and silver, respectively, Table IV-1).

As Na-Be and Na-Be450 gave the most promising results, they were further used for the simultaneous removal of nickel and silver for the rest of the experiments. Nickel and silver competition on Na-Be and Na-Be450 were studied in binary-component system. The experiments were carried out a mass ratio of 1:1 Ni:Ag, with nickel and silver concentrations equally ranging between 15 to 120 mg/L in buffered milliQ water at pH 7 for 90 min. Nickel and silver retention on Na-Be and Na-Be450 were studied in real effluents by batch adsorption experiments. Effluents from the brassware industry (A) and effluents from Sebou (S1, S2) and Fez (F1, F2) rivers were tested in this study. Effluent brassware was directly collected into the rinsing baths before discharge in Fez river. The effluents from Fez and Sebou rivers were collected downstream from Fez city and downstream from the confluence with Fez river respectively, either during a period of brassware fabrication (F1 and S1) or during a non-working day (F2 and S2). The composition of each effluent is presented in Table IV-1.

Table IV-1 : Physico-chemical characterization of the tested effluents: brassware (A), and Fez (F1 and F2) and Sebou (S1 and S2) rivers. Index 1 refers to a period of brassware fabrication and index 2 refers to a non-working day.

	Ni (µg/L)	**RSD %**	**Ag (µg/L)**	**RSD %**	**pH**
A	$80.3 \cdot 10^3$	1.3	$41.7 \cdot 10^3$	0.31	8.55
F1	214.6	7.2	94.3	1.8	7.12
F2	59.5	1.4	51.1	1	6.67
S1	122.8	1.4	28.9	2.4	7.11
S2	20.4	2.6	5.1	1.1	6.96
EQS	20	-	5	-	-

EQS: Environmental Quality Standard.
RSD: Relative Standard Deviation.

In order to examine the reusability of the adsorbent, the used material was agitated with 10 mL of 0.05 mol/L HNO_3 for 30 min then washed three times with milliQ water to remove the excess of trace metals and acidity. Finally, the adsorbent was dried at 60°C for 24h. Then, nickel and silver adsorptions were repeated in the same conditions as before. The regeneration cycle was repeated five times. For all experiments, trace metal concentrations were measured using ICP-OES (Perkin Elmer — Optima 7300 DV).

2.5.Theoretical and calculations fundamentals

Several models can be used to express the adsorption mechanism of solute on an adsorbent. The amount of the metal ion adsorbed per unit mass of the adsorbent at equilibrium, q_e (mg/g), and the adsorption rate (%) were calculated from the expressions:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \qquad [IV\text{-}1]$$

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad [IV\text{-}2]$$

where C_0 (mg/L) is the metal ion initial concentration in the solution, Ce (mg/L) is the metal ion concentration at equilibrium in the dissolved phase, m is the mass of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

In this work, the pseudo-first-order kinetic, the pseudo-second-order kinetic and the intra-particle models were used to study the kinetic behavior of nickel on the surface of the modified bentonite by chemical activation (Na-Be) and the modified bentonite by combined chemical and thermal activation (Na-Be450).The kinetic model of pseudo-first-order proposed by Lagergren [48] is generally applicable over the initial 20 to 30 minutes of the adsorption process [49]. This model assumed that the adsorption process is reversible [50].

This model is expressed by the following equation:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{K_1}{2.303} t \qquad [IV\text{-}3]$$

Contrarily to the pseudo-first-order model, the pseudo-second-order kinetic model, developed by Ho and McKay [51], predicts the behavior over the whole range of adsorption time scale. The pseudo-second-order model is based on the assumption that the rate-limiting step may be chemisorption, which involves valence forces by electron sharing or exchange between the adsorbate and the adsorbent [52]. The pseudo-second-order equation is given by the following expression:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad [IV\text{-}4]$$

where k_1 is the rate constant of pseudo-first-order in min^{-1} and k_2 is the rate constant of pseudo-second-order in (g mg^{-1} min^{-1}) and q_t and q_e are the amount of solute adsorbed at time t and at equilibrium, respectively.

The intra-particle diffusion model proposed by Weber and Morris [53] has been widely applied for the analysis of adsorption kinetics. This model assumes that the overall adsorption rate is controlled by the rate of adsorbate diffusion within the adsorbent pores [54]. The intra-particle diffusion model given by:

$$q_t = K_3 t^{1/2} + C \qquad [IV\text{-}5]$$

Where K_3 (mg g^{-1} $min^{-1/2}$) is the constant of intra-particle diffusion and C (mg/g) is related to the boundary layer thickness.

Equilibrium isotherms for nickel and silver were obtained by performing batch adsorption studies.

The adsorption data were analyzed using Langmuir [55] and Freundlich [56] models. Langmuir model is based on a homogeneous surface with a finite number of identical sites. It also assumes that there is no interaction between the adjacent sites. Langmuir equation is expressed as:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad \text{[IV-6]}$$

where q_m (mg/g) refers to the maximum adsorption capacity and K_L (L/mg) is the Langmuir constant.

Freundlich model supposes that adsorption occurs onto a heterogeneous surface. This model is expressed by the following equation:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{[IV-7]}$$

Freundlich linearization follows:

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{ Ln } C_e \qquad \text{[IV-8]}$$

where K_F and n are Freundlich constants related to the adsorption capacity and the strength of adsorption respectively.

The Langmuir–Freundlich equation (Sips, 1948) is given by:

$$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}} \qquad \text{[IV-9]}$$

where q_e is the adsorbed amount at equilibrium (mg/g), q_m the L–F maximum adsorption capacity (mg/g), C_e the adsorbate equilibrium concentration (mg/L), K_{LF} the equilibrium constant for a heterogeneous solid, and n_{LF} is the heterogeneity parameter.

Another parameter was considered: the rate of equilibrium adsorption reduction (Δ) [57]. It is the ratio of the difference between non-competitive equilibrium adsorption and competitive equilibrium adsorption to non-competitive adsorption observed at equilibrium:

$$(\Delta)\% = \frac{(q_i m - q_i mix)}{q_i m} \qquad \text{[IV-10]}$$

where $q_i m$ (mg/g) and $q_i mix$ (mg/g) are the maximum adsorption capacity of i species in the single component system and binary component system, respectively.

3. Results and discussion

3.1.Physico-chemical characterization of the considered materials

Fig.IV-1 presents the XRD patterns of the raw bentonite (Raw-Be) and modified bentonites by chemical activation (Na-Be) and combined chemical and thermal activation (Na-

Be450). The phases were identified using X'Pert Highscore software through the JCPDS database. The studied bentonites mostly consist of montmorillonite (Mt), feldspars (F) and small amounts of crystalline phases in the form of impurities quartz (Q). For Raw-Be, all peaks were located at 2θ = 5.9° (d= 14.9 Å), 19.8° (d= 4.4 Å), 34.1° (d= 2.6 Å), 35.8° (d= 2.5 Å) and 62.2° (d= 1.49 Å). Values of d-spacing = 14.9 Å, 4.4 Å, 2.6 Å, 2.5 Å and 1.49 Å, which correspond to the montmorillonite according to JCPDS database. Feldspars peak (F) [2θ = 27.7°] and quartz peak (Q) [2θ = 26.6°] with values of d-spacing = 3.2 Å and 3.3 Å for Feldspars and Quartz respectively, could also be observed. D-spacing series of smectites for Raw-Be demonstrated a reflection (d_{001}) at d-value of 14.9 Å. This diffraction peak shrinked to 13.3 Å after activation treatments. Thus, through the evolution of bentonite after activation treatments, a structural change can be noticed, especially the move of the characteristic montmorillonite peak at Bragg angles 2θ = 6.8°, which indicated that the exchange between sodium and calcium has occurred [58]. It has also to be noted the disappearance of the crystalline phases in forms of Quartz impurities (Q) with the activation treatments.

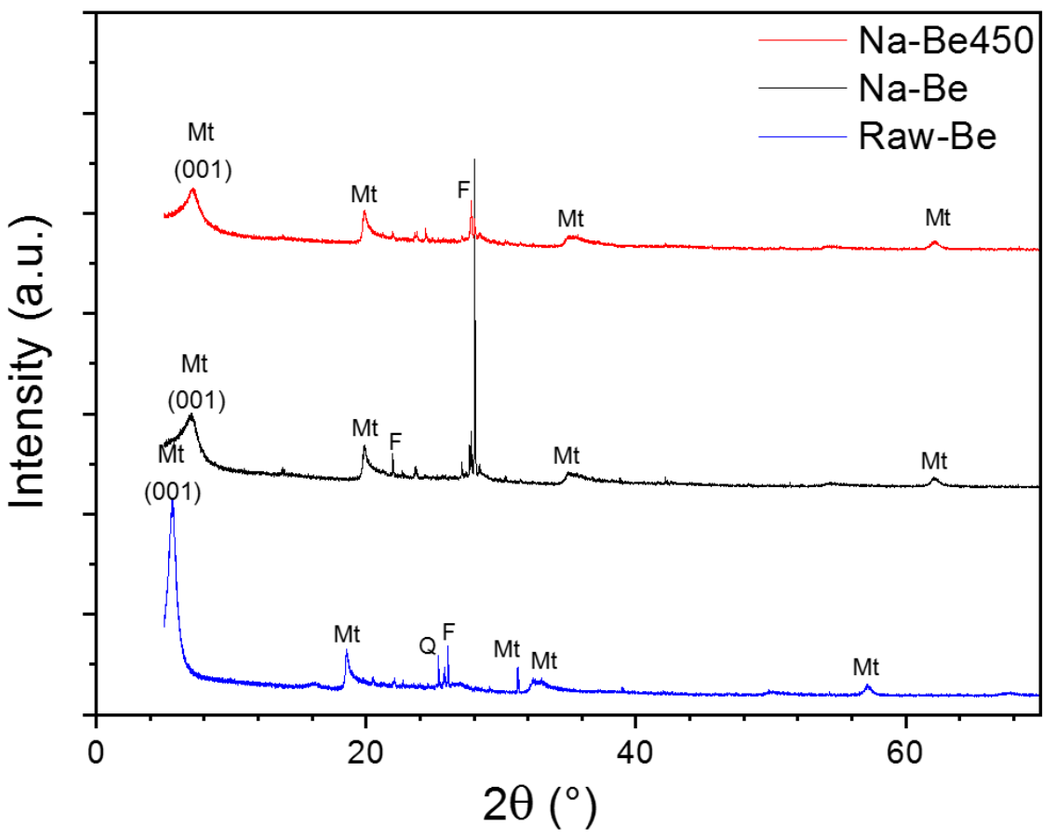


Figure IV-1 : Powder XRD profiles of Raw-Be, Na-Be and Na-Be450. (Mt: Montmorillonite, F: Feldspar, Q: Quartz).

3.2.Morphology and characterization of the considered materials

The morphology of Raw-Be (Fig. IV-2a), Na-Be (Fig. IV-2b) and Na-Be450 (Fig. IV-2c) showed an irregularity of the particles forming aggregates. The SEM pictures showed the classical general appearance of the montmorillonite, essentially constituted of sheets. As a matter of fact, smectites are demonstrated to be composed of one octahedral sheet centered between two tetrahedral sheets [31,59]. As seen from Figs. IV-2b to 2c, the evolution of

modified bentonite grain size during activation process could be observed. Fig. IV-2b and 2c showed a slight increase in particle roughness resulted by activation treatment.

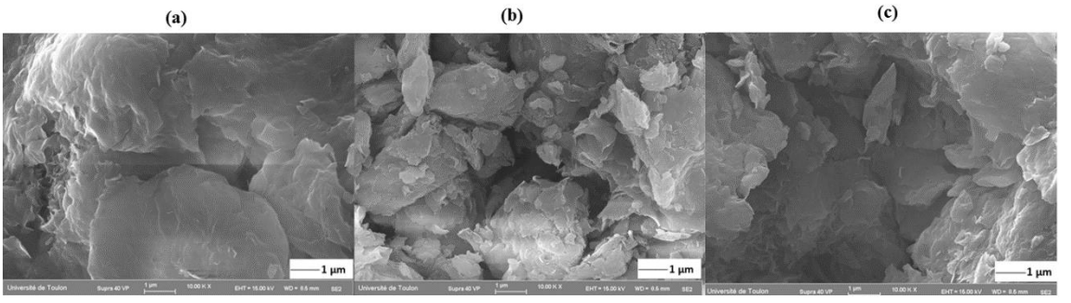


Figure IV-2 : SEM images of Raw-Be (a), Na-Be (b) and Na-Be450 (c).

Nitrogen adsorption/desorption experiments were performed on Raw-Be, Na-Be and Na-Be450 to study their porosity. Fig. IV-3a shows that the isotherms of modified bentonites are of type IV according to the IUPAC classification [60,61], which reveals the presence of mesopores in these materials. The specific surface area (determined by BET) and total pore volume of raw bentonite were 14.5 m^2/g and 0.063 cm^3/g, respectively. When considering Na-Be and Na-Be450, an increase in the BET surface area (44.9. m^2/g and 66.7 m^2/g respectively, Table IV-2) was measured. Na-Be450 bentonite has received maximum improvement in surface area (78%), compared to Na-Be (67%). The pore size of the modified bentonites followed the same trend as the specific surface area: Na-Be450 > Na-Be > Raw-Be. Na-Be and Na-Be450 were composed of micropores, mesopores and macropores (Fig. IV-3b). It can be concluded that the treatment has resulted in an important increase in specific surface and pore size, with a higher effect of the combined treatment. This is due to the removal of adsorbed and hydrated water molecules, and other impurities. The destruction of layers at the edges results in the release of aluminum or hydroxyaluminum cations and creates mesopores that were also induced by thermal treatment [62,63].

Table IV-2 : Surface area, total pore volume, and pore diameter of raw bentonite and modified bentonites.

Materials	BET surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
Raw-Be	14.5	0.063	4.9
Na-Be	44.9	0.078	6.6
Na-Be450	66.7	0.1	6.7

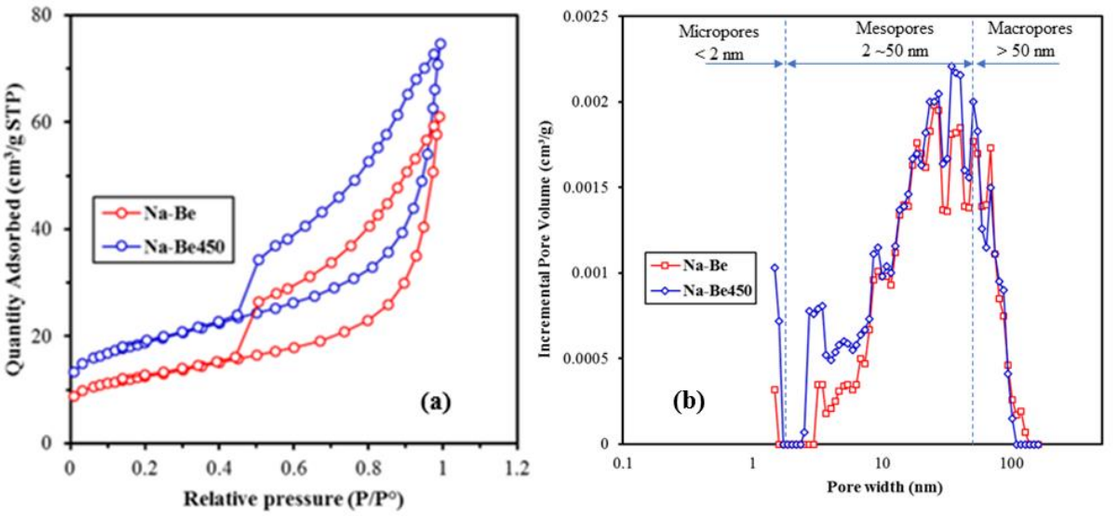


Figure IV-3 : Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) for modified bentonites Na-Be and Na-Be450.

3.3.Kinetic adsorption

The kinetic studies of Ni onto modified bentonites are presented in Fig. IV-4. The adsorption of nickel ions on modified bentonite was demonstrated to rapidly occur. The maximum adsorbed amount of Ni on Na-Be and Na-Be450 were 4.6 and 4.8 mg/g, respectively (Fig. IV-4a). The adsorption kinetics of Ni on Na-Be and Na-Be450 are examined with the pseudo-first-order (Fig. IV-4b), the pseudo-second-order kinetics model (Fig. IV-4c) and the intraparticle diffusion model (Fig.IV-4d). Table IV-3 shows the different kinetic parameters calculated from the graphical representation of these three models. According to the correlation coefficient (R^2) values, the kinetic model pseudo-second- order is the most reliable to describe the adsorption of nickel on the modified bentonites, which suggests that the adsorption process may be a chemisorption [64,65]. The values of the q_{eq}, calculated by the pseudo-second-order model (Eq (9)), are the closest to those determined experimentally, which indicates the suitability of this model to describe the adsorption of nickel on modified bentonites.

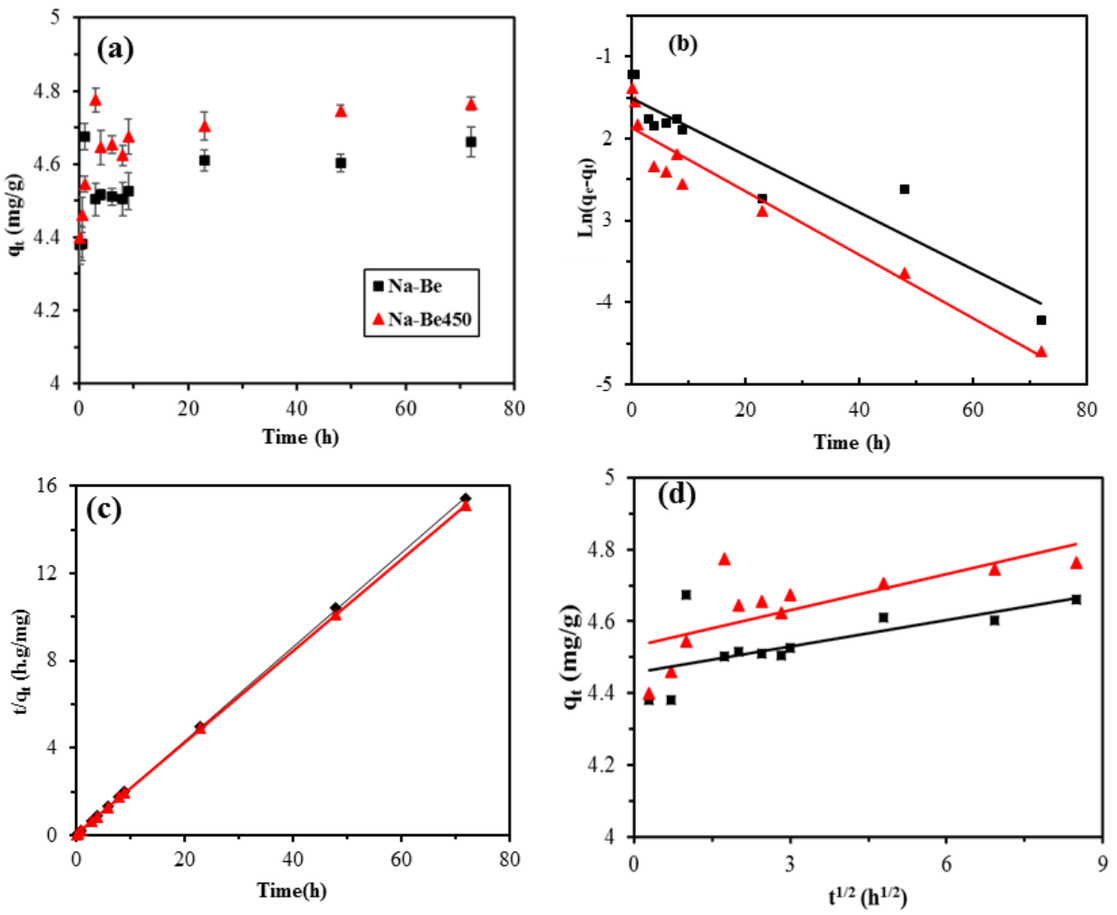


Figure IV-4 : Kinetic curve for nickel adsorption on Na-Be and Na-Be450. (a) Adsorbed amount as a function of time t; (b) Fit of pseudo-first-order kinetic model; (c) fit of pseudo-second-order kinetic model; (d) intraparticle diffusion model for Ni(II) adsorption o

Table IV-3 : Ni(II) adsorption rate coefficients for pseudo-first-order and pseudo-second-order models and intraparticle diffusion on Na-Be and Na-Be450.

Model	**Parameter**	**Adsorbent**	
Pseudo first order		Na-Be	Na-Be450
	$q_{,cal}$ (mg/g)	0.23	0.22
	K_1 (1/h)	0.035	0.043
	R^2	0.89	0.92
Pseudo second order	$q_{,cal}$ (mg/g)	4.65	4.76
	K_2 (mg/g.h)	1.59	1.93
	R^2	0.99	0.99
Intraparticle diffusion model	K_3 (mg/g.$h^{1/2}$)	0.024	0.034
	C (mg/g)	4.46	4.53
	R^2	0.78	0.81

3.4.Nickel and silver retention in single-component systems

The equilibrium isotherms in single component systems are presented in Fig. IV-5. The maximum nickel retention capacity (10.7 mg/g) was obtained for the modified bentonite by combined chemical and thermal activation (Na-Be450). The obtained results fully followed the

variation of specific surface with activation treatment S_{BET} (Na-Be450) > S_{BET} (Na-Be)) > S_{BET} (Raw-Be). In addition, nickel adsorption on Raw-Be in the tested experimental conditions caused the saturation of the adsorption sites of the considered material, compared to the activated bentonite which still demonstrated adsorption properties. This means that the activated treatment of Na-Be and Na-Be450 creates more active sites, leading to an improved retention ability.

The adsorption capacity for silver more rapidly reached saturation than for nickel, on each of the tested material. The maximum silver retention capacity (7.1 mg/g) was obtained for the modified bentonite by combined chemical and thermal activation (Na-Be450), which corroborates the results obtained for nickel. Adsorption isotherms were modeled by Langmuir (Eq (6)), Freundlich (Eq (8)), and L-F models (Sips) (Eq (9)). Based on the correlation coefficient (R^2) values (Table IV-4), Freundlich does not provide a good fit to the experimental data for both nickel and silver ions. The experimental data have been well fitted by Langmuir isotherm and Langmuir-Freundlich (Sips) models as can be observed in Table IV-4 and Fig. IV-5. These results predict a cooperative adsorption process involving adsorbent-adsorption interactions, which implies that the adsorbents present homogeneous adsorption sites [66]. The adsorption of nickel and silver ions may also be enhanced by ion exchange which occurs between the metal ions and the amounts of alkali and alkaline-earth metals in bentonites (e.g. Ni^{2+} can take the place of the exchangeable cations such as Na^{+}, Mg^{2+} and K^{+} in bentonite layer and interposed between the bentonite layers) [39]. As a matter of fact, the exchange process between sodium and calcium occurring during chemical treatment and demonstrated by XRD analysis, could enhance the adsorption capacities, as already demonstrated [67–69]. The results from this study suggests that the chemical activation (Na-Be) and the combined chemical and thermal activation (Na-Be450) could be an effective method to enhance the adsorption capacity of the bentonite.

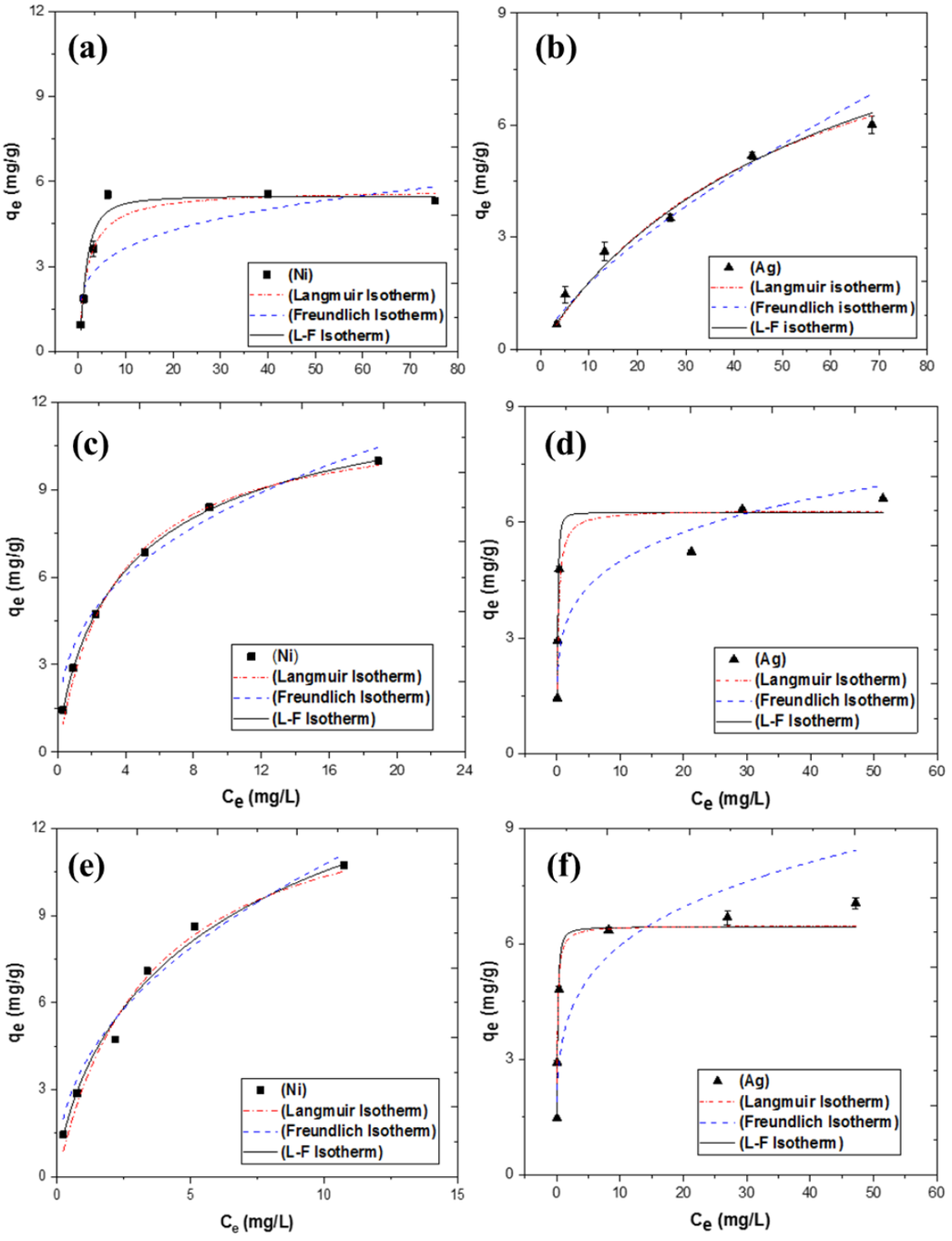


Figure IV-5 : Equilibrium isotherms for Ni adsorption onto (a) Raw-Be (c) Na-Be and (e) Na-Be450 as well as equilibrium isotherms for Ag adsorption onto (b) Raw-Be (d) Na-Be and (f) Na-Be450. Dotted, dash-dotted and solid lines represent Langmuir fitting, Freundlich and Langmuir-Freundlich fitting, respectively.

Table IV-4 : Langmuir, Freundlich and L-F parameters for Ni and Ag retention onto Raw-Be, Na-Be and Na-Be450 in single component systems.

System	**Metal**	**Model**	**Parameter**	**Adsorbent**		
Single-component system	Ni	Langmuir		Raw-Be	Na-Be	Na-Be450
			q_m (mg/g)	5.5	11.6	13.9
			K_L	0.75	0.3	0.29
			R^2	0.998	0.995	0.994
		Freundlich	1/n	0.32	0.35	0.45
			K_F	1.82	3.7	3.8

		R^2	0.755	0.959	0.974
	L-F	q_m (mg/g)	5.5	13.8	19.6
		K_{LF}	0.52	0.29	0. 12
		n_{LF}	0.94	0.78	0.72
		R^2	0.98	0.999	0.997
Ag	Langmuir	q_m (mg/g)	9.1	6.3	6.5
		K_L	0.028	4.6	9.5
		R^2	0.946	0.968	0.958
	Freundlich	1/n	0.67	0.2	0.22
		K_F	0.38	3.13	3.54
		R^2	0.95	0.943	0.784
	L-F	q_m (mg/g)	12.5	6.25	6.4
		K_{LF}	0.02	6.5	7.1
		n_{LF}	1.5	1.7	1.4
		R^2	0.99	0.976	0.974

3.5.Nickel and silver retention in binary-component systems

When simultaneously exposed to nickel and silver, the maximal adsorption capacities obtained for Na-Be450 equaled 10.2 and 6.6 mg/g for nickel and silver, respectively (Fig. IV-6). This is in agreement with the above results in single component systems. The results obtained in single component systems were added on the figures for an easier comparison, showing that the competition led to a decrease of the adsorption capacity, but such reduction was attenuated for the modified bentonites.

In terms of competition between metals, such enhanced competitive effects in binary-components was investigated [57,70] using the ratio of the maximum adsorption capacity for the metal in the binary-component system (q_{imix}) to the maximum adsorption capacity for the same metal in the single-component (q_{im}). If $q_{imix} / q_{im} > 1$, the adsorption is promoted in the presence of the other metal ions); if $q_{imix} / q_{im} = 1$, there is no effect and interaction between metal ion i and other metals ions; if $q_{imix} / q_{im} < 1$, the adsorption is suppressed by the presence of other metal ions. In this work, the values of all q_{imix}/q_{im} were below 1, which confirms the mutual competitive effect of Ni and Ag in binary component systems. For Raw-Be, the rate of equilibrium adsorption reduction (Δ) of nickel was diminished by nearly 30 % in binary-component system (Ni-Ag), and for (Ag) was decreased by 34 % in the (Ag-Ni) systems. For Na-Be, the rate of equilibrium adsorption reduction (Δ) of Ni was diminished by 6.4% in binary-component system (Ni-Ag), and for Ag was decreased by 25.6% in the (Ag-Ni) system. For Na-Be450 in Ni(Ni-Ag) and Ag(Ag-Ni) systems, this rate (Δ) was decreased by 4.6% and 5.8%, respectively. These results were in agreement with the observed experimental data (Fig. IV-6). Based on the rate of equilibrium adsorption reduction (Δ) values, the modified bentonite by combined chemical and thermal activation (Na-Be450) has demonstrated its performance and efficiency towards nickel and silver even in the binary component system. In addition, it was clear that the presence of another metal led to a competition for the adsorption sites on Na-Be

and Na-Be450, even though Ni was less submitted to this effect compared to Ag. This could be explained by the smaller ionic radius of nickel (0.72 A°) [71] than that of silver (1.26 A°) [72] which allows an easier nickel penetration to the available sites of Na-Be and Na-Be450.

Following the previous modelling results, only L-F model was used (Table IV-5) to fit the experimental data in binary-system. The high R^2 values showed that equilibrium data were well-fitted, which corroborates the previous results in single component system suggesting a monolayer adsorption of nickel and silver onto Na-Be and Na-Be450.

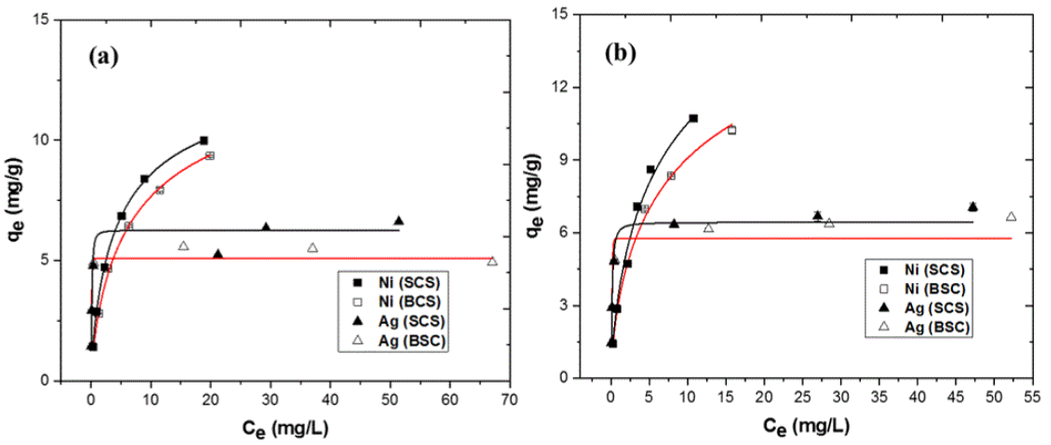


Figure IV-6 : Equilibrium isotherms for (**a**) Ni adsorption onto Na-Be and Na-Be450 as well as equilibrium isotherms for (**b**) Ag adsorption onto Na-Be and Na-Be450. Solid lines represent Langmuir-Freundlich fitting. (SCS: Single Component System, BCS: Binary Component System).

Table IV-5 : L-F parameters for Ni and Ag retention onto Na-Be and Na-Be450 in binary component systems.

System	Metal	Model	Parameter	Adsorbent	
Binary component systems	Ni(Ni-Ag)	L-F		Na-Be	Na-Be450
			q_m (mg/g)	13.4	18.1
			K_{LF}	0.2	0.1
			n_{LF}	0.76	0.67
			R^2	0.999	0.997
			Δ (%)	6.4	4.6
	Ag(Ag-Ni)		q_m (mg/g)	5.1	5.7
			K_{LF}	1.2	2.5
			n_{LF}	3.1	3.8
			R^2	0.985	0.972
			Δ (%)	25.6	5.8

3.6.Nickel and silver retention in natural effluents.

To better understand the mechanism of silver adsorption by bentonites in complex environments, it is important to know the speciation of silver in solution which also depends on the pH. Speciation diagram of silver was obtained using the Hydra-Medusa software Figure SI-

1. The choice of the concentrations studied in the Figure SI-1(see supplementary data) was based on the values found in the natural effluents such as brassware effluent (A), Fez (F1) and Sebou rivers (Table IV-1) and tap water (Table SI-1 see supplementary data).

Nickel and silver retention by Na-Be and Na-Be450 in tap water (TW) are depicted in Figs. IV-7a and 7b. The results obtained with milliQ water (MQ) experiments were added on the figures for an easier comparison. The presence of some major ions (i.e., calcium, sodium and magnesium, … Table SI-1) in tap water did not seem to impact on modified bentonites efficiency. Silver retention quite increased compared to that in milliQ water experiments. This result could come from the presence of chloride ions in tap water (37 mg/L) that could directly increase silver removal accounted for Na-Be and Na-Be450 material. The probability of formation of silver chloride solid was performed using the Hydra-Medusa software [73]. As a function of Cl/Ag ratios, the results of the Hydra-Medusa simulation (Fig. SI-1) confirmed the formation of AgCl(s). Concerning nickel, the results showed that the removal efficiency in the studied concentration range were above 89% and 93% on Na-Be and Na-Be450, respectively. Silver removal efficiency on Na-Be and Na-Be450 was above 99%. In these conditions, the modified bentonites have demonstrated a good adsorption efficiency, which turns these adsorbents interesting for trace metal adsorption, even in complex media.

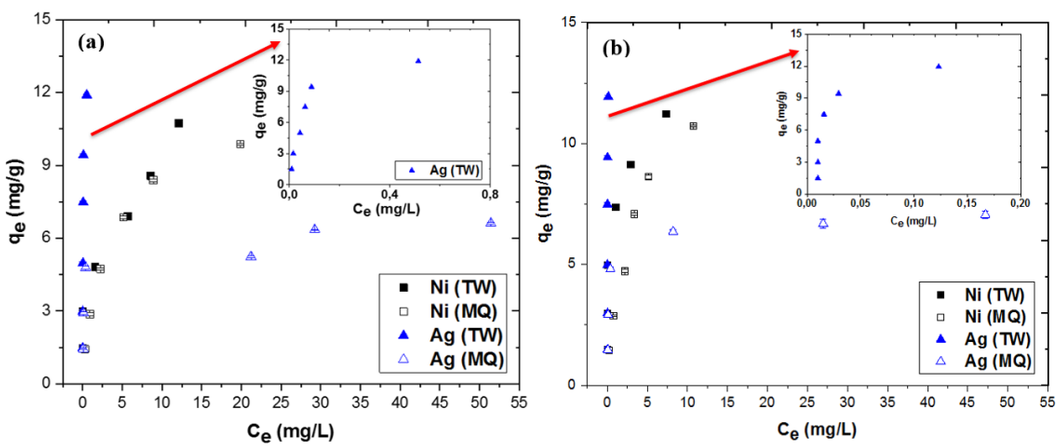


Figure IV-7 : Adsorption of nickel and silver adsorption onto Na-Be and Na-Be450 in tap water (TW). The results obtained in milliQ water (MQ) are presented for an easier comparison.

The brassware effluent (A) was characterized by very high metal levels: 80.3 mg/L of nickel and 41.7 mg/L of silver (Table IV-1). The effluents from Fez (F1) and Sebou rivers (S1) during working day were polluted in nickel and silver, though at a lesser extent: 214.6 and 94.3 µg/L, respectively, in Fez river and 122.8 and 28.9 µg/L, respectively, in Sebou river. Fez (F2) and Sebou rivers (S2) during non-working day were the least polluted in nickel and silver: 59.5 and 51.1 µg/L, respectively, in Fez river and 20.4 and 5.1 µg/L, respectively, in Sebou river (Table IV-1).

In order to assess the risk associated with the presence of trace metal pollutants in the studied waters, the measured concentrations were compared to the standards set by the European Water Framework Directive (Directive, 2008/105/EC). The results showed that nickel and silver concentrations in the study sites are greater than the values set for nickel

(20µg/L) [74] and silver (5µg/L) concentrations [21], established in accordance with Environmental Quality Standards (EQS). This means that the waters of Fez and Sebou rivers present a toxic risk for aquatic organisms.

The retention of nickel from the brassware industry effluent (A) by Na-Be and Na-Be450 turned less efficient due to the presence of numerous competing agents. Na-Be and Na-Be450 retention efficiency were 26.4 and 41.2% respectively for Ni. The difference in terms of retention efficiency between Na-Be450 and Na-Be was 35.7%. Such discrepancy can be explained by the higher surface area of the modified bentonite by combined chemical and thermal activation (Na-Be450), which caused an increase of the number of available sites. Silver removal efficiency is very high. This result may be due to the presence of ions (chloride for example) in effluents wastewater which could react with silver and lead to precipitation.

The removal efficiency of Na-Be and Na-Be450 for both nickel and silver in Sebou and Fez rivers were 100% (Table IV-6). It has to be underlined that even if the tested effluents were less contaminated in metals than the brassware rinsing bath, their metals content was important. This clearly demonstrated the effectiveness and ability of both materials for removal nickel and silver in a complex and contaminated media.

Table IV-6 : Removal efficiency towards nickel and silver from tested effluents: brassware (A), and Fez (F1 and F2) and Sebou (S1 and S2) rivers. Index 1 refers to a period of brassware fabrication and index 2 refers to a non-working day.

	Removal efficiency Ni %		**Removal efficiency Ag %**	
	Na-Be	Na-Be450	Na-Be	Na-Be450
A	26.4	41.2	100	100
F1	100	100	100	100
F2	100	100	100	100
S1	100	100	100	100
S2	100	100	100	100

In order to evaluate the potential improvements to nickel and silver ions extraction offered by modified bentonite by chemical activation (Na-Be) and the modified bentonite by combined chemical and thermal activation (Na-Be450) over other adsorbents, the results obtained in this work were compared to the retention capacities of some usual natural adsorbents from the literature (Table IV-7), chosen for their composition close to that of the studied bentonites. Although a direct comparison of Na-Be and Na-Be450 with other adsorbents is quite complicated due to the different experimental conditions used, it has been found that nickel and silver adsorption capacity of Na-Be and Na-Be450 is among the higher results. Therefore, considering the adsorption capabilities of other natural materials, low cost, accessibility and environment friendly bio-material, it can be concluded that the modified bentonite by chemical

activation (Na-Be) and the modified bentonite by combined chemical and thermal activation (Na-Be450) proved themselves promising low cost-effective natural adsorbents to remove nickel and silver ions from aqueous solutions.

Table IV-7 : Comparison of nickel and silver adsorption capacity of natural adsorbents with composition close to that of the studied bentonite.

Metal	Adsorbent	pH	C_0 (mg/L)	q_{max} (mg/g)	References
Ni	Modified montmorillonite (A-MMT)	2.3-9.8	50-100	7.78	[69]
	Un-calcined sodium exchanged (NaMMT)	2.3-9.8	50-100	9.93	[69]
	Bofe bentonite	5.3	3-200	1.91	[75]
	Ca-bentonite	4	10-150	6.3	[67]
	K10 montmorillonite clay	1-6	10-2000	2.1	[76]
	Sepiolite	7	0.01-1	2.24	[77]
	Na-Be	7	15-120	9.9	Present study
	Na-Be450	7	15-120	10.7	Present study
Ag	Na-Montmorillonite	4.1	10-110	3.7	[78]
	Clinoptilolite	4	10-150	33.23	[79]
	Expanded perlite	2-8	5-50	8.46	[80]
	Calcareous soils	5.8	2-500	3.65	[81]
	Na-Be	7	15-120	6.6	Present study
	Na-Be450	7	15-120	7.1	Present study

3.7.Regeneration study

The regeneration and reuse of Na-Be and Na-Be450 adsorbents is an interesting operation from an environmental and economical point of view if an industrial application is targeted. The impact of regeneration cycles on efficiency removal is presented in Figure IV-8. The regeneration efficiency showed that Ni adsorption efficiency on Na-Be450 and Na-Be (B and C bars) was kept around 90%, and 70%, respectively, up to the fifth cycle of regeneration. For Ag, both Na-Be450 and Na-Be (D and E bars) removal efficiency dramatically decreased from the first cycle of regeneration until the fifth one. Ni retention through regeneration cycles show that Na-Be and Na-Be450 can be easily regenerated and still demonstrated a high efficiency, sustainable in time.

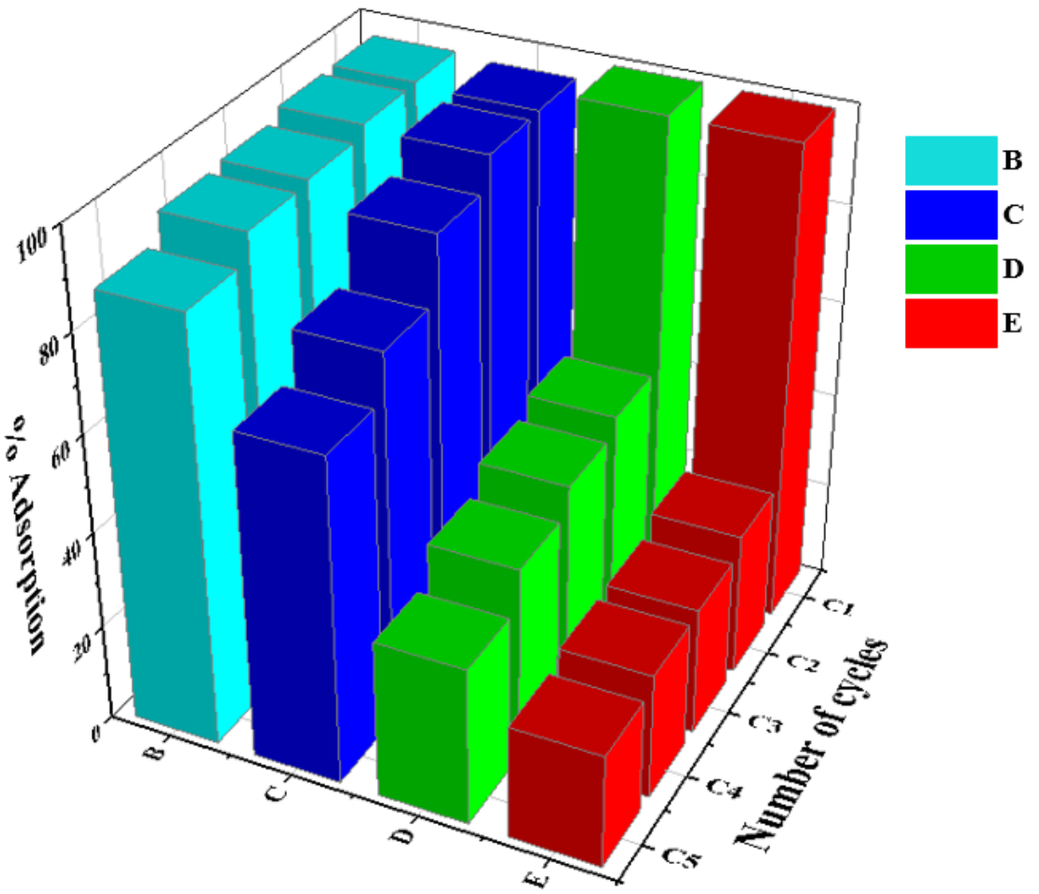


Figure IV-8 : Ni retention through regeneration cycles onto Na-Be 450 (**B**) and Na-Be (**C**) as well as Ag retention through regeneration cycles onto Na-Be450 (**D**) and Na-Be (**E**).

4. Conclusions

In this paper, a Na_2CO_3-activated bentonite (Na-Be) and modified by combined chemical and thermal activation (Na-Be450). Both treatments of the bentonite led to improving the specific surface areas of the material and its adsorption capacity.

The sorption experiments carried out has shown that Na-Be and Na-Be450 materials demonstrated a noticeable retention ability towards Ni and Ag, taken separately or as a binary-component system. The contact time was rapid, which turns these materials suitable for industrial depolluting systems. In single component system, the maximum Ni and Ag retention capacity was obtained on Na-Be450, which fully follows the variation of specific surface with activation treatment. The adsorption isotherms were better represented by the L-F Model suggesting that the monolayer adsorption of nickel and silver onto Na-Be and Na-Be450. The results in binary-component systems confirms the previous results in single-component systems. This study showed the positive effect of combined chemical and thermal activation on the enhancing adsorbent properties. The use of Na-Be and Na-Be450 were then successfully tested in industrial effluents: brassware effluent as well as river effluents, demonstrating the possible use of this worldwide materials in wastewaters treatment. Finally, the regeneration study revealed a net benefit for Na-Be450, which make it as low-cost effective adsorbent.

Supplementary Data

Figure SIV-1 : Speciation diagram of silver (a) ([Cl-] = 37mg/L (1.04 mM), [Ag+] = 120 mg/L (1.1 mM). (b) ([Cl-] = 37mg/L (1.04 mM), [Ag+] = 41.7 mg/L (0.4 mM). (c) ([Cl-] = 37mg/L (1.04 mM), [Ag+] = 0.1 mg/L (0.9 µM).

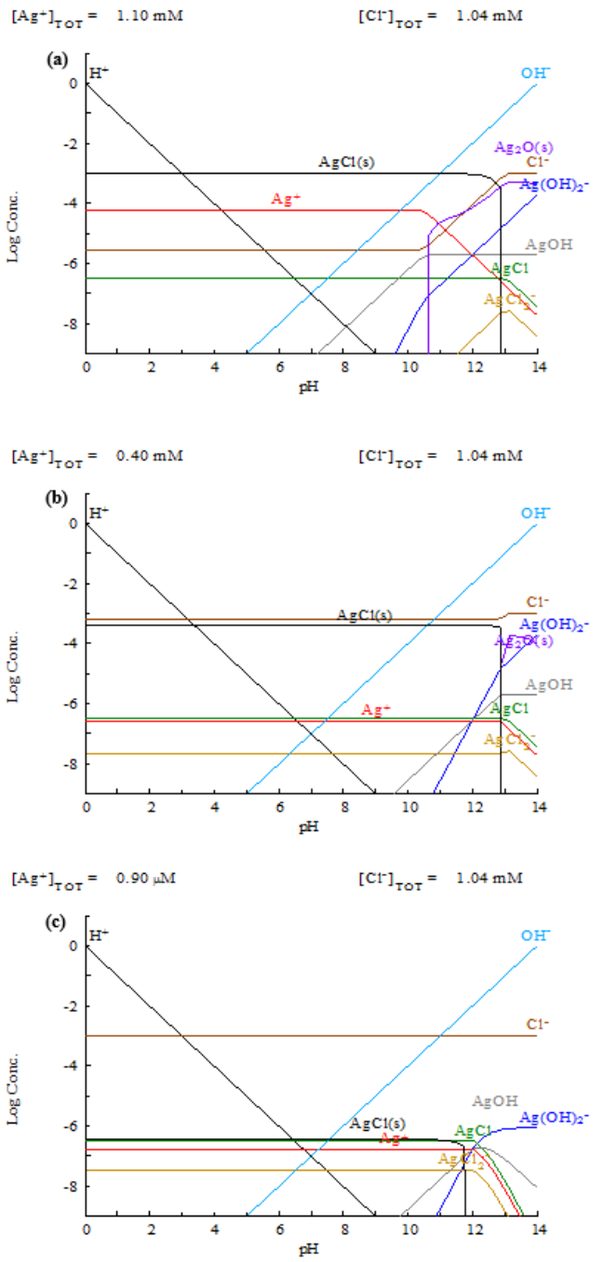


Table SIV-1 : Characteristics of tap water

Parameter	pH	DOC (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Mg^+ (mg/L)	Ca^+ (mg/L)	F^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
Tap water	7.2	1.06	20	1.3	19	120	0.14	37	26	<0.4	140

IV-2. Etudes complémentaires

IV-2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'étude IRTF a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de la bentonite activée chimiquement par le carbonate de sodium et par l'activation chimique et thermique combinées. Les mesures sont réalisées dans une gamme de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1}. La Figure IV-9 présente les spectres IRTF de Raw-Be, Na-Be et de Na-Be450. Les résultats ont montré que les bandes observées aux alentours de 517 cm^{-1} est attribuée au vibration de déformation des liaisons Si-O-Al [82], tandis que les bandes à 910 et 840 cm^{-1} sont les bandes caractéristiques des vibrations de flexion des groupements Al-Mg-OH et Al-Al-OH de la bentonite [62,83–85]. La présence d'eau est caractérisée par la bande correspondant à la vibration de flexion H_2O observée vers 1635 cm^{-1}, la bande positionnée à 1000 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation Si-O de la phase condensée, affectée par la bande de vibration de déformation Si-O-H [86], alors que la bande aux alentours 3623 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation OH.

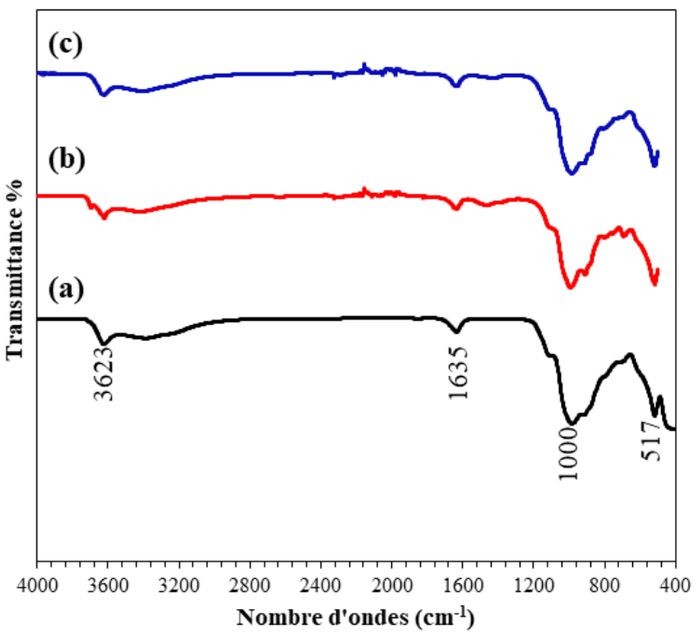


Figure IV-9 : Spectres IRTF obtenus pour Raw-Be (a), Na-Be (b) et Na-Be450 (c).

IV-2.2. Analyse thermique (ATD/ATG)

La stabilité thermique de la bentonite a été étudiée par analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. La Figure IV-10 représente les courbes ATD/ATG de Raw-Be, Na-Be et Na-Be450. Les courbes thermogravimétriques ont montré une perte de masse totale de 13,8 % ; 14,3 % et 11,2 % pour Raw-Be, Na-Be et Na-Be450 respectivement. Cette perte de masse pourrait être divisée en trois étapes successives. La première perte a lieu rapidement entre la température ambiante et 200 °C, en raison de l'élimination de l'eau hygroscopique et de l'eau interfoliaire [87,88], le pic à 90 °C des courbes ATD corroborant l'existence de la bande à 3621 cm^{-1} sur la Figure IV-9. La deuxième perte de masse entre 420 et 500 °C dans les courbes ATG est attribuée au départ progressif de l'eau du réseau [84,89]. Enfin une perte de masse entre 500

et 670 °C correspond à la perte de groupes hydroxyles du matériau argileux et provoque une modification irréversible de la structure cristalline [84,90].

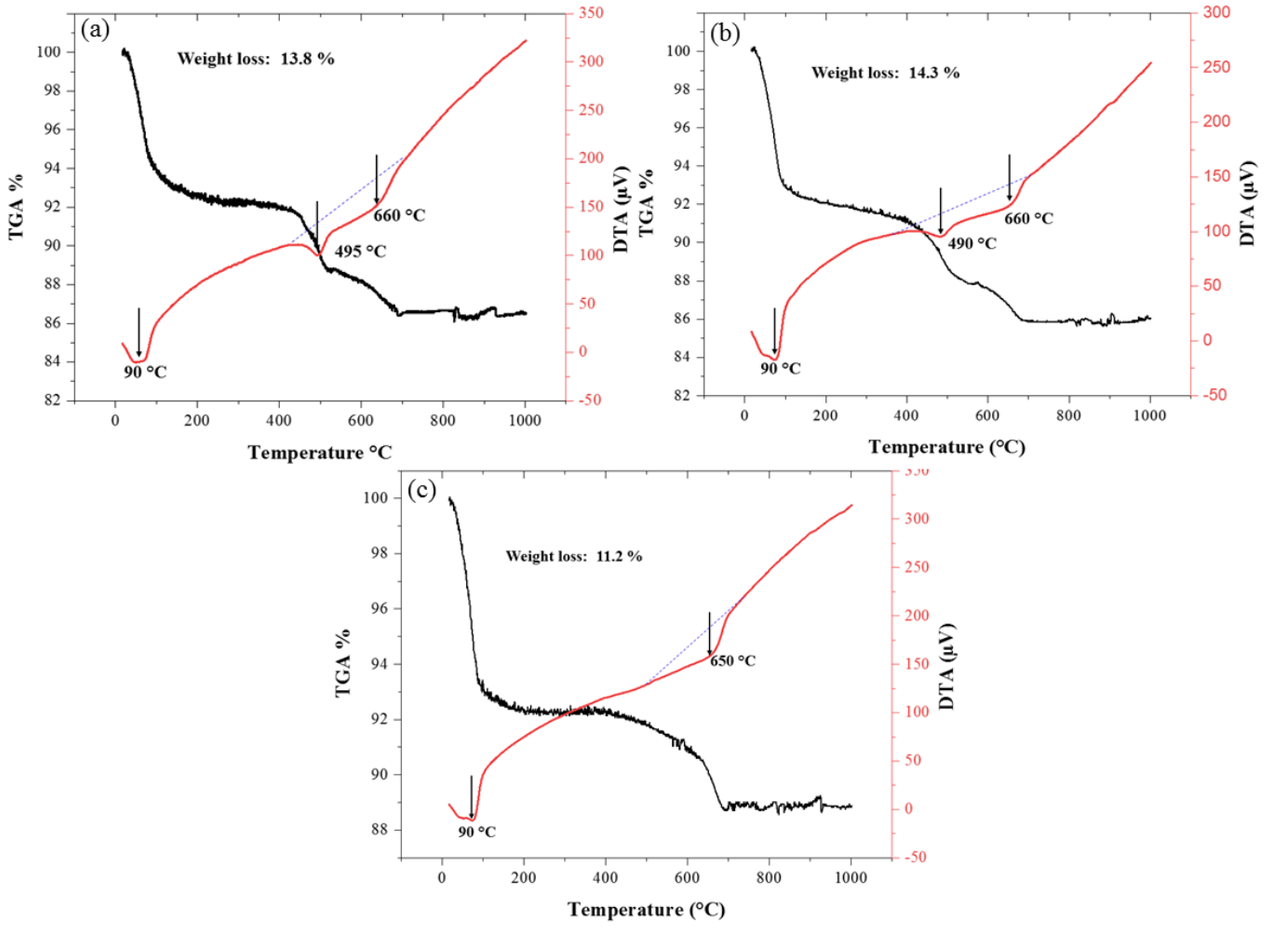


Figure IV-10 : Spectres ATD/ATG pour Raw-Be (a), Na-Be (b) et Na-Be450 (c).

IV-2.3. Adsorption du nickel et de l'argent par Na-Be et Na-Be450 en présence d'acide humique

Les substances humiques (SHs) jouent un rôle important sur l'adsorption des métaux par les substances minérales naturelles. Dans cette étude, l'effet des acides humiques sur la rétention du nickel et de l'argent par la bentonite modifiée (Na-Be et Na-Be450) a été étudié afin de comprendre le mécanisme d'adsorption des métaux dans des systèmes «métal-SHs-minéral». La Figure IV-11 montre l'effet des acides humiques (AH) sur la rétention du nickel et de l'argent. Comme on peut l'observer sur cette figure, les quantités adsorbées du nickel et de l'argent augmentent avec les concentrations croissantes en AH de 30 à 60 mg/L. Le nickel est plus favorisé que l'argent dans les systèmes à composant unique (nickel ou argent) lors de l'ajout AH = 30 mg/L, tandis que pour AH = 60 mg/L, les quantités adsorbées des deux métaux sont approximativement les mêmes. Selon les Figures IV-11b et 11d, il est clair que la quantité adsorbée d'argent s'est considérablement améliorée. Ainsi, il semble que l'argent ait besoin de la présence d'acide humique à 60 mg/L pour atteindre une adsorption maximale sur Na-Be et Na-Be450, alors que pour le nickel, on n'observe pas un tel comportement. Ces résultats corroborent ceux observés dans la littérature qui testent la matière organique dissoute et plus précisément l'effet de la quantité de la matière organique dissoute sur l'adsorption des métaux [91,92]. Les capacités maximales d'adsorption du nickel et de l'argent sont 11,95 et 11,88 mg/g,

respectivement, pour Na-Be450, en présence d'AH à 60 mg/L. Cela peut s'expliquer en partie par la complexation du nickel et de l'argent à des substances humiques par la présence de groupes carboxyle, amine et phénolique [91], suivie de l'adsorption de ces complexes sur les matériaux considérés, améliorant ainsi l'adsorption apparente. Cette augmentation de l'efficacité pourrait également s'expliquer par le fait que l'acide humique a une forte affinité pour les surfaces minérales [93,94], cette affinité modifie les propriétés physico-chimiques à l'interface (ex: charge, pH) qui peuvent favoriser une rétention plus élevée. Ces résultats corroborent ceux observés dans les chapitres 2 et 3.

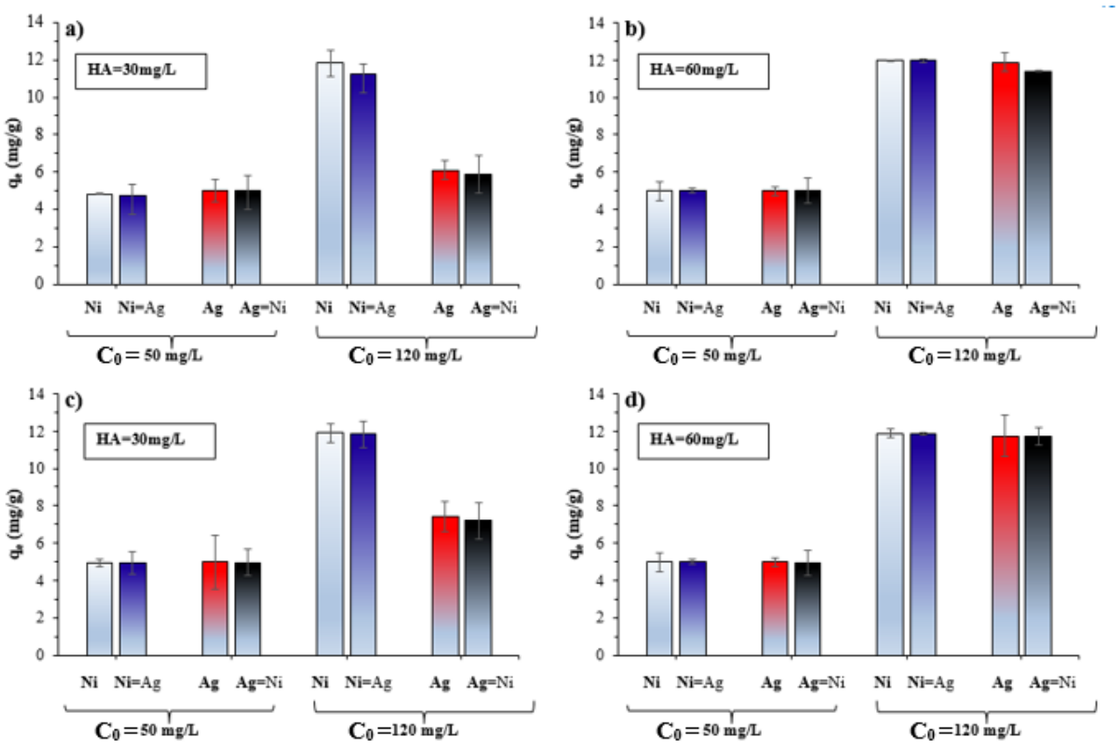


Figure IV-11 : Effet de la matière organique dissoute (acide humique) sur la rétention de Ni et Ag sur Na-Be (a et b) et Na-Be450 (c et d).

IV-2.4. Valorisation de la bentonite

Les différentes méthodes d'activation testées dans ce travail vont être comparées en ce qui concerne les capacités de rétention ainsi que les coûts d'exploitation de l'adsorption du nickel et de l'argent par l'adsorbant (diatomite ou bentonite modifiée) (Tableau IV-8). En effet, dans le contexte de la conception et de l'ingénierie pour une installation d'un processus d'adsorption à grande échelle tel que celui envisagé a posteriori de ce travail de thèse, il parait judicieux de corréler les caractéristiques des bentonites modifiées à certains aspects des coûts.

La méthode d'activations chimique et thermique combinées (Na-Be450) a entrainé l'augmentation de surface spécifique la plus importante, ce qui représente une augmentation d'un facteur de 6,5; 1,8 et 1,5 par rapport à Da550, Be550 et Na-Be, respectivement. En outre, l'efficacité d'adsorption vis-à-vis du nickel et de l'argent reste aussi en faveur pour la méthode chimique et thermique combinée. D'après le Tableau IV-8, pour avoir une capacité d'adsorption équivalente à celle de Na-Be450 (par exemple dans le cas de la rétention du nickel), il est

nécessaire d'utiliser une quantité de diatomite et de bentonite calcinées à 550 °C (Da550 et Be550) de 3,7 et 2,3 fois supérieure à celle de Na-Be450.

Selon l'U.S. Geological Survey Mineral Commodity, le prix de la diatomite est de 33,7 €/t [95], et le prix de la bentonite est de 65,6 €/t [96], ce qui est environ 2 fois en faveur de la diatomite. Les coûts de modification du matériau de chaque méthode utilisée dans ce travail sont regroupés dans le Tableau IV-8. Les résultats obtenus révèlent que les coûts du traitement de chaque méthode suivent l'ordre suivant : Na-Be450 (~7,1 €) > Be550 (~2,7 €) > Da550 (~2,6 €)> Na-Be (~1,8 €), ce qui favorise l'activation chimique de la bentonite par le carbonate du sodium (Na-Be) en termes de coûts. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que l'abondance, les performances d'adsorption et le faible coût de la bentonite et la diatomite les rendent très avantageuses à exploiter pour des applications à grande échelle.

Tableau IV-8 : Comparaison des surfaces spécifiques, des capacités d'adsorption et des coûts d'exploitation des différents matériaux étudiés dans ce travail.

Adsorbant	Méthode de la modification	Paramètres	Consommation approximative	Quantité d'adsorbant utilisée (approximative)	Surface spécifique	Capacité d'adsorption maximale	Coûts
Da550	Traitement thermique à 550 °C	Four programmable (550 °C/6 h)	20 KWh^{-1}	200 g	10,3 m^2/g	2,9 mg/g (Nickel) 4,3 mg/g (Argent)	~2,6 €/200 g
Be550	Traitement thermique à 550 °C	Four programmable (550 °C/6 h)	20 KWh^{-1}	200 g	37,1 m^2/g	4,6 mg/g (Nickel) 6,9 mg/g (Argent)	~2,7 €/200 g
Na-Be	Activation chimique par Na_2CO_3	Produit chimique	8 g (Na_2CO_3)	200 g	44.9 m^2/g	9,9 mg/g (Nickel) 6,6 mg/g (Argent)	~1,8 €/200 g
Na-Be450	Activation chimique et thermique à 450 °C combinée	Produit chimique et Four programmable (450 °C/24 h)	8 g (Na_2CO_3) ; 40 KWh^{-1}	200 g	66.7 m^2/g	10,7 mg/g (Nickel) 7,1 mg/g (Argent)	~7,1 €/200 g

Taux d'électricité 0,13 €/KWh^{-1} [97]
Carbonate de sodium 220,7 €/Kg
Diatomite naturel 33,7 €/t
Bentonite naturel 65,6 €/t.

IV-3. Bilan du chapitre

Les résultats obtenus dans le cadre de ce chapitre ont permis de comprendre l'impact de l'activation chimique par le carbonate de sodium (Na-Be) et des activations chimique et thermique combinées (Na-Be450) sur la modification des propriétés physico-chimiques et des propriétés d'adsorption des bentonites. Il s'avère que les activations chimique et thermique combinées ont entrainé l'augmentation la plus importante de surface spécifique, ce qui veut dire qu'un nombre important de nouveaux sites d'adsorption sont créés par cette combinaison de méthodes d'activation.

Les résultats obtenus pour la diatomite calcinée (chapitre II), pour la bentonite calcinée (chapitre III) et pour la bentonite modifiée chimiquement et chimiquement et thermiquement combinées (ce chapitre) dans des milieux simples et complexes (fortement contaminés) ont montré un effet positif du traitement des matériaux naturels pour l'adsorption du nickel et de l'argent. Les matériaux étudiés jusqu'ici sont naturels, présents et peu exploités au Maroc et démontrent donc un intérêt en termes de valorisation locale. En complément de cette étude, on peut également envisager des matériaux plus sélectifs pour l'adsorption d'un métal cible. C'est dans cette optique que le chapitre V présentera des matériaux alternatifs (polymères à empreintes ioniques) dont les propriétés d'adsorption seront comparées à celles des matériaux naturels.

Références

[1] Qing, X., Yutong, Z., Shenggao, L., Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015, 120, 377–385.

[2] Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., Bi, J., A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 2018, 642, 690–700.

[3] Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Bancon-Montigny, C., Ouammou, A., Mounier, S., Impact of rapid urbanisation and industrialisation on river sediment metal contamination. *Environ. Monit. Assess.* 2014, 186, 2851–2865.

[4] Islam, M. S., Tanaka, M., Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: A review and synthesis. *Mar. Pollut. Bull.* 2004, 48, 624–649.

[5] Mulk, S., Korai, A. L., Azizullah, A., Khattak, M. N. K., Decreased fish diversity found near marble industry effluents in River Barandu, Pakistan. *Ecotoxicology* 2016, 25, 132–140.

[6] Lin, Y. C., Hsu, S. C., Chou, C. C. K., Zhang, R., Wu, Y., Kao, S. J., Luo, L., Huang, C. H., Lin, S. H., Huang, Y. T., Wintertime haze deterioration in Beijing by industrial pollution deduced from trace metal fingerprints and enhanced health risk by heavy metals. *Environ. Pollut.* 2016, 208, 284–293.

[7] Ekinci, D., Beydemir, Ş., Purification of PON1 from human serum and assessment of enzyme kinetics against metal toxicity. *Biol. Trace Elem. Res.* 2010, 135, 112–120.

[8] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J., Heavy Metal Toxicity and the Environment. 2012.

[9] Nagajyoti, P. ., Lee, K. ., Sreekanth, T. ., Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2010, 8, 199–216.

[10] Schaumlöffel, D., Nickel species : Analysis and toxic effects. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2012, 26, 1–6.

[11] Dey, S., Podder, S., Roychowdhury, A., Das, D., Kr, C., Facile synthesis of hierarchical nickel (III) oxide nanostructure : A synergistic remediating action towards water contaminants. *J. Environ. Manage.* 2018, 211, 356–366.

[12] Mousavi, M. P. S., Gunsolus, I. L., Pérez De Jesús, C. E., Lancaster, M., Hussein, K., Haynes, C. L., Bühlmann, P., Dynamic silver speciation as studied with fluorous-phase ion-selective electrodes: Effect of natural organic matter on the toxicity and speciation of silver. *Sci. Total Environ.* 2015, 537, 453–461.

[13] Gunasekaran, T., Nigusse, T., Dhanaraju, M. D., Silver Nanoparticles as Real Topical Bullets for Wound Healing. *JCCW* 2012, 3, 82–96.

[14] Das, K. K., Das, S. N., Dhundasi, S. A., Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *Indian J. Med. Res.* 2008, 128, 412–425.

[15] Maillard, J. Y., Hartemann, P., Silver as an antimicrobial: facts and gaps in knowledge. *Crit. Rev. Microbiol.* 2013, 39, 373–383.

[16] Fabrega, J., Luoma, S. N., Tyler, C. R., Galloway, T. S., Lead, J. R., Silver nanoparticles : Behaviour and effects in the aquatic environment. *Environ. Int.* 2011, 37, 517–531.

[17] Gulbranson, S. H., Hud, J. A., Hansen, R. C., Argyria following the use of dietary supplements containing colloidal silver protein. *Cutis* 2000, 66, 1–3.

[18] Katsou, E., Malamis, S., Haralambous, K. J., Loizidou, M., Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater. *J. Memb. Sci.* 2010, 360, 234–249.

[19] S. F. Etris, Silver and silver alloys. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 2010, DOI: https://doi.org/10.1002/0471238961.1909122205201809.a01.pub3.

[20] EU, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intended for Human Consumption. 1998.

[21] Vorkamp, K., Sanderson, H., European Environmental Quality Standards (EQS) Variability Study: Analysis of the Variability between National EQS Values across Europe for Selected Water Framework Directive River Basin-Specific Pollutants. 2016.

[22] Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review. *J. Environ. Manage.* 2011, 92, 407–418.

[23] Charerntanyarak, L., Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Sci. Technol.* 1999, 39, 135–138.

[24] Da, A., Robens, E., Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere* 2004, 56, 91–106.

[25] Rengaraj, S., Yeon, K. H., Moon, S. H., Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 2001, 87, 273–287.

[26] Ewais, H. A., Obaid, A. Y., Adsorption characteristics of toxic chromium(VI) from aqueous media onto nanosized silver nanoparticles-treated activated carbon. *Sep. Sci. Technol.* 2019, 54, 494–506.

[27] El Ouardi, Y., Branger, C., Toufik, H., Laatikainen, K., Ouammou, A., Lenoble, V., An insight of enhanced natural material (calcined diatomite) efficiency in nickel and silver retention: application to natural effluents. *Environ. Technol. Innov.* 2020, 18, 100768.

[28] El Samrani, A. G., Lartiges, B. S., Villiéras, F., Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization. *Water Res.* 2008, 42, 951–960.

[29] Johnson, P. D., Girinathannair, P., Ohlinger, K. N., Ritchie, S., Teuber, L., Kirby, J., Enhanced Removal of Heavy Metals in Primary Treatment Using Coagulation and Flocculation. *Water Environ. Res.* 1999, 80, DOI: 10.2175/106143007X221490.

[30] Bódalo-Santoyo, A., Gómez-Carrasco, J. L., Gómez-Gómez, E., Máximo-Martín, F., Hidalgo-Montesinos, A. M., Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater. *Desalination* 2003, 155, 101–108.

[31] Uddin, M. K., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals , with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 2017, 308, 438–462.

[32] Zhu, H., Xiao, X., Guo, Z., Han, X., Liang, Y., Zhang, Y., Zhou, C., Adsorption of vanadium (V) on natural kaolinite and montmorillonite: Characteristics and mechanism. *Appl. Clay Sci.* 2018, 161, 310–316.

[33] Li, D., Liu, S. A., Li, S., Copper isotope fractionation during adsorption onto kaolinite: Experimental approach and applications. *Chem. Geol.* 2015, 396, 74–82.

[34] Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 2005, 96, 1518–1521.

[35] Zaini, M. A. A., Amano, Y., Machida, M., Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber. *J. Hazard. Mater.* 2010, 180, 552–560.

[36] Motsi, T., Rowson, N. A., Simmons, M. J. H., Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process.* 2009, 92, 42–48.

[37] Ríos, C. A., Williams, C. D., Roberts, C. L., Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *J. Hazard. Mater.* 2008, 156, 23–35.

[38] Bentahar, Y., Hurel, C., Draoui, K., Khairoun, S., Marmier, N., Applied Clay Science Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic (V) from aqueous solution. *Appl. Clay Sci.* 2016, 119, 385–392.

[39] Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenes, M. L., Silva, M. G. C., Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. *J. Hazard. Mater.* 2010, 176, 109–118.

[40] Karapinar, N., Donat, R., Adsorption behaviour of Cu2+ and Cd2+ onto natural bentonite. *Desalination* 2009, 249, 123–129.

[41] Mohammed-Azizi, F., Dib, S., Boufatit, M., Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite. *Desalin. Water Treat.* 2013, 51, 4447–4458.

[42] España, V. A. A., Sarkar, B., Biswas, B., Rusmin, R., Naidu, R., Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. *Environ. Technol. Innov.* 2019, 13, 383–397.

[43] Wang, W., Wang, X., Song, C., Wei, X., Ding, J., Xiao, J., Sulfuric acid modified bentonite as the support of tetraethylenepentamine for CO2 capture. *Energy and Fuels* 2013, 27, 1538–1546.

[44] Freitas, E. D., Carmo, A. C. R., Neto, A. F. A., Vieira, M. G. A., Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite : Kinetic and equilibrium study. *Appl. Clay Sci.* 2017, 137, 69–76.

[45] Sanchez-martin, M. J., Rodriguez-cruz, M. S., Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides : Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. 2006, 31, 216–228.

[46] Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A. S., Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J. Hazard. Mater.* 2007, 140, 173–179.

[47] Yildiz, N., Sarikaya, Y., Çalimli, A., The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na2CO3-activated Kutahya bentonite. *Appl. Clay Sci.* 1999, 14, 319–327.

[48] Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven Vetenskapsakad Handl.* 1898, 24, 1–39.

[49] Aksu, Z., Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by C. Tulgaris in a batch system: effect of temperature. *Sep. Purif. Technol.* 2001, 21, 285–294.

[50] Guimarães, D., Leão, V. A., Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. *J. Hazard. Mater.* 2014, 280, 209–215.

[51] Mckay, Y. S. H. and G., Kinetic models for the sorption of dye From aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Prot.* 1998, 76, 183–191.

[52] Ho, Y. S., Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 2006, 136, 681–689.

[53] Walter J. Weber, J. C. M., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 1963, 89, 31–60.

[54] Plazinski, W., Dziuba, J., Rudzinski, W., Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption* 2013, 19, 1055–1064.

[55] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 345, 1361–1403.

[56] Freundlich, H., Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 1906, 57, 385–470.

[57] Zhi-rong, L., Shao-qi, Z., Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Saf. Environ. Prot.* 2009, 88, 62–66.

[58] El Miz, M., Akichoh, H., Berraaouan, D., Salhi, S., Tahani, A., Chemical and Physical Characterization of Moroccan Bentonite Taken from Nador (North of Morocco). *Am. J. Chem.* 2017, 2017, 105–112.

[59] Shichi, T., Takagi, K., Clay minerals as photochemical reaction fields. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2000, 1, 113–130.

[60] Stafford, K., Sing, W., Rouquerol, J., Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Applied.Chemistry*

1985, 57, 603–619.

[61] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V, Olivier, J. P., Rodriguez-reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem* 2015, DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

[62] Bertagnolli, C., Kleinübing, S. J., Gurgel, M., Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Appl. Clay Sci.* 2011, 53, 73–79.

[63] Bojemueller, E., Nennemann, A., Lagaly, G., Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* 2001, 18, 277–284.

[64] Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., Shi, J., Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2006, 279, 238–246.

[65] Kumar, P. S., Ramalingam, S., Kirupha, S. D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S., Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chem. Eng. J.* 2011, 167, 122–131.

[66] Guerra, D. J. L., Mello, I., Resende, R., Silva, R., Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb2+ adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects. *Water Resour. Ind.* 2013, 4, 32–50.

[67] Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez, Removal Of Heavy Metals From Waste Waters By Natural And Na-Exchanged Bentonites. *Clays Clay Miner.* 2003, 51, 475–480.

[68] Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. Sen, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008, 140, 114–131.

[69] Ijagbemi, C. O., Baek, M. H., Kim, D. S., Adsorptive performance of un-calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni2+ removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies. *J. Hazard. Mater.* 2010, 174, 746–755.

[70] Mohan, D., Singh, K. P., Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse F an agricultural waste $. *Water Res.* 2002, 36, 2304–2318.

[71] Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F., Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.* 2003, 37, 948–952.

[72] Liu, Y., Liu, C., Rong, Q., Zhang, Z., Characteristics of the silver-doped TiO 2 nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2003, 220, 7–11.

[73] Ignasi Puigdomenech, Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software. 2015.

[74] EU, Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC,84/491/EEC,. *Off. J. Eur. Union* 2008, L348/84-L348/97.

[75] Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenes, M. L., Silva, M. G. C., Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 362–371.

[76] Carvalho, W. A., Vignado, C., Fontana, J., Ni (II) removal from aqueous effluents by silylated clays. *Hazard. Mater.* 2008, 153, 1240–1247.

[77] Ansanay-Alex, S., Lomenech, C., Hurel, C., Marmier, N., Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite. *Int. J. Nanotechnol.* 2012, 9, 204–215.

[78] Chen, C., Liu, H., Chen, T., Chen, D., Frost, R. L., An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2015, 118, 239–247.

[79] Akgül, M., Karabakan, A., Acar, O., Yürüm, Y., Removal of silver (I) from aqueous solutions

with clinoptilolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 94, 99–104.

[80] Ghassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-mostaedi, M., Zaheri, P., Ghannadi, M., Taheri, H., Adsorption of Ag , Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 950–955.

[81] Rahmatpour, S., Shirvani, M., Mosaddeghi, M. R., Retention of silver nano-particles and silver ions in calcareous soils : Influence of soil properties. *J. Environ. Manage.* 2017, 193, 136–145.

[82] Er-ramly, A., Physicochemical and Mineralogical Characterization of Moroccan Bentonite of Trebia and Its Use in Ceramic Technology. *Am. J. Phys. Chem.* 2014, 3, 96.

[83] Xu, W., Johnston, C. T., Parker, P., Agnew, S. E., Infrared study of water sorption on Na- , Li- , Ca- , and Mg-exchanged (SWy- 1 and SAz- 1) Montmorillonite. *Clays' Clay Miner.* 2000, 120–131.

[84] Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi-Ayadi, M., Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination* 2005, 185, 391–397.

[85] Farmer, V. C., Infrared spectra of minerals. *Mineral. Soc. Monogr. 4* 1974, 539.

[86] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. *John Wiley Sons* 2001.

[87] Kok, M. V., Thermogravimetry of selected bentonites. *Energy Sources* 2002, 24, 907–914.

[88] Zaitan, H., Bianchi, D., Achak, O., Chafik, T., A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina. *J. Hazard. Mater.* 2008, 153, 852–859.

[89] Bounab, L., Draoui, K., Ahrouch, M., Hadri, M., Bouchta, D., Barhoun, A., An effective functionalized moroccan bentonite: Application for a green remediation of m-cresol. *J. Mater. Environ. Sci.* 2017, 8, 244–256.

[90] Gourouza, M., M. Harouna , A. Zanguina, I. N. and A. B., Mineralogy and Characterization of New Bentonite from Tahoua Region of Central Niger. *Asian J. Chem.* 2019, 31, 1889–1894.

[91] Sheng, G., Wang, S., Hu, J., Lu, Y., Li, J., Dong, Y., Wang, X., Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2009, 339, 159–166.

[92] Fleury, G., Del Nero, M., Barillon, R., Molecular fractionation of a soil fulvic acid (FA) and competitive sorption of trace metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in hematite-solution systems: Effect of the FA-to-mineral ratio. *RSC Adv.* 2017, 7, 43090–43103.

[93] Ochs, M., Ćosović, B., Stumm, W., Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al2O3 and hydrophobic mercury surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1994, 58, 639–650.

[94] Schlautman, M. A., Morgan, J. J., Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1994, 58, 4293–4303.

[95] Robert D. Crangle, J., Diatomite: Statistics and Information. *U.S. Geol. Surv. Miner. Commod. Summ.* 2018, 22.1-22.5.

[96] West, D. N., Clay and Shale. *U.S. Geol. Surv. Miner. Commod. Summ.* 2020, 18.1-18.23.

[97] Energy Market Report, Morocco Energy Report. 2018.

Sommaire

Chapitre V : Adsorption du nickel par des polymères à empreintes ioniques (IIP_S) 187

V-1. Cadre de l'étude 188

V-2. Removal of nickel from environmental waters using complex adjusted ion imprinted polymers 190

1. Introduction 191

2. Experimental 192
2.1. Chemicals and instrumentation 192
2.2. Synthesis of ion imprinted polymers 192
2.3. Adsorption experiments 193
2.4. Adsorption models 193

3. Results and discussion 195
3.1. Sorption studies 195
3.2. Adsorption of Ni^{2+} ions on IIPs and NIPs in the presence of humic acid. 199
3.3. Experiments in real samples 200

4. Conclusions 201

V-3. Comparaison des performances de différents adsorbants 203

V-4. Bilan du chapitre 204

Références 205

Chapitre V : Adsorption du nickel par des polymères à empreintes ioniques (IIP_S)

A la suite des chapitres précédents présentant l'étude des propriétés physico-chimiques de la diatomite et de la bentonite après activation thermique et/ou chimique, ainsi que leur efficacité sur l'adsorption du nickel et de l'argent, ce chapitre est dédié à l'étude de la rétention du nickel dans des milieux simples et complexes par des polymères à empreintes ioniques (IIP_S). Les polymères à empreintes ioniques représentent en effet une solution attractive pour l'extraction du nickel, mais le défi majeur reste de préparer des matériaux hautement sélectifs, qui fonctionnent efficacement dans des échantillons réels (chapitre 1). Afin d'améliorer la sélectivité vis-à-vis de l'ion cible, ce travail s'est consacré à l'étude de l'impact de la stœchiométrie du complexe entre le ligand et l'ion cible sur les propriétés des IIPs correspondants. L'étude a été menée en utilisant le nickel (II) comme ion cible et le N-(4-vinylbenzyl)-2-(aminométhyl)pyridine (Vbamp) en tant que ligand. Les complexes Ni :Vbamp de stœchiométrie 1:1, 1:2 et 1:3 ont été isolés afin de préparer les IIPs correspondants et d'étudier leur potentiel d'extraction sélective du nickel en milieu réel. Ce travail sera valorisé sous la forme d'une publication actuellement en préparation.

V-1. Cadre de l'étude

Lors d'une étude préalable à ce travail, trois types d'IIPs ont été synthétisés par le Dr. Katri Laatikainen (Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT, Laboratory of Computational and Process Engineering, Finlande) [1].

L'objectif était de former le complexe cible/ligand avant l'étape de polymérisation permettant la préparation des IIPs et d'étudier l'impact de la stœchiométrie sur les propriétés de sélectivité des IIPs. Pour cela, le N-(4-vinylbenzyl)-2-(aminométhyl)pyridine (Vbamp) a été utilisé en tant que ligand et les complexes Ni :Vbamp de stœchiométrie 1:1, 1:2 et 1:3 ont été isolés pour préparer les IIPs correspondants, respectivement IIP1, IIP2 et IIP3 (Tableau V-1, Figure V-1).

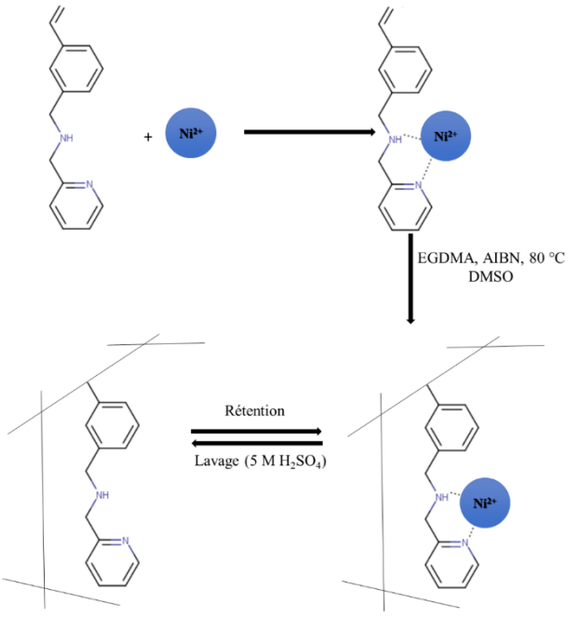
Tableau V-1 : Conditions de préparation des IIPs [1].

Polymère	Complexe Majeur	Solvant	Rapport molaire Ni/Vbamp	Stœchiométrie
IIP1	$[Ni(Vbamp)]^{2+}$	DMSO	1.1	1:1
IIP2	$[Ni(Vbamp)_2]^{2+}$	DMSO et méthanol (50:50, v/v)	0.5	1:2
IIP3	$[Ni(Vbamp)_3]^{2+}$	DMSO	0.30	1:3

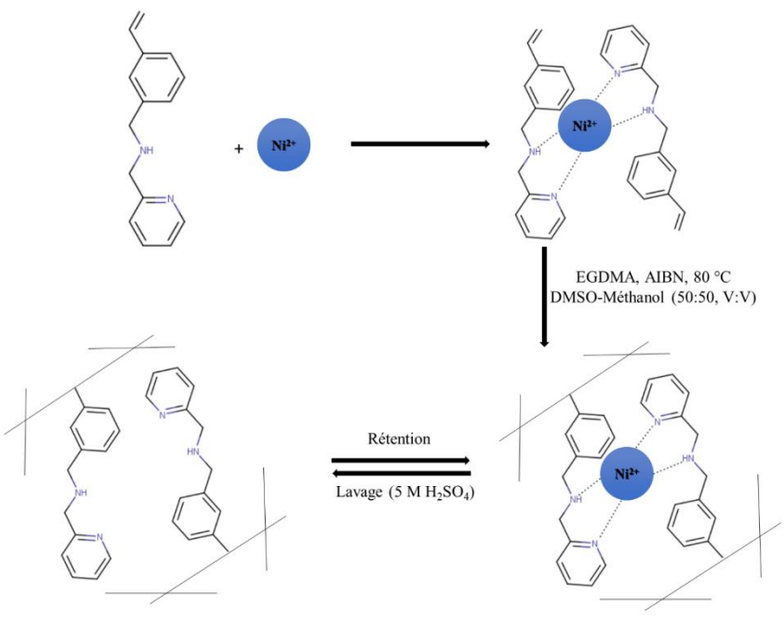
La synthèse d'un polymère de référence non-imprimé (NIP) a été réalisée dans les mêmes conditions que l'IIP correspondant, mais en absence de l'ion empreinte (ici le nickel), afin d'évaluer la sélectivité des IIPs et l'effet d'empreinte. Le polymère non-imprimé (NIP1) a été préparé dans du DMSO correspondant à l'IIP1 et l'IIP3 et servira donc de référence pour ces deux IIPs, alors que le polymère non-imprimé (NIP2) a été préparé dans le mélange DMSO-méthanol (50:50, v/v) et servira de référence pour l'IIP2.

La rétention du nickel par les trois IIPs et les deux NIPs de référence a été étudiée dans le cadre de cette thèse.

Stœchiométrie 1:1 (IIP1)



Stœchiométrie 1:2 (IIP2)



Stœchiométrie 1:3 (IIP3)

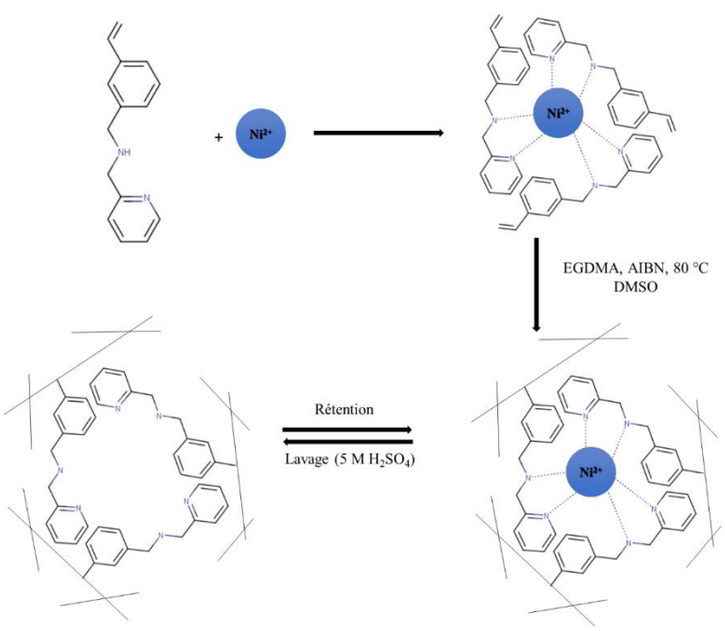


Figure V-1 : Ajustement de la stœchiométrie du complexe de nickel avec le monomère Vbamp.

V-2. Removal of nickel from environmental waters using complex adjusted ion imprinted polymers

Youssef El Ouardi[a-b-c], Katri Laatikainen[d], Véronique Lenoble[a], Bernard Angelettie[e], Abdelkrim Ouammou[c], Catherine Branger[b]

a. Aix Marseille Université, Université de Toulon, CNRS/INSU, IRD, Institut Méditerranéen d'Océanologie (MIO), Equipe CEM, CS 60584, 83041 Toulon Cedex 9, France

b. University of Toulon, MAPIEM Laboratory, EA 4323, CS 60584, 83041 Toulon Cedex 9, France,

c. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz, LIMOM Laboratory, Dhar El Mehraz B.P. 1796 Atlas, Fès 30000, Morocco

d. Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT, Laboratory of Computational and Process Engineering, P.O. Box 20, FI-53851 Lappeenranta, Finland

e. Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, France

Abstract

In this study, retention of Ni^{2+} ions was studied by using ion imprinted polymers with $[Ni(Vbamp)](NO_3)_2$ (IIP1), $[Ni(Vbamp)_2](NO_3)_2$ (IIP2), or $[Ni(Vbamp)_3](NO_3)_2$ (IIP3) complex structures used as a templates. Ion imprinted polymers and their corresponding analogues were tested for their Ni^{2+} retention capacities at pH 7 in single component systems. The results were modeled by Langmuir isotherm, Freundlich isotherm and Scatchard plot analysis. The imprinting factors of IIP1, IIP2 and IIP3 were 1.14, 1.12 and 1.35, respectively. The binding capacity in single component systems for Ni^{2+} was 394.2 µmol/g for IIP3. In addition, this study assessed the effect of humic acid on competing nickel adsorption. Finally, the efficiency of these IIPs in natural effluents from brassware industry was also successfully evaluated in this study.

1. Introduction

In the last few years, ion-imprinted polymer (IIP) technology has received great attention for its important potential applications. This technique consists in polymerizing a complex created by the target ion and one or more functional monomer in the presence of a cross-linking agent, in order to create the imprint of this ion in the structure of the formed polymer [2,3]. The recognition properties of IIPs turn them as interesting tools for different application fields such as separation, purification, sensors, catalysis and even drug delivery [4,5].

Mainly emitted through anthropogenic activities, nickel is noticeably widespread and its annual demand is growing [6,7]. Nickel can be absorbed by ingestion, skin contact and inhalation. Very low dose levels are sufficient to create digestive disorders and dermatitis by contact. Chronic exposure may cause cancer of the stomach or lungs [8,9]. Therefore, the removal of this metal from industrial wastewaters is of great concern. So far many adsorbents have been used for the removal of nickel (II) from water such as bentonite [10], zeolite [11], natural waste [12] or activated carbon [13]. These sorbents have high specific surfaces, good stability and physical properties and their adsorption capacities varied widely from 2 to about 200 mg/g depending on the adsorbent [14]. The main drawback of these materials is their lack of selectivity in real samples. Thus, other species can be co-extracted at the same time with nickel. At the opposite, ion-imprinted polymers could be very well suited for metal removal because of their high selectivity [3,15]. Different polymerization methods have been used for synthesising IIPs, such as suspension, emulsion, dispersion, bulk and precipitation polymerization [3], yet further improvements in these methods are still required. There are many parameters to optimize in order to obtain the IIP required performances. One of these is the effect of the complex structures (metal-ligand) on the binding and selectivity properties. In a previous work, N-(4-vinylbenzyl)-2-(aminomethyl)pyridine (Vbamp) monomer was used to synthesize IIPs for nickel recovery with a careful control of the stoichiometry of Vbamp/Ni complex [1]. Indeed, it was proven that it was possible to selectively prepare IIPs based on 1:1 $[Ni(Vbamp)](NO_3)_2$, 1:2 $[Ni(Vbamp)_2](NO_3)_2$ and 1:3 $[Ni(Vbamp)_3](NO_3)_2$ complexes, prepared in situ by complexation of Vbamp and nickel in the polymerization medium. In the present work, these materials were used for nickel removal from a metal-loaded industrial effluent. This approach allowed to conclude on the impact of the different complex structures on the binding and selectivity properties of the various IIPs. This work therefore led to a concrete correlation between IIP synthesis and its intrinsic properties.

2. Experimental

2.1. Chemicals and instrumentation

Nickel (II) nitrate hexahydrate (99.9%, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$), was used as received from Sigma Aldrich. N-(2-hydroxyethyl)piperazine-N-2-ethanesulfonic Acid (≥99 %, HEPES) from Fisher Scientific was used to buffer all solutions at pH 7.

Mineral oil (heavy, Sigma-Aldrich), α,α′-azoisobutyronitrile (AIBN) (98%, Sigma-Aldrich), dimethyl sulfoxide, (DMSO) (99.9% Sigma-Aldrich), $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ (98%, Sigma-Aldrich), chloroform (99.9%, Sigma-Aldrich) were reagent grade chemicals. Ethylene glycol dimethacrylate (EDMA) (98%, Acros) was washed with a solution of 10% NaOH (99.9%, Sigma-Aldrich), dried on $MgSO_4$ and distilled to remove inhibitors. The dissolved organic matter used was Humic Acid (HA) from Sigma Aldrich (Technical grade).

All solutions were prepared with milliQ water (resistivity 18.2 MΩcm, Millipore). All glassware was cleaned by soaking in 10% HNO_3 (Analytical reagent grade, Fisher) and rinsed with milliQ water. For all experiments, vessels (Corning® tubes, syringes, filters, etc.) were pre-cleaned before use with HNO_3 washing (10%, Fisher, Analytical Grade) then thoroughly rinsed with milliQ water.

Metal concentrations were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy on an ICP-AES (Iris Intrepid IIXDL ICP-AES).

2.2. Synthesis of ion imprinted polymers

The functional monomer, N-(4-vinylbenzyl)-2-(aminomethyl)pyridine (Vbamp) was synthesized via Schiff base reaction and subsequent reduction of the imine as previously described [16]. Conditions in which only one of the different complex structures (1:1 $[Ni(Vbamp)](NO_3)_2$, 1:2 $[Ni(Vbamp)_2](NO_3)_2$, or 1:3 $[Ni(Vbamp)_3](NO_3)_2$) is present for further polymerisation were presented in a previous paper [1] but the main information are gathered Table V-1 to ease the reading of this work. Each complex with 1:1, 1:2 or 1:3 stoichiometry was prepared from Ni/Vbamp molar ratios of 1.1 for $[Ni(Vbamp)](NO_3)_2$ (IIP1), 0.5 for $[Ni(Vbamp)_2](NO_3)_2$ (IIP2) and 0.3 for $[Ni(Vbamp)_3](NO_3)_2$ (IIP3) (Table V-1). They were copolymerized by inverse suspension polymerization with EDMA as a crosslinker and with AIBN as initiator in mineral oil at 80°C, as previously described [1]. NIPs were prepared in DMSO (NIP1) and in the DMSO-methanol mixture (50:50, v/v) (NIP2) under identical conditions except for the omission of nickel. The nickel template was removed from the IIPs by treating with 5 M H_2SO_4 solution for 2 h with shaking.

2.3. Adsorption experiments

All adsorption experiments were carried out at room temperature in 15 mL polypropylene tube by mixing a fixed amount of polymer (10 mg) with 10 mL of aqueous solution. All mixtures were shaken with an orbital shaker at a speed of 80 rpm during 24 h. The pH of the dispersions was adjusted to 7.0 using HEPES buffer. All experiments were carried out in duplicate. At the end of sorption experiments, dispersions were centrifuged at 5000 rpm for 5 min. The supernatant was then filtered with syringe filters, 0.22µm - Surfactant - Free Cellulose Acetate (Sartorius). The filtrates were acidified with suprapur® HNO_3 at pH < 2 and stored at 4°C before their analysis.

This study focused on the retention of nickel in a simple and complex media by IIPs and their corresponding NIPs. Firstly, Ni^{2+} retention was studied on a wide concentration range: 170 to 2215 µmol/L (10 to 130 mg/L) at pH 7 for 24 hours.

To understand the effect of the organic matter on nickel retention onto IIP1, IIP2, IIP3 and NIP1, some experiments were carried out with two concentrations of dissolved organic matter (30 and 60 mg/L) and two concentrations of Ni^{2+}: 851.5 and 2044.5 µmol/L (50 to 120 mg/L).

The depollution of effluents from the brassware industry was also validated in this study. Effluent brassware was directly collected into the rinsing baths before discharge in Fez river (Table SI-1).

2.4. Adsorption models

Equilibrium isotherms for nickel was obtained by performing batch adsorption studies. The amount of the metal ion adsorbed per unit mass of the adsorbent q_e (µmol/g) and the extent of adsorption (%) were calculated from the expressions:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \qquad [V\text{-}1]$$

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad [V\text{-}2]$$

where q_e (µmol/g) is the adsorption capacity towards the considered metal ion at equilibrium, C_0 (µmol/L) is the metal ion initial concentration, C_e (µmol/L) is the metal ion equilibrium concentration, m is the amount of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

The imprinting factor (IF) was calculated according to the following equation:

$$IF = \frac{q_{maxIIP}}{q_{maxNIP}} \qquad [V\text{-}3]$$

where q_{maxIIP} is the maximum retention capacity of the IIP and q_{maxNIP} is the maximum retention capacity of the NIP.

The adsorption data were analyzed using Langmuir [17] and Freundlich [18] models. Langmuir model is based on a homogeneous surface with a finite number of identical sites. It also assumes that there is no interaction between the adjacent sites. Langmuir equation is expressed as:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad [V\text{-}4]$$

where C_e (µmol/L) is the equilibrium concentration, q_e is the retained metal at equilibrium (µmol/g), q_m (µmol/g) refers to the maximum adsorption capacity and K_L (L/µmol) is the Langmuir constant.

The Freundlich model supposes that adsorption occurs onto a heterogeneous surface. This model is expressed by the following equation:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad [V\text{-}5]$$

Freundlich linearization follows:

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{ Ln } C_e \qquad [V\text{-}6]$$

where K_f and n are Freundlich constants related to the adsorption capacity and the strength of adsorption respectively, and C_e (µmol/L) is the metal equilibrium concentration.

Scatchard analysis was used to further analyze the binding isotherms. The Scatchard equation is described according to [19–21]:

$$\frac{q_e}{C_e} = (q_m - q)K_s \qquad [V\text{-}7]$$

where K_s (L/µmol) is the equilibrium dissociation constant, C_e (µmol/L) is the

equilibrium concentration of metal ion, q (µmol/g) and q_m (µmol/g) are the adsorption capacity at adsorption equilibrium and the maximum theoretical adsorption capacity.

3. Results and discussion

3.1. Sorption studies

3.1.1 Sorption equilibrium in single-component systems

The equilibrium isotherms for nickel adsorption onto IIP1, IIP2, IIP3, NIP1 and NIP2 obtained are shown in Figure V-2. IIP3 demonstrated the highest retention capacity (394.2 µmol/g). The retention efficiency of the imprinted polymers was in the order of IIP3> IIP2>IIP1. The imprinting factors were 1.14, 1.12 and 1.35 for IIP1, IIP2 and IIP3, respectively (Table V-2). Thereby, the 1:3 complex in the polymer structure led to the highest nickel retention and imprinting factor.

Adsorption isotherms were then modeled by Langmuir (Eq (4)) and Freundlich models (Table SI-2.). The correlation coefficients showed that Freundlich model better fitted the results. This revealed the presence of heterogenous retention sites on the IIPs materials. The higher Freundlich correlation coefficients (R^2) obtained in this study corroborated the values found in the literature [22–25]. In addition, the values of 1/n are below one indicating a favorable adsorption with the formation of strong bonds between the adsorbate and the sorbents.

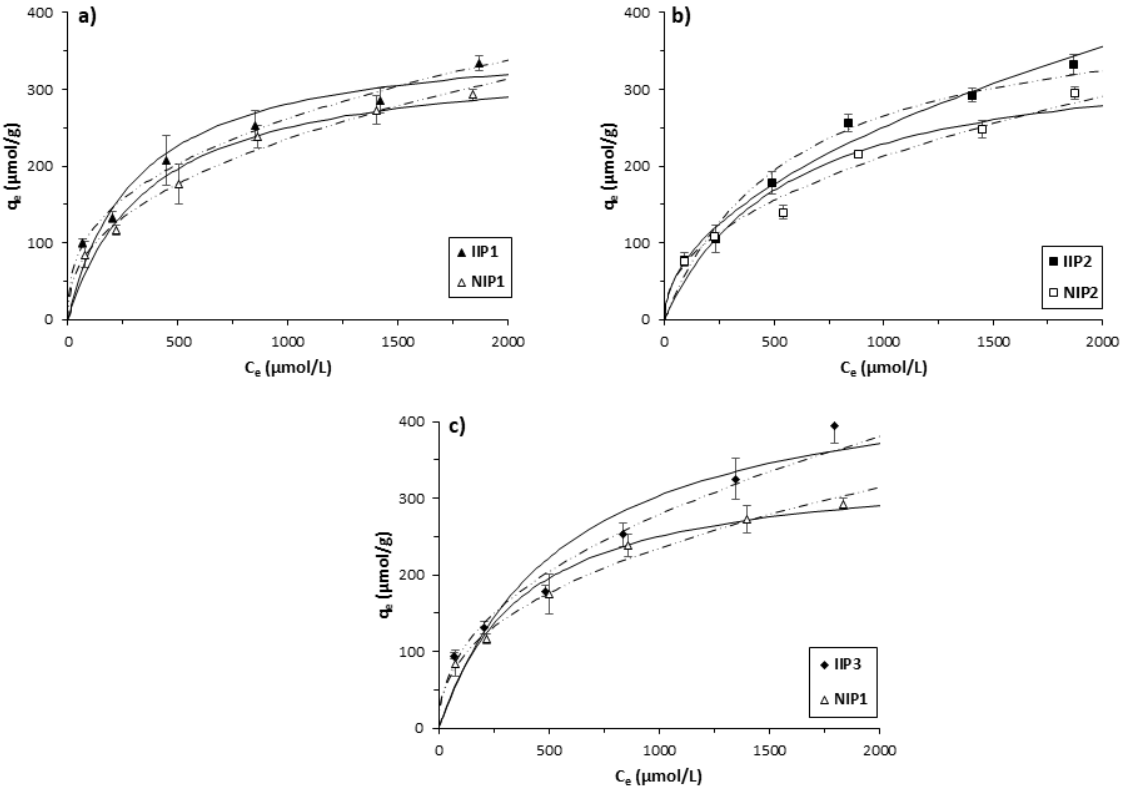


Figure V-2 : Equilibrium isotherms for the adsorption of Ni^{2+} on the IIPs and NIPs. Dash-dotted lines represent the fitting by Freundlich and solid lines by Langmuir modelling.

Table V-2 : Imprinting factors of different IIPs

IIPs	q_{max}exp (Ni) (µmol/g)	IF
IIP1	334.6	1.14
IIP2	332.4	1.12
IIP3	394.2	1.35
NIP1	292.7	-
NIP2	295.3	-

Scatchard analysis for Ni^{2+} adsorption onto IIPs and NIPs was also performed in order to define the affinity of the binding sites. From the slope and the intercept of the straight line obtained, the values of K_S and qmax are given in Table V-3. The Scatchard plots can be bi-straight lines which consisted of two distinct linear sections with different slopes (Figure V-3). This indicates that the nickel adsorption on IIPs consist of two types of binding sites. Results given in Table V-3 showed that the dissociation constant of NIPs to nickel ion was maximum, which indicated that the binding force of NIPs for Ni^{2+} was the weakest. However, after imprinted, the dissociation constant of IIPs was minimum, which indicated that its binding force was the strongest. Scatchard analysis for Ni^{2+} equilibriums data revealed that the heterogenous binding sites were formed in the IIPs materials, which corroborates the observations found by Freundlich model.

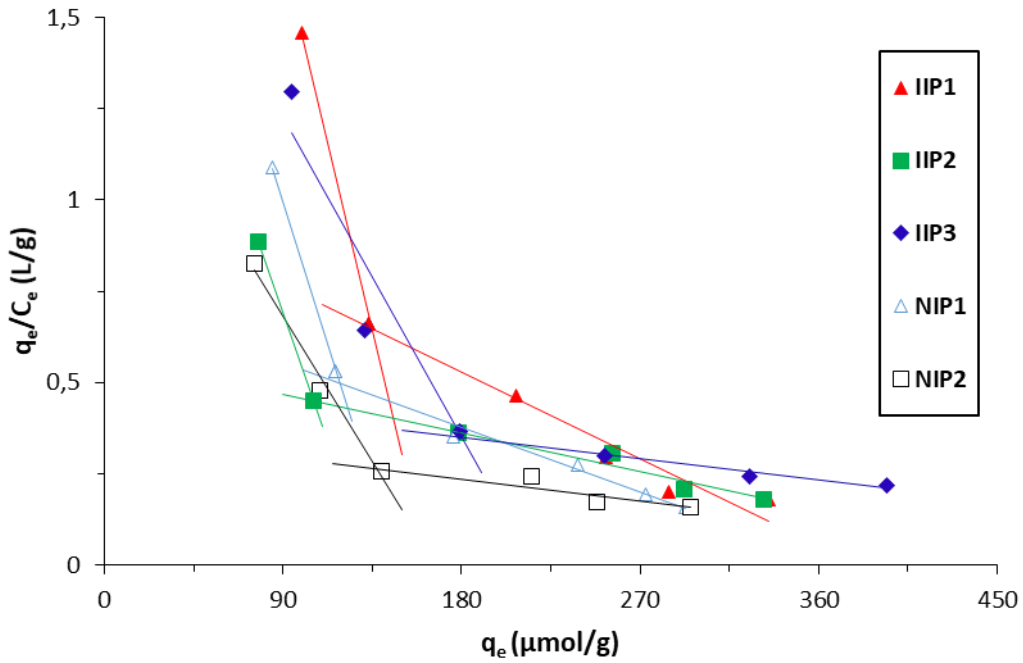


Figure V-3 : Scatchard plot for adsorption of Ni^{2+} by IIPs and NIPs.

Table V-3 : Scatchard parameters for Ni^{2+} onto IIPs and NIPs.

		Scatchard analysis	
IIPs/NIPs		q_{max} (Ni) (µmol/g)	K_s
IIP1	H	134.45	0.0156
	L	459.85	0.0013
IIP2	H	167.36	0.0088
	L	522.28	0.0007
IIP3	H	206.43	0.0107
	L	691.86	0.0007
NIP1	H	160.34	0.024
	L	360.85	0.0026
NIP2	H	146.98	0.0174
	L	370.15	0.002

"H" and "L" symbols represent higher and lower affinity bindings, respectively.

The results obtained in this work were compared to the retention capacities of some other IIPs from the literature (Table V-4). Looking at the adsorption capacities, the presented IIPs ranked in the top range, especially IIP3.

Table V-4 : Comparison of nickel adsorption capacity by different IIPs (including that of the present study).

Metal	Adsorbents	q_{max} (µmol/g)	Reference
Ni	Ni- ion-imprinted polymer	320	[26]
	Ion imprinted cryogels	92.8	[27]
	surface-imprinted silica gel	214.7	[28]
	Ni(II) ion-imprinted sulfonate functionalized silica gel polymer	340.1	[29]
	Ion imprinted polymers (IIPs) based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)	338.4	[25]
	IIP1	334.6	present study
	IIP2	332.4	present study
	IIP3	394.2	present study

3.1.2 Nickel retention in binary-component systems

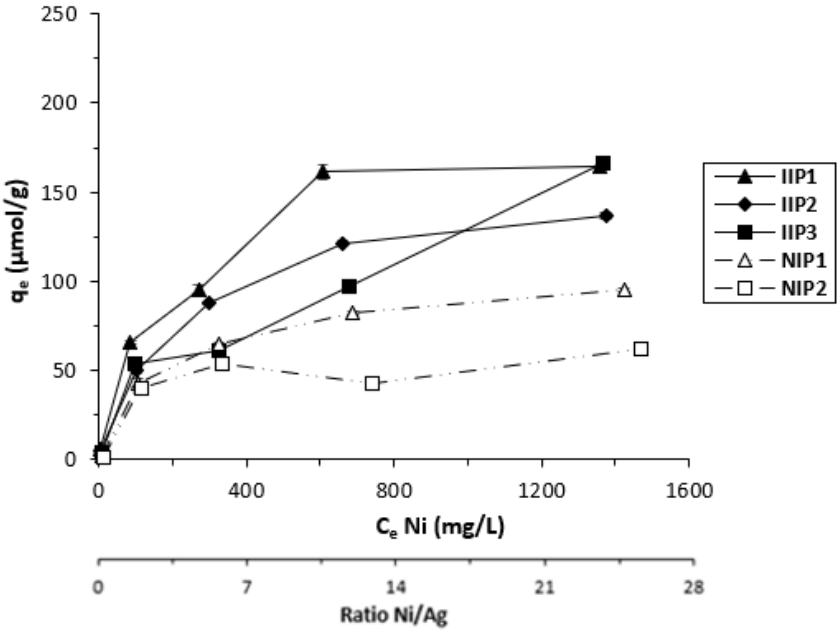


Figure V-4 : The adsorption capacity in binary mixture of Ni^{2+} in presence of Ag^{+} ions for IIP1, IIP2, IIP3, NIP1 and NIP2. $[Ni^{2}+]/[Ag^{+}]$ ratio varying from 0.015 to 27 at 25°C, pH = 7 and a contact time = 24 h.

The adsorption of Ni^{2+} on IIP1, IIP2, IIP3, NIP1 and NIP2 in binary-component system (Ni^{2+} and Ag^{+}) was studied with $[Ni^{2+}]/[Ag^{+}]$ ratio ranging from 0.015 to 27. The binding capacities of IIPs and NIPs for Ni^{2+} in binary-component systems are depicted in Figure V-4. The binding capacities of IIPs were higher compared to those of two control polymers NIP1 and NIP2. Highest nickel capacity (166.5 µmol/g) was found for the IIP prepared using 1:3 complex in the polymer structure $[Ni(Vbamp)_3](NO_3)_2]$ (IIP3). The lowest adsorption capacity of nickel was reached in the case of NIP1 and NIP2. This highlights an imprinting effect. It is evident that the amounts adsorbed in the binary component systems are, as expected, smaller than that in single component systems. This decrease is due to the higher competition between Ni^{2+} and Ag^{+} ions.

3.2. Adsorption of Ni^{2+} ions on IIPs and NIPs in the presence of humic acid.

Adsorption of Ni^{2+} ions on IIPs and NIP1 in the presence of humic acid was studied at pH 7 with an increase humic acid (0-60 mg/L) and nickel concentration (50-120 mg/L). In presence of humic acid, nickel retention by NIP drastically decreased. This was probably due to the competition between NIP binding sites and humic acid complexation for nickel, which turned in favor of humic acid in the case of these non-imprinted materials. Concerning IIPs, the imprinting effect allowed to overcome such competition as the nickel retention did not fluctuate much. This competition was already pointed out in one of our previous work dedicated to IIP/NIP and organic matter competition [30]. Looking at the results, in presence and absence of humic acid, the highest nickel retention was obtained with the highest stoichiometry, so with IIP3.

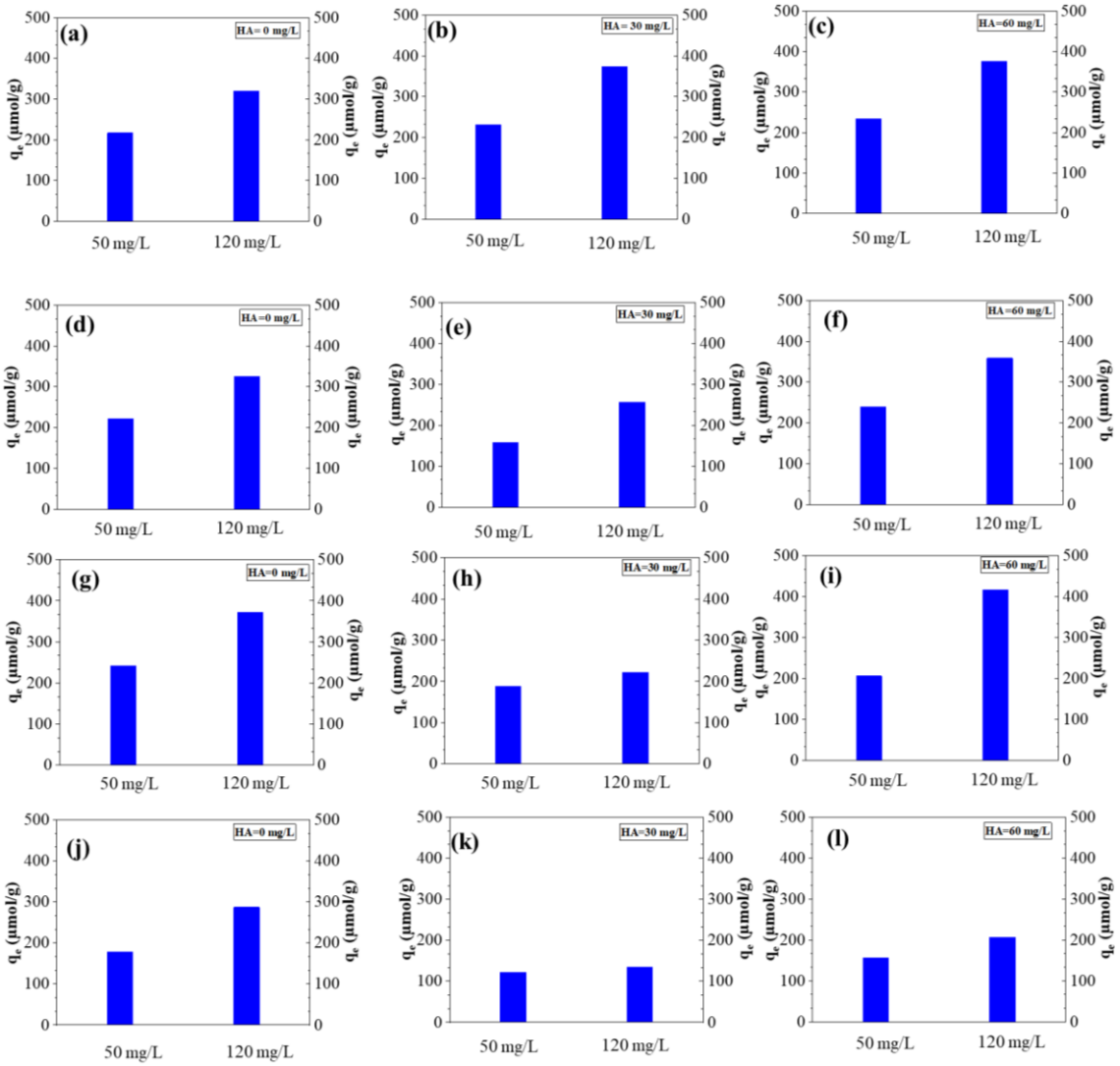


Figure V-5 : Effect of the organic matter (HA) on the adsorption of Ni^{2+} onto IIP1 (a, b and c), IIP2 (d, e and f), IIP3 (g, h and i) and NIP1 (j, k and l).

3.3. Experiments in real samples

Effluents from the brassware industry were also tested in this study. They were directly collected into the rinsing baths before discharge in Fez river. The brassware effluents are characterized by their high metal contents (Table SI-1). Results show that even with complex physico-chemical conditions related to the presence of numerous competing agents and the highest nickel concentration, IIPs efficiently remove nickel from brassware industry effluents: the retention capacity of nickel were 155.7, 153.1 and 166.1 µmol/g on IIP1, IIP2 and IIP3 respectively. It can be concluded that there was no significant difference between IIP1 (1:1) and IIP2 (1:2) polymers. When considering 1:3 complex in the polymer structure $[Ni(Vbamp)_3](NO_3)_2$, IIP3 demonstrated the highest nickel capacity. These results highlighted the crucial effect of the initial target/ligand complex in ion imprinted polymers synthesis.

4. Conclusions

In this study, synthesized IIPs with three different complex structures $[Ni(Vbamp)]^{2+}$, $[Ni(Vbamp)_2]^{2+}$ and $[Ni(Vbamp)_3]^{2+}$ have been studied for nickel removal in simple and complex media. Retention of nickel in a single-component system was examined. Results revealed the presence of heterogenous retention sites on the IIPs. The competition of humic acid onto nickel retention by polymers appeared to be less marked for the ion-imprinted polymer compared to the non-imprinted one, demonstrating the efficiency of the imprinting effect. The results also demonstrated that the complex formation of a 1:3 is preferred over that of a 1:1 and 1:2 complexes. Indeed, the recognition properties of the associated IIP are better because a cavity formed by three ligands has a more specific geometry than that formed by one or two ligands, further improving the selectivity and efficiency. Finally, this work therefore proves the efficiency of the IIPs for removal nickel in simple and complex media, highlighting the positive effect of complex adjusted ion imprinted polymers.

Supplementary Information

Table SV-1 : Physico-chemical characterization of industrial effluents from brassware.

	Ni (µmol/L)	RSD %	DOC (mg/L)	SD (mg/L)	SPM (mg/L)	pH
Effluent	$1.4*10^3$	1.3	80.7	0.18	255	8.55
EQS	0.34	-	-	-		-

EQS: Environmental Quality Standard.
RSD: Relative Standard Deviation.

Table SV-2 : Freundlich and Langmuir isotherm constants of Ni^{2+}.

	Freundlich constants			**Langmuir constants**		
IIPs	1/n	K_F	R^2	q_{max} (µmol/g)	K_L	R^2
IIP1	0.37	20.3	0.986	370.4	$3.14 *10^{-3}$	0.979
IIP2	0.50	7.68	0.979	416.7	$1.75 *10^{-3}$	0.972
IIP3	0.45	12.8	0.978	476.2	$1.76 *10^{-3}$	0.916
NIP1	0.41	13.4	0.989	344.8	$2.64 *10^{-3}$	0.985
NIP2	0.45	9.4	0.979	357.14	$1.79 *10^{-3}$	0.937

V-3. Comparaison des performances de différents adsorbants

Cette partie vise à comparer les performances de trois adsorbants : diatomite, bentonite et polymère à empreinte ionique pour élimination du nickel. Au regard des résultats obtenus dans les chapitres précédentes (2, 3 et 4), la capacité d'adsorption de la bentonite préparée par la méthode d'activations chimique et thermique combinées (Na-Be450) vis-à-vis du nickel est meilleure que celle de la diatomite et de la bentonite calcinée (Chapitre IV, section IV-2.4). Dans des conditions similaires, les IIPs présentent des capacités d'adsorption largement supérieures à celles obtenues avec les matériaux naturels (Tableau V-5).

On peut classer le pouvoir de rétention du nickel selon l'ordre suivant : IIPs > Na-Be450 > Na-Be > Be550 > Da550. La comparaison avec les résultats de la littérature montre que les matériaux obtenus possèdent une capacité d'élimination du nickel relativement importante. Malgré l'efficacité de ces matériaux, la préoccupation majeure concerne leurs coûts. A ce sujet, les calculs comparatifs faits dans le chapitre IV (section IV-2.4) pour les matériaux naturels sont difficilement applicables aux matériaux synthétiques (IIPs) car certaines données sont compliquées à dimensionner, par exemple le temps consacré à la préparation des IIPs et à leurs lavages pour extraire l'ion cible. Ainsi, le choix du matériau (naturel ou synthétique) sera laissé à la discrétion des autorités gestionnaires, en fonction des budgets potentiels.

Tableau V-5 : Comparaison la performance d'adsorption maximale des différents matériaux utilisés dans ce travail vers le nickel.

Adsorbant	q_{max} (mg/g)
IIP1	19,46
IIP2	19,51
IIP3	23,14
Na-Be	9,9
Na-Be450	10,7
Be550	4,9
Da550	2,95

V-4. Bilan du chapitre

Les résultats obtenus dans le cadre de ce chapitre ont permis de mieux comprendre les effets de différentes structures complexes sur les propriétés de sélectivité des polymères à empreinte ionique. Cette étude s'est focalisée sur l'adsorption du nickel dans des milieux simples et complexe par des polymères à empreintes ioniques (IIPs).

Selon les résultats, il apparaît que les IIPs testés dans cette étude ont démontré des capacités d'adsorption intéressantes comparativement aux capacités d'adsorption de certains autres IIPs de la littérature (Tableau V-4). Particulièrement, lorsqu'il existe un complexe 1:3 dans la structure du polymère [Ni (Vbamp)$_3$] (NO_3)$_2$ (IIP3), qui a un effet positif sur la rétention du nickel par rapport aux autres complexes étudiés.

Cette étude a également permis de confirmer le pouvoir de reconnaissance des IIPs dans des conditions physico-chimiques complexes liées à la présence de nombreux agents concurrents. Par conséquent, l'élimination du nickel provenant de rejets industriels (effluents dinanderies) par les IIPs a été réalisée avec une bonne efficacité.

Références

[1] Laatikainen, K., Branger, C., Coulomb, B., Lenoble, V., Sainio, T., In situ complexation versus complex isolation in synthesis of ion imprinted polymers. *React. Funct. Polym.* 2018, 122, 1–8.

[2] Rao, T. P., Daniel, S., Gladis, J. M., Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE). *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2004, 23, 28–35.

[3] Branger, C., Meouche, W., Margaillan, A., Recent advances on ion-imprinted polymers. *React. Funct. Polym.* 2013, 73, 859–875.

[4] Junqing Fu, Lingxin Chen, J. L. and Z. Z., Current status and challenges of ion imprinting. *J. Mater. Chem. A* 2014, 20, 25–33.

[5] Hande, P. E., Samui, A. B., Kulkarni, P. S., Highly selective monitoring of metals by using ion-imprinted polymers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 7375–7404.

[6] Kleijn, R., van der Voet, E., Kramer, G. J., van Oers, L., van der Giesen, C., Metal requirements of low-carbon power generation. *Energy* 2011, 36, 5640–5648.

[7] Mudd, G. M., Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. *Ore Geol. Rev.* 2010, 38, 9–26.

[8] Pavela, M., Uitti, J., Pukkala, E., Cancer incidence among copper smelting and nickel refining workers in Finland. *Am. J. Ind. Med.* 2017, 60, 87–95.

[9] Bai, Y. N., Yang, A. M., Pu, H. Q., He, J., Cheng, N., Zheng, T. Z., Dai, M., Zhang, Y. W., Bassing, B. A., Wang, Q. Y., Nickel-exposed workers in China: a cohort study. *Biomed. Environ. Sci.* 2014, 27, 208–211.

[10] Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenes, M. L., Silva, M. G. C., Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 362–371.

[11] Malamis, S., Katsou, E., A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J. Hazard. Mater.* 2013, 252–253, 428–461.

[12] Caliskan, H., Dincer, I., Hepbasli, A., Assessment of Maisotsenko Combustion Turbine Cycle with Compressor Inlet Cooler. 2015.

[13] Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Sep. Purif. Technol.* 2001, 24, 497–505.

[14] Uddin, M. K., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals , with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 2017, 308, 438–462.

[15] Shakerian, F., Kim, K. H., Kwon, E., Szulejko, J. E., Kumar, P., Dadfarnia, S., Haji Shabani, A. M., Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2016, 83, 55–69.

[16] Laatikainen, K., Udomsap, D., Siren, H., Brisset, H., Sainio, T., Branger, C., Effect of template ion-ligand complex stoichiometry on selectivity of ion-imprinted polymers. *Talanta* 2015, 134, 538–545.

[17] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am.*

Chem. Soc. 1918, 345, 1361–1403.

[18] Freundlich, H., Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 1906, 57, 385–470.

[19] Li, G. R., Xu, M. Y., Li, J. K., Yang, Y., A study on the preparation and application of a core-shell surface imprinted uranyl magnetic chelating adsorbent. *RSC Adv.* 2018, 8, 37401–37409.

[20] Gezici, O., Kara, H., Ayar, A., Topkafa, M., Sorption behavior of Cu(II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings. *Sep. Purif. Technol.* 2007, 55, 132–139.

[21] Ding, H., Chen, R., Liu, M., Huang, R., Du, Y., Huang, C., Yu, X., Feng, X., Liu, F., Preparation and characterization of biocompatible molecularly imprinted poly(ionic liquid) films on the surface of multi-walled carbon nanotubes. *RSC Adv.* 2016, 6, 43526–43538.

[22] Zhou, Z., Kong, D., Zhu, H., Wang, N., Wang, Z., Wang, Q., Liu, W., Li, Q., Zhang, W., Ren, Z., Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2018, 341, 355–364.

[23] Lenoble, V., Meouche, W., Laatikainen, K., Garnier, C., Brisset, H., Margaillan, A., Branger, C., Assessment and modelling of Ni(II) retention by an ion-imprinted polymer: Application in natural samples. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 448, 473–481.

[24] Özkahraman, B., Özbaş, Z., Bal Öztürk, A., Synthesis of Ion-Imprinted Alginate Based Beads: Selective Adsorption Behavior of Nickel (II) Ions. *J. Polym. Environ.* 2018, 26, 4303–4310.

[25] He, J., Shang, H., Zhang, X., Sun, X., Synthesis and application of ion imprinting polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective adsorption of nickel ion. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 428, 110–117.

[26] Jiang, Y., Kim, D., Synthesis and selective recognition property of Ni2+ -imprinted microporous polymer beads. *Polym. Adv. Technol.* 2013, 24, 747–751.

[27] Tamahkar, E., Bakhshpour, M., Andaç, M., Denizli, A., Ion imprinted cryogels for selective removal of Ni(II) ions from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 2017, 179, 36–44.

[28] Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q., Hu, Z., Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Anal. Chim. Acta* 2006, 577, 225–231.

[29] He, H., Gan, Q., Feng, C., Preparation and application of Ni(II) ion-imprinted silica gel polymer for selective separation of Ni(II) from aqueous solution. *RSC Adv.* 2017, 7, 15102–15111.

[30] Lenoble, V., Meouche, W., Laatikainen, K., Garnier, C., Brisset, H., Margaillan, A., Branger, C., Assessment and modelling of Ni (II) retention by an ion-imprinted polymer : Application in natural samples. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 448, 473–481.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette recherche était de pouvoir proposer un ou des matériau(x) optimisés pour permettre la rétention efficace du nickel et de l'argent d'effluents contaminés, en amont de leur traitement par la station d'épuration de la ville de Fès. Pour remplir cet objectif, deux matériaux naturels locaux, la bentonite et la diatomite, ont été étudiés pour l'extraction de polluants issus de l'activité de dinanderie, en particulier le nickel et l'argent. Le premier objectif de ce travail était d'identifier une technique de modification économiquement viable, permettant d'améliorer les propriétés de surface et d'adsorption de ces matériaux naturels. Pour atteindre cet objectif, la modification de la diatomite a été réalisée par traitement thermique. Ensuite, la modification de la bentonite a été réalisée par traitement thermique, activation chimique par le carbonate de sodium et par une combinaison d'activation chimique et thermique. Par ailleurs, des polymères à empreintes ioniques (IIPs) du nickel ont été envisagés comme des matériaux alternatifs pour remplacer les matériaux naturels afin de proposer un support présentant une meilleure capacité de rétention ainsi qu'une sélectivité accrue.

Dans une première partie, la diatomite a été calcinée à différentes températures (550 °C, 750 °C et 950 °C). Les résultats obtenus dans cette étude montrent un impact positif du traitement thermique à 550 °C (Da550) sur les propriétés physico-chimiques de la diatomite ainsi que sur ses propriétés d'adsorption du nickel et de l'argent. Seule la Da550 a donc été utilisée pour l'adsorption du nickel et de l'argent dans les milieux complexes. L'étude de l'effet de compétition en présence d'un mélange de nickel et d'argent a montré que les quantités adsorbées dans les systèmes à un seul composant (nickel ou argent) sont, comme on pouvait s'y attendre, supérieures à celles des systèmes à composants binaires. Ces résultats montrent que les quantités du silicium (Si) et d'aluminium (Al) de la diatomite, et le rapport Si/Al sont des facteurs qui déterminent l'adsorption du nickel et de l'argent par la diatomite. Enfin, pour l'adsorption du nickel et de l'argent dans les échantillons naturels, la Da550 a démontré une bonne efficacité et capacité à éliminer le nickel et l'argent, même dans un milieu plus compliqué, ce qui répond parfaitement aux normes de l'OMS.

La deuxième partie du travail a été consacrée à la modification de la bentonite par traitement thermique (550 °C et 750 °C), par activation chimique par le carbonate de sodium et par une combinaison d'activation chimique et thermique à 450 °C. Les modifications par traitement thermique à 550 °C (Be550) et 750 °C (Be750) ont entraîné une augmentation de la

surface spécifique de 61 % et 52 %, par rapport à la bentonite brute. Cependant, l'activation chimique (Na-Be) et les activations chimique et thermique combinées (Na-Be450) ont provoqué une augmentation importante de la surface spécifique de 67 % et 78 % par rapport à la bentonite brute, respectivement, ce qui offre un grand nombre de sites d'adsorption disponibles. Les isothermes d'adsorption ont montré que l'adsorption du nickel et de l'argent était mieux décrite par le modèle de Langmuir, ce qui indique la nature homogène de la surface de l'adsorbant avec des sites d'adsorption identiques et que l'adsorption se fait en monocouche. Ensuite, les résultats obtenus dans ce travail ont également révélé que les activations chimique et thermique à 450 °C combinées (Na-Be450) conduisent à l'augmentation de capacité d'adsorption la plus importante, ce qui suit pleinement la variation de la surface spécifique. Enfin, l'utilisation de ces matériaux a été testée avec succès dans des effluents de dinanderies ainsi que des échantillons naturels (eau de rivière), démontrant l'utilisation possible de ces matériaux dans le monde entier pour le traitement des eaux contaminées.

Les résultats obtenus ont révélé que l'efficacité du traitement des matériaux naturels pour l'adsorption du nickel et de l'argent évolue dans l'ordre suivant : Na-Be450 > Na-Be > Be550 > Da550. En revanche, en ce qui concerne les coûts du traitement de chaque méthode, l'ordre est le suivant : Na-Be450 > Be550 > Da550 > Na-Be. Cela montre que l'activation chimique de la bentonite par le carbonate de sodium (Na-Be) fournit le matériau le plus intéressant en termes de coûts et que la Na-Be450 est le matériau le plus performant en termes d'efficacité. D'après les résultats obtenus, on peut dire que le potentiel d'adsorption et le faible coût de ces matériaux naturels les rendent très prometteurs pour le traitement d'effluents contaminés avant leur traitement par des stations d'épuration.

La dernière partie de ce travail a consisté à évaluer les propriétés d'adsorption du nickel (II) par des polymères à empreintes ioniques (IIPs) et leurs propriétés de sélectivité. Pour cette étude, l'objectif était de former un couple cible/ligand (nickel/N-(4-vinylbenzyl)-2-(aminométhyl)pyridine (Vamp)) de stœchiométrie 1:1, 1:2 et 1:3 afin d'évaluer l'importance de cette stœchiométrie sur les propriétés de rétention et de sélectivité des IIPs. Dans ce contexte, l'utilisation des IIPs pour la rétention du nickel a permis d'améliorer la capacité d'adsorption et d'avoir une sélectivité élevée. L'adsorption du nickel a montré que le nickel était toujours adsorbé de manière favorable sur les IIPs par rapport aux polymères non imprimés correspondants, ce qui a confirmé l'effet d'empreinte. L'adsorption du nickel par l'IIP3 (préparé en utilisant un complexe 1:3 dans la structure du polymère [Ni (Vbamp)$_3$] (NO_3)$_2$]) a démontré

une capacité d'adsorption plus élevée par rapport aux autres complexes étudiés. Ces résultats nous ont amenés à conclure sur l'importance du choix de la stœchiométrie du complexe formé avec le nickel (II). Les résultats ont montré que la formation d'un complexe 1:3 est plus favorable que celle d'un complexe 1:1 et 1:2. En effet, les propriétés de reconnaissance de l'IIP associées sont meilleures, car une cavité formée par trois ligands a une géométrie plus spécifique que celle formée par un ou deux ligands, améliorant d'autant la sélectivité et l'efficacité.

Le classement du pouvoir adsorbant du nickel par l'ensemble des matériaux, naturels et synthétiques, étudiés est le suivant :

IIPs > Na-Be450 > Na-Be > Be550 > Da550

En résumé, la technique IIP a donné lieu à des matériaux plus sélectifs vis-à-vis du nickel avec une grande efficacité de rétention du nickel dans les effluents industriels. Il faut cependant noter que les matériaux naturels modifiés testés dans ce travail ont présenté des résultats d'adsorption qui se situent dans la gamme haute des matériaux actuellement disponibles. Ainsi, ce sont d'excellents candidats pour l'application visée car ils correspondent à des ressources naturelles abondantes et bon marché et dont le coût de modification est peu élevé.

Ce travail a atteint son objectif de modification de deux matériaux naturels, la bentonite et la diatomite, afin d'améliorer les propriétés de surface et d'adsorption de ces matériaux. Les résultats remarquables de cette recherche sont les suivants :

- La modification de deux matériaux naturels marocains par une méthode simple et économique.
- Les matériaux naturels modifiés sont efficaces pour l'adsorption du nickel et de l'argent des milieux simples et complexes. Ainsi, la modification de la bentonite par les activations chimique et thermique combinées peut être une technique viable pour améliorer la surface spécifique et les propriétés d'adsorption.
- L'utilisation d'IIP comme matériau alternatif pour remplacer les matériaux naturels a été démontré par une grande efficacité pour l'élimination du nickel des milieux simples et complexes.
- Les matériaux naturels et de synthèse ont montré une bonne efficacité pour l'extraction du nickel et de l'argent issus d'effluents contaminés.

Sur la base des travaux présentés dans cette thèse, nous donnons quelques recommandations pour des recherches futures.

Au vu des résultats de ce travail, il paraît intéressant d'étudier d'autres paramètres d'adsorption, tels que le débit et la température, pour analyser le potentiel de ces matériaux à éliminer les éléments métalliques et d'autres polluants des eaux usées. Il est donc important de continuer à réaliser des études expérimentales visant à investiguer de manière systématique les mécanismes et les paramètres qui déterminent l'adsorption des métaux sur des surfaces minérales. Par ailleurs, il est clair que la modification des matériaux naturels est nécessaire, pour améliorer l'adsorption du nickel et de l'argent. Une piste de recherche serait par exemple, de modifier la surface par l'ajout d'additifs (polymères et/ou surfactants) dans le but d'améliorer les propriétés d'adsorption, ainsi que sa régénération simple. En outre, nous pensons qu'il serait intéressant d'élaborer des nouveaux polymères à empreintes ioniques spécifique de l'argent, en vue de leur application pour l'extraction de ce contaminant en milieux simples et complexes.

Production scientifique

Publication parue

Y. El Ouardi, C. Branger, H. Toufik, K. Laatikainen, A. Ouammou & V. Lenoble. An insight of enhanced natural material (calcined diatomite) efficiency in nickel and silver retention application to natural effluents. *Environmental Technology & Innovation*. 2020, 18, 100768. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100768.

Y. El Ouardi, C. Branger , K. Laatikainen, G. Durrieu, S. Mounier, A. Ouammou & V. Lenoble. Impact of thermal treatment on bentonite ability towards nickel and silver retention. *Separation Science & Technology*. 2020, 55, 1-11. http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2020.1839772.

Publications en révision

Y. El Ouardi, V. Lenoble, C. Branger, K. Laatikainen, B. Angeletti & A. Ouammou. Enhancing clay adsorption properties: a comparison between chemical and combined chemical/thermal treatments. *Groundwater for sustainable development*. (Under review)

Publication en préparation

Y. El Ouardi, K. Laatikainen, V. Lenoble, B. Angeletti, A. Ouammou & C. Branger. Removal of nickel from environmental waters using complex adjusted ion imprinted polymers.

Communications orales

Y. El Ouardi, V. Lenoble, C. Branger, A. Ouammou, & H. Toufik. Remediation of wastewater containing heavy metals using locals materials. *International Conference :Water, Waste and Environment (EDE6), in the FST Beni Mellal-Morocco (12-14 December 2017).*

Y. El Ouardi, A. Ouammou, V. Lenoble, C. Branger & H. Toufik. Caractérisation physico-chimiques de matériaux (naturels) Marocaines. *4éme journée d'étude sur la lagune de Nador, sous le thème :Marchica : biodiversité, valorisation et développement durable, à la FPN de Nador (30 Avril 2016).*

Communications par affiche

Y. El Ouardi, V. Lenoble , C. Branger , H. Toufik & A. Ouammou. Impact of thermal treatment on the physicochemical properties of a natural material (diatomite). *44th Conference on phase Equilibria (JEEP2019) in Agadir-Morocco (20-22 March 2019).*

Y. El Ouardi, V. Lenoble, C. Branger, H. Toufik, & A. Ouammou. Removal of nickel and silver in highly-contaminated effluents by using treated bentonite. *International Conference on Materials Applied to the Environment (ICMAE), Agadir-Morocco (05-07 December 2018).*

Y. El Ouardi, V. Lenoble, C. Branger, H. Toufik, & A. Ouammou. Sorption Kinetics and equilibrium for the removal of silver ions from aqueous phase on raw and calcined diatomite. *International Conference on Materials Applied to the Environment (ICMAE), Agadir-Morocco (05-07 December 2018).*

Y. El Ouardi , H. Toufik, V. Lenoble , A. Ouammou & C. Branger. Sorption Silver and nickel removal from industrial wastewater using raw bentonite**:** *1st International Conference*: *Geosciences, Natural Resources & Environment* (*ICGREN) in the FP Taza- Morocco (12-13 November 2018).*

Y. El Ouardi, V. Lenoble, K. Laatikainen, H. Toufik, A. Ouammou, C. Branger. Development of new adsorbents for silver removal in highly-contaminated effluents. *2nd Water JPI Conference in Helsinki-Finland (06-07 June 2018).*

Y. El Ouardi, V. Lenoble, H. Toufik, C. Branger & A. Ouammou. Caractérisation physico-chimiques de matériaux utilisés pour la dépollution des rejets des dinanderies de la ville de Fès. *International conference (V3D 2016) : Valorization of waste for sustainable development, Fez-Morocco (05-06 November 2016).*

Séjours de recherche à l'étranger :

Octobre-Décembre 2018 : Séjour de recherche à l'étranger, Université de technologie de Lappeenranta, (Finlande), *Laboratory of Computational and Process Engineering* (équipe de Dr. Katri Laatikainen).

Depuis Mars 2020 : Séjour de recherche à l'étranger, Université de technologie de Lappeenranta, (Finlande), *Laboratory of Computational and Process Engineering* (équipe de Dr. Katri Laatikainen).

Séminaires de laboratoire :

Y. El Ouardi, C. Branger, V. Lenoble & A. Ouammou. Caractérisation physico-chimiques de matériaux naturels (bentonite et diatomite). *Séminaire du Laboratoire MIO (Ex. PROTEE), Toulon (France), 13 Décembre 2016.*

Y. El Ouardi, V. Lenoble, C. Branger, K. Laatikainen & A. Ouammou. Adsorption of nickel and silver from aqueous solutions using natural and synthetic materials. *Laboratory of Computational and Process Engineering, Lappeenranta (Finland), 27 November 2018.*

Activités scientifiques

Membre du comité d'organisation des 6émes Journées Méditerranéennes des Jeunes Chercheurs JMJC 2018 Marseille, Palais du Pharo, 18-19 Octobre 2018. *http://jmjc.fr/.*

Youssef El Ouardi

Laboratoires MAPIEM et MIO, Université de Toulon (France)
Laboratoire LIMOM, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (Maroc)

Bentonite et diatomite modifiées versus polymères à empreintes ioniques : vers de nouveaux matériaux pour l'extraction du nickel et de l'argent d'effluents contaminés.

Les unités de dinanderies de la ville de Fès produisent des effluents très fortement contaminés par des éléments métalliques tels que le nickel, l'argent, le plomb, le cuivre ou encore le zinc. Ces effluents, déversés directement dans le réseau collectif, ont un impact négatif sur la station d'épuration proche. Il s'avère ainsi nécessaire de décontaminer ces effluents en amont de leur traitement. Dans ce contexte, les objectifs de ce travail étaient la valorisation de substances minérales naturelles, bentonite et diatomite, minerais abondants dans le sol national et peu exploités au Maroc, pour leur utilisation en tant que phase d'adsorption du nickel et de l'argent. L'objectif de ce travail a été de modifier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux naturels pour maximiser leur capacité d'adsorption. Dans une première étape, la modification de la diatomite a été réalisée par traitement thermique à différentes températures (de 550 à 950 °C). La diatomite calcinée à 550 °C présente le meilleur pouvoir adsorbant vis-à-vis du nickel et de l'argent. La deuxième étape a été consacrée à la modification de la bentonite par traitement thermique (550 °C et 750 °C), par activation chimique par le carbonate de sodium et par activations combinées chimique et thermique à 450 °C. Les bentonites modifiées par activation chimique par le carbonate de sodium et par activations combinées chimique et thermique à 450 °C présentent les meilleurs résultats. En outre, des polymères à empreintes ioniques (IIPs) du nickel ont été considérés comme des matériaux alternatifs pour remplacer les matériaux naturels afin d'améliorer la sélectivité. La dernière partie a consisté à comparer les performances de ces matériaux, afin de sélectionner le meilleur matériau pour une future application dans la dépollution des effluents contaminés avant leur traitement par la station d'épuration de la ville de Fès. Les concentrations en nickel et argent résiduelles deviennent négligeables dans les échantillons naturels après l'adsorption par les matériaux étudiés dans ce travail, ce qui répond parfaitement aux Normes de Qualité Environnementale. Ces résultats ont permis de valider avec succès l'utilisation des matériaux naturels et de synthèse pour l'extraction du nickel et de l'argent issus d'effluents contaminés.

Mots clés : effluents de dinanderie, bentonite, diatomite, polymère à empreintes ioniques, nickel, argent, adsorption.

Modified bentonite and diatomite versus ion imprinted polymers: towards new materials for the extraction of nickel and silver from contaminated effluents.

The brassware manufacturing of Fez city produces effluents that are very contaminated by metals such as nickel, silver, lead, copper and zinc. These effluents are directly discharged into the environment with a negative impact on the ecosystems and nearby wastewater treatment plant. Therefore, there is an urgent need for decontaminating these effluents before their treatment. In this context, the objectives of this work were the valorisation of natural mineral substances, bentonite and diatomite, widespread minerals in Moroccan soil although little exploited, for their use as adsorbent phases for nickel and silver extraction. A considerable part of this work has been directed toward modifying the physicochemical properties of these natural materials to maximize their adsorption capacity. In a first step, the modification of the diatomite was carried out by heating treatment at different temperatures (550 to 950 °C). The diatomite calcined at 550 °C showed the best adsorbing capacity towards nickel and silver. The second step was dedicated to the modification of the bentonite by heating treatment (550 °C and 750 °C) and chemical activation by sodium carbonate and by a combined chemical and thermal activation at 450 °C. Bentonites modified by chemical activation with sodium carbonate and by combined chemical and thermal activations at 450 ° C showed the best results. In addition, Ion Imprinted Polymers (IIPs) have been considered as alternative materials to replace these natural materials to improve the selectivity. The last part of this study consisted in comparing the performance of these materials, in order to select the best material for a future application in the remediation of contaminated effluents before their depollution by the treatment plant of Fez city. The nickel and silver concentrations become negligible in the natural samples after adsorption by the studied materials, which perfectly meets the Environmental Quality Standards. These results successfully validated the use of natural and synthetic materials for the extraction of nickel and silver from contaminated effluents.

Keywords : brassware effluent, bentonite, diatomite, ion imprinted polymers, nickel, silver, adsorption.