



Université du Québec
à Rimouski

**Étude des comportements de sorption et de la capacité des argiles sensibles de l'Est du
Canada à adsorber et séquestrer les métaux lourds et hydrocarbures aromatiques
diméthylés**

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise sur mesure en environnement et matériaux
biosourcés en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

PAR

© **Alexandre Coulombe**

Mars 2023

Composition du jury :

Zhe Lu, président du jury, ISMER/UQAR

Bruno Chabot, examinateur externe, UQTR

Youssef Djibril Soubaneh, directeur de recherche, UQAR

André Lajeunesse, codirecteur de recherche, UQTR

Dépôt initial le 15 novembre 2022

Dépôt final le 20 mars 2023

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

À mes parents, mon frère et ma sœur.

« Je sais que je ne sais rien ». -Platon

REMERCIEMENTS

La section remerciement est une section « simple » qui est soit faite au début lorsque tu manques d'inspiration pour écrire ton mémoire ou à la fin pour finir avec les parties faciles. Du moins c'est ce que je croyais. En lisant la description, il est même inscrit que cette section est facultative. Je n'ai jamais été expressif sur mes sentiments et cette section est difficile à rédiger, mais je tiens à l'écrire afin que les gens qui m'ont aidé sachent que j'en suis reconnaissant.

J'aimerais remercier Youssouf Djibril Soubaneh, mon directeur de recherche et professeur à l'UQAR pour tout mon cheminement en recherche. Que ce soit ton aide et ton expertise jusqu'à ta patience et ta confiance. Particulièrement la confiance et la patience sont deux points importants pour forger la passion que j'ai pour la recherche aujourd'hui. Je te remercie aussi pour m'avoir poussé à faire plus. C'est sûr que sur le moment, je n'avais pas forcément envie de te remercier pour l'ajout de ces nombreuses tâches à l'agenda, mais aujourd'hui je suis bien heureux d'avoir participé à ces nombreux congrès et colloques.

Je remercie mon co-directeur, André Lajeunesse, professeur à l'UQTR, pour son aide, sa vision d'ensemble et son expertise. Bien que la pandémie Covid-19 ait rendu la distance plus difficile à la collaboration physique, l'aide à la rédaction était très appréciée. Rédiger un résumé, un article ou quelconque demande de subvention peut sembler banal pour un professeur, mais votre aide est très appréciée à la vue d'un étudiant qui doit le faire pour ces premières fois.

Je remercie le docteur Émilien Pelletier, professeur émérite, pour ses retours et ses commentaires sur mes rédactions d'articles. Bien que Émilien n'eût pas d'engagement direct avec mon projet, il m'est venu en aide à quelques occasions pour juger mon séminaire et

corriger mes articles scientifiques. Son champ d'expertise et sa vision m'ont permis de me questionner davantage sur mes travaux de recherche.

Je remercie les techniciens de laboratoire du département de chimie et des bioressources de l'UQAR. Merci à Steeven Ouellet pour son expertise et sa patience avec les instruments analytiques et aussi pour nous avoir dépanné lorsqu'il nous manquait de solvants et de produits pour nos expériences. Je remercie par le fait même Marie-Ève Anglehart pour son aide au laboratoire et aux instruments. Je te remercie aussi pour les pauses de discussions chaleureuses qui font des mauvaises journées des jours tolérables.

Je remercie le président du jury Zhe Lu ainsi que l'évaluateur externe Bruno Chabot pour le temps investi à réviser et commenter le mémoire.

Je remercie les deux stagiaires d'été, Gabrielle Lechasseur et Heidi Fortin pour leur dévouement lors de leur séjour dans le laboratoire. Leurs contributions au laboratoire ne sont pas passées inaperçues et ont permis un progrès important dans les travaux de maîtrises.

Je remercie mes deux amis de l'UQAR, Kevin Crampond et Tommy Fraser, pour les heures de travail en votre compagnie. Votre présence a transformé la tâche qu'était la maîtrise en une épreuve que je partageais à vos côtés. Involontairement, votre persévérance m'a encouragé à toujours en faire plus même lorsque j'aurais voulu abandonner.

Et finalement, je remercie ma famille pour leur soutien. Particulièrement à ma mère qui était plus heureuse que moi des accomplissements que j'ai réalisés au cours de mon parcours. Savoir que mes parents étaient fiers de mes accomplissements m'a encouragé aujourd'hui à poursuivre mes études au doctorat.

RÉSUMÉ

Les argiles sensibles (AS) de l'Est du Canada sont étudiées afin d'évaluer la capacité de sorption et de désorption de trois contaminants modèles des métaux lourds et des hydrocarbures aromatiques diméthylés : le cuivre (Cu), le cadmium (Cd) et le 9,10- diméthyl anthracène (DMA). Les principaux objectifs de ce projet de recherche sont de mieux comprendre les comportements de sorption des AS en évaluant la cinétique d'adsorption, les isothermes de sorption et désorption ainsi que la capacité de séquestration. Les effets de la température et de la salinité sur les comportements de sorption sont aussi étudiés. Des cinétiques, ainsi que des isothermes de sorption / désorption ont été réalisées à différentes températures et salinités.

Les résultats des cinétiques de sorption montrent une sorption rapide des contaminants qui est suivie d'un maximum d'adsorption atteint au bout de 10 minutes pour les métaux et en 24 heures pour le DMA. Les valeurs des constantes de sorption de Freundlich (k_f) obtenues sont comprises entre $4,17 - 31,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ pour le Cu, de $0,81 - 1,07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ pour le Cd et de $0,38 \text{ à } 2,11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ pour le DMA. Ces résultats montrent des capacités d'adsorption élevées des AS dont les valeurs des constantes sont de 2,5 fois (Cd) à 10 fois (Cu) supérieures à celles de la montmorillonite, une argile de référence reconnue pour ces bonnes capacités d'adsorption. Les AS montrent un processus d'hystérésis de sorption du Cu, qui suggère une séquestration élevée de ce métal. Une augmentation de la salinité augmente de 1,83 fois les k_d des AS avec le DMA, représentant une affinité accrue du DMA pour l'AS. À l'opposé, les k_d avec le Cd montrent une forte diminution de l'adsorption causée par une compétition des ions du sel pour les sites. Une augmentation de la température de 4 à 20°C implique une augmentation de la capacité d'adsorption de 1,32 jusqu'à 2,57 fois plus élevées pour les trois contaminants. Les résultats présentés dans ce mémoire montrent une bonne affinité et une capacité d'adsorption ou de séquestration élevée des AS envers le Cu, Cd et le DMA.

Mots clés : Argiles sensibles, adsorption, désorption, hystérésis, séquestration, métaux, HAP, cinétique, isotherme, température, salinité

ABSTRACT

Eastern Canada quick clays (QC) are studied to evaluate the sorption and desorption capacities of three model contaminants of heavy metals and dimethylated polycyclic aromatic hydrocarbons: copper (Cu), cadmium (Cd) and 9,10-dimethylatedanthracene (DMA). The main objectives of this research project are to better understand sorption behavior of QC by evaluating kinetics sorption, sorption and desorption isotherms, and the sequestration capacity. The effects of temperature and salinity on sorption behaviors are also studied. Kinetics sorption and isotherm sorption / desorption were carried out at different temperatures and salinities.

Kinetics sorption results show a fast sorption of contaminants followed by a maximum uptake achieved in 10 minutes for metals and in 24 hours for DMA. Freundlich adsorption constant values (k_f) obtained ranged from 4.17 to 31.5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ for Cu, from 0.81 to 1.07 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ for Cd and 0.38 to 2.11 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ for DMA. These results show high QC adsorption capacities which constant values are 2.5 times (Cd) to 10 times (Cu) higher than those obtained with montmorillonite, a clay normally used as a reference for its good adsorption capacities. QC show a sorption hysteresis with Cu, suggesting high sequestration. Increasing salinity increases the adsorption of DMA k_d values by 1.83 folds, suggesting a higher affinity between DMA and the QC. On the other hand, k_d show a strong decrease of Cd adsorbed on QC probably caused by salt ions competition for sites. An increase in temperature from 4 to 20°C shows adsorption capacities increasing by 1.32 to 2.57 times for the three adsorbates. Results presented in this work show a strong affinity, high adsorption and sequestration of Cu, Cd and DMA on QC.

Keywords: Quick Clay, adsorption, desorption, hysteresis, sequestration, metals, PAH, kinetics, isotherm, temperature, salinity

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	vi
RÉSUMÉ.....	viii
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES.....	xiv
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	xvi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1 PROBLEMATIQUE.....	1
1.2 LES POLLUANTS.....	2
1.2.1 Métaux	2
1.2.2 Cadmium.....	3
1.2.3 Cuivre.....	6
1.2.4 Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) et hydrocarbures polycycliques aromatiques alkylés	10
1.3 SORPTION : UNE TECHNIQUE POUR PIÉGER LES POLLUANTS	13
1.3.1 Le processus de sorption.....	15
1.3.2 Adsorbant.....	16
1.3.3 Interaction des adsorbats avec les argiles	21
1.3.4 Les conditions physico-chimiques du milieu.....	23
1.3.5 Modèles de sorption.....	27
1.4 OBJECTIF	32
1.5 METHODOLOGIE	33
1.5.1 Contaminants et milieux réactionnels.....	33
1.5.2 Caractérisation des argiles sensibles.....	33
1.5.3 Protocole de sorption / désorption	34

1.5.4	Techniques d'analyse	35
1.6	ORIGINALITE DU PROJET	35
CHAPITRE 2 COMPORTEMENTS DE SORPTION / DÉSORPTION DE DEUX MÉTAUX LOURDS DE PERTINENCE ENVIRONNEMENTALE SUR LES ARGILES SENSIBLES CANADIENNES		36
2.1	RESUME	37
2.2	SORPTION / DESORPTION BEHAVIORS OF TWO HEAVY METALS WITH ENVIRONMENTAL RELEVANCE ONTO CANADIAN QUICK CLAYS.....	38
2.3	ABSTRACT	38
2.4	INTRODUCTION	39
2.5	MATERIALS AND METHODS	41
2.5.1	Clays and chemicals	41
2.5.2	Characterization of Clays	43
2.5.3	Kinetics.....	44
2.5.4	Sorption and desorption experiments	45
2.5.5	Sorption models and data treatments.....	46
2.5.6	Statistic treatment	48
2.6	RESULTS AND DISCUSSIONS	48
2.6.1	Characterization of the QC and MMT Clays	48
2.6.2	Sorption kinetics.....	51
2.6.3	Sorption capacity of quick Clays.....	53
2.6.4	Sorption isotherms.....	57
2.6.1	Desorption isotherm and hysteresis.....	61
2.6.2	Environmental relevance	64
2.7	SUMMARY	65
2.8	DECLARATION OF COMPETING INTEREST.....	65
2.9	ACKNOWLEDGEMENTS.....	66
CHAPITRE 3 COMPORTEMENTS DE SORPTION DES MÉTAUX LOURDS ET D'UN HAP DIMETHYLÉ SUR LES ARGILES SENSIBLES CANADIENNES SOUS DIFFÉRENTES CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES		67
3.1	RESUME	68

3.2	SORPTION BEHAVIOR OF CU, CD AND 9,10-DIMETHYLANTHRACENE ONTO CANADIAN QUICK CLAYS UNDER DIFFERENT PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS.....	69
3.3	ABSTRACT.....	69
3.4	INTRODUCTION.....	70
3.5	MATERIALS AND METHODS	72
	3.5.1 Clays and chemicals.....	72
	3.5.2 Kinetics	73
	3.5.3 Sorption and desorption experiments.....	74
	3.5.4 Sorption models and data treatments	76
	3.5.5 Statistic treatment.....	78
3.6	RESULTS AND DISCUSSIONS.....	78
	3.6.1 Metals.....	78
	3.6.2 DMA	83
3.7	SUMMARY	90
3.8	DECLARATION OF COMPETING INTEREST	91
3.9	ACKNOWLEDGEMENTS	91
	CHAPITRE 4 CONCLUSION GÉNÉRALE	92
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Quelques propriétés physico-chimiques du Cd et des sels de Cd.....	4
Tableau 2 : Quelques propriétés physico-chimiques du Cu et des sels de Cu.....	8
Tableau 3 : Quelques propriétés physico-chimiques des HAP.....	12
Tableau 4 : Exemple d'adsorbant d'origine agricole ou marine.....	18
Table 5 : Clay mineral composition of QC Bulk fraction (calculated by Rockjock Excel Macro).....	49
Table 6 : Loss of ignition, specific surface area and element composition of QC and clays data from the literature.....	49
Table 7 : Kinetic parameters of QC and MMT.....	53
Table 8 : Distribution coefficient (k_d) of QC, MMT, and some literature values.....	56
Table 9 : Sorption isotherm constants estimated from non-linear Langmuir model.....	57
Table 10 : Sorption / desorption isotherm constants estimated from non-linear and linear Freundlich models.....	58
Table 11 : Adsorption capacities of clays from literature.....	61
Table 12 : Clay hysteresis index.....	64
Table 13 : Freundlich isotherm parameters and hysteresis index at different experimental conditions.....	79
Table 14 : Thermodynamic parameters calculated at 4, 10 and 20 °C, salinity of 1 g·L ⁻¹ for metals isotherms and at 4 and 10 °C, salinity of 25 g·L ⁻¹ for DMA isotherms.....	88
Table 15 : Isothermic heat of adsorption calculated at 4, 10 and 20 °C, salinity of 1 g·L ⁻¹ for metals isotherms and at 4 and 10 °C, salinity of 25 g·L ⁻¹ for DMA isotherms.....	89

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structures chimiques de quelques HAP.....	11
Figure 2 : Processus d'adsorption et de désorption.....	16
Figure 3 : Structures d'argile commune.....	20
Figure 4 : Sites de sorption et les types d'interactions.....	22
Figure 5 : Sampling sites of QC in the coasts of the St. Lawrence Estuary (Canada).....	42
Figure 6 : Thermally activated, ethylene glycol activated and raw QC XRD diagrams.....	50
Figure 7 : Grain size partition for QC (Mitis, Matane and Jardin) and montmorillonite (MMT).....	51
Figure 8 : Cu kinetics on QC and MMT with the pseudo-first-order (PFO, solid line) and pseudo-second-order (PSO, dash line) kinetics models.....	52
Figure 9 : Cd kinetics on QC and MMT with the pseudo-first-order (PFO, solid line) and pseudo-second-order (PSO, dash line) kinetics models.....	52
Figure 10 : Cu and Cd mean and SD (error bar) of distribution coefficient (k_d) at 293°K for QC and MMT.....	55
Figure 11 : Cu sorption isotherms fitted to the Freundlich model at 20°C, salinity of 1 g·L ⁻¹ , pH 5. Dotted lines represent the 95% confidence interval.....	59
Figure 12 : Cd sorption isotherms fitted to the Freundlich model at 20°C, salinity of 1·g·L ⁻¹ , pH 6. Dotted lines represent the 95% confidence interval.....	60
Figure 13 : Cu sorption / desorption isotherms fitted to the Freundlich model at 20°C, salinity of 1 g·L ⁻¹ , pH 5. Dotted lines represent the 95% confidence interval.....	62
Figure 14 : Cu and Cd sorption and desorption distribution coefficient on Jardin and MMT.....	63
Figure 15 : Cu sorption distribution coefficients (k_d^S) for IST _{20:1} , IST _{4:1} and IST _{20:25}	81
Figure 16 : Cu desorption distribution coefficients (k_d^D) for IST _{20:1} , IST _{4:1} and IST _{20:25}	83
Figure 17 : Sorption kinetics of DMA on QC at 20 °C and salt content of 1 g·L ⁻¹	84

Figure 18 : DMA adsorption distribution coefficients (k_d^S) for IST _{20:1} , IST _{4:25} and IST _{20:25}	86
Figure 19 : DMA desorption distribution coefficients (k_d^D) for IST _{20:1} , IST _{4:25} and IST _{20:25}	87

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

AAS	Spectroscopie d'absorption atomique
AC	Charbon activé
Al	Aluminium
AMAP	Programme de surveillance et d'évaluation de l'Arctique
ANCOVA	Analyse de la covariance
ANOVA	Analyse de la variance
AS	Argile sensible
As	Arsenic
ATSDR	Agence du registre des substances toxiques et des maladies
BET	Analyseur de la physisorption
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Cd⁰	Cadmium élémentaire
CdS	Sphalérite de cadmium
Cl	Chlore
C_t	Concentration en adsorbats dans l'eau en temps <i>t</i>
C_e	Concentration en adsorbats dans l'eau à l'équilibre

CHNO	Analyseur de composition élémentaire
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
Cu⁰	Cuivre élémentaire
C₀	Concentration initiale dans la solution
DMA	9,10-diméthylanthracène
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
Fe	Fer
H	Hydrogène
HAP	Hydrocarbures polycycliques aromatiques
HI	Indice d'hystérésis
k₁	Constante de vitesse du modèle pseudo premier ordre
k₂	Constante de vitesse du modèle pseudo deuxième ordre
K_c	Constante thermodynamique
k_d	Coefficient de distribution
k_d(t)	Coefficient de sorption dépendant du temps
k_d^D	Coefficient de distribution lors de la désorption
k_d^S	Coefficient de distribution lors de la sorption
k_f	Constante de Freundlich
k_L	Constante d'affinité de Langmuir

m	Masse
MAC	Concentration maximale acceptable
Mg	Magnésium
MMT	Montmorillonite
MO	Matière organique
MP-AES	Spectrométrie d'émission atomique à plasma microondes
<i>n</i>	Constante d'hétérogénéité des sites
Na	Sodium
Ni	Nickel
NO₃	Nitrate
K	Potassium
O	Oxygène
PAH	Hydrocarbures polycycliques aromatiques
Pb	Plomb
PDR	Relation de distribution de phase
PFO	Pseudo premier ordre
POP	Polluants organiques persistants
PPCO	Copolymère de polypropylène
PSO	Pseudo deuxième ordre
q(<i>t</i>)	Concentration en adsorbats sur l'adsorbant à temps <i>t</i>

QC	Argile sensible
q_e	Concentration en adsorbats sur l'adsorbant à l'équilibre
q_e^D	Concentration en adsorbats sur l'adsorbant à l'équilibre à la désorption
q_e^S	Concentration en adsorbats sur l'adsorbant à l'équilibre à la sorption
q_m	Capacité maximale d'adsorption
q_t	Concentration en adsorbats sur l'adsorbant à temps t
R	Constante des gaz parfaits
R^2	Coefficient de corrélation
Si	Silice
SIM	Mode de détection d'ions sélectionnés
SO₄	Sulfate
SSA	Surface spécifique
SSE	Somme des carrés
t	Temps
T	Température
US-EAP	Agence de protection de l'environnement des États-Unis
V	Volume
XRD	Analyseur de la diffraction des rayons X
XRF	Analyseur de la fluorescence des rayons X
Zn	Zinc

ZnS	Sphalérite
ΔG^0	Variation de l'énergie libre de Gibbs
ΔH^0	Variation de l'enthalpie
ΔH_x	Variation de la chaleur isostérique de sorption
ΔS^0	Variation de l'entropie

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 PROBLÉMATIQUE

Un polluant aquatique est une substance introduite dans les écosystèmes aquatiques à des concentrations supérieures à celles retrouvées à l'état naturel pour ce milieu. La pollution des eaux est majoritairement provoquée par les activités humaines et peut être directe ou indirecte. Les pollutions directes incluent les rejets qui sont directement relargués dans l'environnement comme les rejets d'eaux usées industrielles, résidentielles et municipales, les activités agricoles et minières. Les pollutions indirectes comme la déposition du plomb aérien provenant de la combustion d'essence ou les dépositions aériennes de métaux provenant des activités industrielles sont plus réparties et peuvent affecter des zones qui sont éloignées des sources de pollution (Government of Canada, 2010; P. Li *et al.*, 2016). L'agence de protection de l'environnement des États-Unis (US-EPA) a divisé les polluants en quatre catégories, soit les polluants physiques, chimiques, biologiques et radioactifs (US-EPA, 2021). Les polluants chimiques incluent tous les composés ou éléments chimiques produits par l'homme comme les plastiques, pesticides, solvants organiques, et retardateurs de flamme ou ceux retrouvés naturellement, dont les métaux lourds comme le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et l'arsenic (As). L'impact sur l'environnement et sur la santé humaine varie d'un polluant à l'autre en fonction de leurs différentes propriétés physico-chimiques et de leur structure.

L'apport en polluants dans l'eau est réglementé pour limiter leur impact sur la santé humaine et sur l'environnement. Les systèmes de traitement des eaux utilisent plusieurs techniques pour éliminer les polluants de ces eaux comme la coagulation, floculation,

filtration membranaire, l'adsorption, électrosorption, les dégradations biologiques et l'oxydation chimique (Awaleh et Soubaneh, 2014). La technique de l'adsorption est une technique qui est de plus en plus considérée et plusieurs recherches s'intéressent à développer des adsorbants avec des capacités d'adsorption accrues. Plusieurs matériaux naturels comme les argiles, les polymères et les coproduits agricoles sont utilisés pour la décontamination des eaux (Crini *et al.*, 2019). Les argiles sensibles (AS) sont des argiles d'origine postglaciaire qui peuvent facilement échanger leurs cations internes pour des contaminants ioniques dissous. Les travaux présentés dans ce mémoire de maîtrise étudient les comportements de sorption, de désorption et la capacité à séquestrer différents contaminants des AS ainsi que les effets de la température et salinité sur la capacité des argiles à adsorber et piéger les polluants.

1.2 LES POLLUANTS

1.2.1 Métaux

Les métaux sont des éléments majoritairement retrouvés dans la croûte terrestre. (Briffa *et al.*, 2020). La contamination par les métaux dans l'hydrosphère provient majoritairement des activités anthropiques comme les exploitations minières, la transformation des minerais, les effluents domestiques et les activités agricoles (Otunola et Ololade, 2020). Des phénomènes naturels comme l'altération des roches, l'érosion et les activités volcaniques ont aussi un impact sur la contamination en métal dans l'environnement (Otunola et Ololade, 2020). Les métaux lourds sont caractéristiques des métaux qui sont toxiques pour l'être humain et l'environnement (Briffa *et al.*, 2020). Les métaux lourds sont des polluants inorganiques nocifs et sont fréquemment surveillés dans les eaux potables (Uddin, 2017). Parmi eux, le Cu, le Cd, le zinc (Zn), l'As, le chrome (Cr), le Pb et le nickel (Ni) sont les métaux lourds les plus retrouvés dans les rejets d'eaux usées (Jaishankar *et al.*, 2014). Certains métaux lourds tels que le Cu, Zn et Ni sont nécessaires à faibles concentrations pour le bon fonctionnement du corps humain. Toutefois, lorsque ces derniers sont retrouvés dans des concentrations plus élevées, ils peuvent nuire aux organismes vivants (Carvalho *et al.*,

2015). Les métaux lourds sont non-biodégradables et vont se bioaccumuler dans les organismes où ils vont interagir avec les cellules en se substituant aux métaux essentiels à l'organisme. Une fois bioaccumulés dans l'organisme, les métaux lourds vont provoquer différents problèmes de santé selon le métal en question (Jaishankar *et al.*, 2014). Le Cd et le Cu sont deux métaux lourds qui sont couramment détectés dans les écosystèmes (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004; Fatima *et al.*, 2019).

1.2.2 Cadmium

1.2.2.1 Production et utilisation

En 2020, la production de Cd mondiale était de 23 000 tonnes (Nordic Council of Ministers, 2003; U.S. Geological Survey, 2021). Le Canada se situe au quatrième rang des producteurs mondiaux avec une production stable depuis 1984 d'environ 1500-1900 tonnes (Gouvernement du Canada, 1994; U.S. Geological Survey, 2021). Près de la moitié de la production de Cd est utilisée pour la fabrication de batteries Ni-Cd. Autre que les batteries, le Cd est utilisé pour fabriquer des alliages, des composantes électroniques, comme stabilisant pour les polychlorures de vinyle et est retrouvé dans la composition de certains pigments destinés aux plastiques ou peintures extérieures (Herber, 1994; Nordic Council of Ministers, 2003).

1.2.2.2 Les propriétés physico-chimiques

Le cadmium élémentaire (Cd^0) est un métal mou et malléable ayant une masse atomique de $122,141 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un rayon atomique de Van der Waals de $1,40 \text{ \AA}$ (Rumble, 2017). Dans l'environnement aquatique, il est majoritairement trouvé sous la forme ionique Cd^{2+} . Le Cd^0 est insoluble dans l'eau, mais plusieurs sels de Cd comme le sulfate (SO_4) et le nitrate (NO_3) de cadmium sont solubles dans l'eau (Herber, 1994). Le Tableau 1 présente quelques propriétés physico-chimiques du Cd et de quelques sels. La solubilité, le rayon ainsi que la valence sont des propriétés importantes qui influencent la distribution des espèces dans l'écosystème aquatique. Les composés de grande solubilité possèdent des distributions plus

importantes dans la phase aquatique contrairement aux composés peu solubles qui vont favoriser les sédiments. La taille du rayon atomique ainsi que la charge élémentaire interviennent dans les interactions entre l'ion et l'adsorbent.

Tableau 1 : Quelques propriétés physico-chimiques du Cd et des sels de Cd

Composé	^a Solubilité dans l'eau à 25°C (g·L ⁻¹)	^a Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Charge élémentaire	^a Rayon atomique (Å)
Cd	Insoluble	112,411	0	1,40
Cd (NO ₃) ₂	1 560	236,420	2+	-
CdSO ₄	767	208,474	2+	-
CdCl ₂	120	183,317	2+	-

^a (Rumble, 2017)

1.2.2.3 Sources

Le Cd est un métal lourd présent naturellement dans l'environnement à de faibles concentrations. Il est retrouvé à des concentrations avoisinant les 0,53 mg·kg⁻¹ dans les sédiments, 0,2 mg·kg⁻¹ dans la lithosphère et de 0,3 mg·kg⁻¹ dans la roche sédimentaire. La contamination naturelle des sols provient des éruptions volcaniques, des feux de forêt et de l'altération de formation rocheuse riche en cadmium. À l'échelle planétaire, il est estimé une émission atmosphérique naturelle de ce métal de l'ordre de 1 300 tonnes par année. Le Cd est retrouvé en plus forte concentration dans les dépôts de minerai de Zn et de sulfure de Pb (Fatima *et al.*, 2019; Mahmood *et al.*, 2019; United State Environmental Protection Agency, 2016). En effet, la sphalérite (ZnS), le minerai utilisé pour la fonte du Zn, contient jusqu'à 3 % de sphalérite de cadmium (CdS). Toutefois, les activités anthropiques représentent plus de 90 % de l'apport total en Cd (Gouvernement du Canada, 1994; M. A. Khan *et al.*, 2017). Les sources anthropiques principales sont l'utilisation de fertilisant phosphaté, la combustion de carburant fossile, les activités minières, les transformations des minerais, les rejets des eaux usées des municipalités et des industries (particulièrement les industries de ciment) (M. A. Khan *et al.*, 2017). Dans le système aquatique, les sources principales de Cd sont la déposition atmosphérique, le rejet des eaux domestique et industriel et l'usage de fertilisant

à base de phosphate qui contribue pour 40 % des eaux contaminées en Cd (Mahmood *et al.*, 2019; Nordic Council of Ministers, 2003).

1.2.2.4 La distribution et spéciation

Dans l'environnement aquatique, le Cd est généralement retrouvé sous la forme ionique Cd^{2+} à des concentrations pouvant s'étendre de 0,01 à 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Hurst, 2000). Dans le fleuve Saint-Laurent, la concentration en Cd naturellement retrouvée dans les sédiments peut atteindre jusqu'à 0,20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Environnement Canada et Ministère du Développement durable de l'environnement et des Parcs du Québec, 2007). À cet endroit, la majorité du Cd serait en phase dissoute. Toutefois, une fraction du Cd est liée à la matière particulaire par des mécanismes de sorption où elle est lentement déposée vers les sédiments de fond. Plusieurs facteurs dont le pH, la salinité, la température, la concentration en Cd, la concentration de la matière en suspension, la compétition avec d'autres ions et la séquestration dans les sédiments peuvent influencer la distribution du Cd (Cullen et Maldonado, 2013; Gouvernement du Canada, 1994; Shirvani *et al.*, 2006). Dans les sédiments, le Cd serait majoritairement adsorbé sur la phase minérale. Le processus de sorption sur ces particules est un facteur important pour évaluer la distribution et le devenir des polluants dans les écosystèmes aquatiques.

1.2.2.5 Toxicité

Le Cd est listé 7^e polluant le plus nocif selon l'Agence du registre des substances toxiques et des maladies (ATSDR) et son intoxication chez l'homme vient majoritairement de la nourriture et de la fumée de cigarette (ATSDR, 2020). Une fois dans le système, il se bioaccumule, substituant des métaux essentiels dans l'organisme comme le Zn, le fer (Fe), le calcium (Ca), le Cu, et son temps de demi-vie dans le corps humain varie entre 10 et 30 ans (Jaishankar *et al.*, 2014; Y.-S. Lin *et al.*, 2010). Une intoxication au Cd peut provoquer des effets néfastes pour les os, les reins, le foie et provoquer des conséquences plus graves chez les enfants en affectant le développement neuronal (Health Canada, 2020; Y.-S. Lin *et al.*,

2010). Afin de protéger la population, la concentration maximale acceptée de Cd dans l'eau potable est établie par le gouvernement du Canada à $7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water (CDW), 2019). La toxicité du Cd dépend de sa spéciation. Le Cd^{2+} est la forme la plus toxique puisqu'elle est plus biodisponible pour les organismes contrairement au Cd^0 (Engel et Fowler, 1979).

La disponibilité du Cd pour les organismes aquatiques provient majoritairement des algues qui accumulent ce métal et le rend biodisponible dans la chaîne alimentaire (Mahmood *et al.*, 2019). Le Cd est nuisible aux organismes aquatiques en affectant à la baisse le taux de reproduction et en diminuant à la fois le système immunitaire et le développement endocrinien (Mahmood *et al.*, 2019). Des teneurs en Cd inférieures à $2 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (en poids sec) ont été observées dans les reins d'oiseaux aquatiques et des oiseaux terrestres sauvages du Canada (Gouvernement du Canada, 1994). Une étude réalisée sur l'achigan à petite bouche par le ministère de l'Environnement du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs (MDDEFP) a montré une concentration en Cd dans la chair de $0,03 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Nolasco Araujo, 2013).

1.2.3 Cuivre

1.2.3.1 Production et utilisation

En 2020, la production mondiale de Cu était de 20 millions de tonnes (Government of Canada, 2022). Le Canada est le 11^e producteur mondial avec une production de 475 000 tonnes et le Québec contribue à 7,6 % de cette production (Government of Canada, 2022). Le Cu est exploité par l'homme depuis des siècles et est omniprésent dans les objets du quotidien comme les fils, la plomberie, les circuits électroniques et dans les pièces de monnaie (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004).

1.2.3.2 Les propriétés physico-chimiques

Le cuivre élémentaire (Cu^0) est un métal rouge malléable avec une masse atomique de $63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un rayon atomique de Van der Waals de $1,22 \text{ \AA}$ (Rumble, 2017). Dans l'environnement aquatique, le Cu est retrouvé sous la forme d'ions mono et divalents (Cu^+ et Cu^{2+}) et peut former des complexes avec la matière organique en suspension (Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water, 2018). Comme énumérées avec le Cd, la solubilité, la taille atomique et la valence sont des propriétés importantes pour évaluer la distribution de cet élément dans l'écosystème aquatique. Le Cu ayant un rayon atomique plus petit aura plus de facilité à diffuser dans les pores des adsorbants. De plus, le Cu est retrouvé sous deux formes oxydées soit le Cu^+ et le Cu^{2+} . Le Cu^+ a moins d'affinité avec l'eau et va plus facilement former des sels avec les ions en solution et précipiter. Le Tableau 2 présente quelques propriétés physico-chimiques du cuivre et de quelques sels.

Tableau 2 : Quelques propriétés physico-chimiques du Cu et des sels de Cu

Composé	^a Solubilité dans l'eau à 25°C (g·L ⁻¹)	^a Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Charge élémentaire	^a Rayon atomique (Å)
Cu	Insoluble	63,546	0	1,22
Cu (NO ₃) ₂	1 450	187,555	2+	-
CuSO ₄	220	159,609	2+	-
CuCl ₂	75,7	134,452	2+	-
CuCl	0,047	98,999	1+	-

^a (Rumble, 2017)

1.2.3.3 Sources

Le Cu est un métal lourd retrouvé naturellement dans l'environnement à de faibles concentrations. Il est retrouvé dans la croûte terrestre à des concentrations moyennes de 50 ppm, mais elles peuvent différer d'un site à l'autre variant entre 1 et 1 500 ppm (Apori *et al.*, 2018; Rehman *et al.*, 2019). De plus, le Cu existe sous forme de minerai où il est retrouvé en forte concentration. En effet, les gisements de cuivre sont fréquemment exploités par les minières pour la production de Cu métallique. Ce métal lourd est relargué naturellement dans l'environnement par les activités volcaniques, l'embrun marin et les feux de forêt (Rehman *et al.*, 2019). Il est aussi relargué par les activités anthropiques comme la production de fertilisant à base de phosphate, les activités minières, la transformation des minerais et de la combustion de carburant fossile (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004). À l'échelle planétaire, on estime que 939 000 tonnes métriques sont relarguées dans la nature annuellement (Rehman *et al.*, 2019).

1.2.3.4 La distribution et spéciation

L'exposition au Cu dans l'air se situe entre 5 et 200 ng/m³ dépendamment de la région (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004). Dans l'environnement aquatique, cet élément est généralement retrouvé sous les formes ioniques Cu²⁺ et Cu⁺ (Shirvani *et al.*, 2006). Dans les eaux de surface, la concentration de Cu varie énormément

avec des concentrations entre 0,5 et 1 000 ppb et dans l'eau de mer sa concentration varie entre 1 et 25 ppb (B.C. Ministry of Environment and Climate Change Strategy, 2019; Rehman *et al.*, 2019). La sorption du Cu sur la matière particulaire et sur les sédiments va grandement influencer la distribution de ce dernier dans le milieu aquatique. Des paramètres comme le pH, la salinité, la température vont influencer ces processus de sorption et la séquestration du cuivre dans les sédiments (Rader *et al.*, 2019). Dans le fleuve Saint-Laurent, le Cu est retrouvé naturellement dans les sédiments à des concentrations avoisinant les $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Environnement Canada et Ministère du Développement durable de l'environnement et des Parcs du Québec, 2007). Dans des milieux industriels comme le port de Québec, les concentrations dans les sédiments peuvent atteindre des valeurs de $98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Pelletier et Blais, 2018).

1.2.3.5 Toxicité

Le Cu est classé comme polluant aquatique prioritaire selon l'US-EPA. La concentration maximale en Cu acceptée dans l'eau potable et établie par le gouvernement du Canada est de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water, 2018). Une exposition à de fortes concentrations peut altérer l'ADN et échanger des métaux dans les cellules pouvant provoquer des problèmes pour le foie et les reins (Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water, 2018; Rehman *et al.*, 2019). Chez l'humain, le Cu ingéré est majoritairement rejeté dans les fèces (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004).

Chez certaines espèces aquatiques d'eau douce, le Cu se bioaccumule et est toxique, pouvant inhiber la croissance et le développement embryonnaire (Das et Khangarot, 2011). Pour les algues marines, il a été observé que le Cu inhibait la croissance de plusieurs espèces (B.C. Ministry of Environment and Climate Change Strategy, 2019).

1.2.4 Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) et hydrocarbures polycycliques aromatiques alkylés

1.2.4.1 Sources et émissions

Les hydrocarbures polycycliques aromatiques, communément appelés HAP, sont des contaminants organiques constitués uniquement de carbone et d'hydrogène ayant comme structure de base deux noyaux benzéniques fusionnés. Les HAP proviennent majoritairement de la combustion dont la source primaire naturelle provient des incendies de forêt (Gouvernement du Canada, 2013). Les HAP proviennent aussi des activités anthropiques, dont le chauffage au bois résidentiel, les industries (alumineries, cokeries, métallurgies) et les déversements pétroliers (Gouvernement du Canada, 2013). Les alumineries produisent environ 925 tonnes d'HAP par années dans l'atmosphère et les incendies de forêt 2 000 tonnes par années. Outre les dépôts atmosphériques, les apports en HAP dans les sols et l'eau proviennent majoritairement des produits traités à la créosote qui contribuent jusqu'à 2 000 tonnes par année (Gouvernement du Canada *et al.*, 1994). Les HAP alkylés sont moins étudiés que leur forme non-alkylé. Les HAP alkylés proviennent majoritairement des résidus du pétrole et leur présence dans l'environnement provient majoritairement des déversements de pétrole. Puisque 75 % de la pollution en HAP dans les systèmes aquatiques est issus des déversements de pétrole, il est important d'étudier la distribution et le devenir des HAP alkylés dans les écosystèmes aquatiques (Hoang *et al.*, 2021; Rhodes *et al.*, 2005).

1.2.4.2 Les propriétés physico-chimiques

La structure des HAP (Figure 1) leur donne un caractère apolaire et lipophile, ce qui les rend peu solubles dans l'eau. Par le fait même, les HAP sont facilement assimilables par les organismes dans lesquels ils vont se bioconcentrer (Gouvernement du Canada *et al.*, 1994). De plus, les HAP ont de faibles pressions de vapeur et vont majoritairement s'associer à la matière particulaire et se séquestrer dans les sédiments aquatiques (AMAP, 2017). Les conditions physico-chimiques du milieu vont influencer la disponibilité des HAP en

modifiant leur solubilité et l'affinité de sorption pour les sédiments (Zhao *et al.*, 2019). Une augmentation du nombre de cycles et une alkylation des HAP contribuent à diminuer leur solubilité dans l'eau et augmenter le caractère lipophile ainsi que les interactions de sorption avec la matière organique (MO) contenues dans les sédiments ou les argiles (Patel *et al.*, 2020). Les HAP sont classés comme polluants organiques persistants (POP) puisqu'ils sont difficilement dégradés dans l'environnement (Patel *et al.*, 2020). En effet, leur temps de demi-vie dans les eaux de surface est de quelques jours à plusieurs décennies dans les sédiments (AMAP, 2017). Le Tableau 3 présente les propriétés physico-chimiques de quelques HAP.

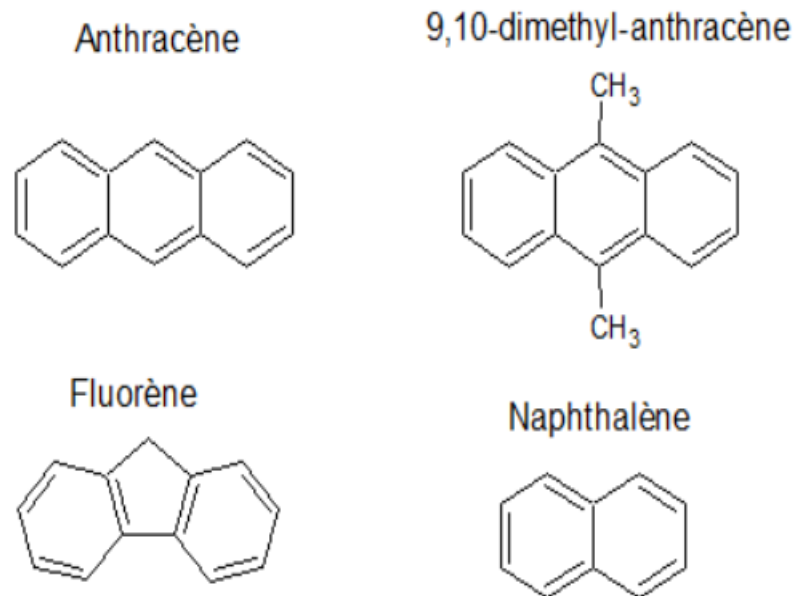
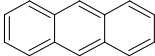
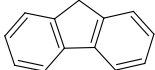

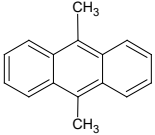
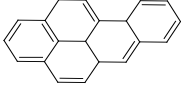


Figure 1 : Structures chimiques de quelques HAP

Tableau 3 : Quelques propriétés physico-chimiques des HAP

Composé	Pression de vapeur (Pa)	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg·L ⁻¹)	Structure
Antracène	^b 0,016 à 25°C	178,229	^a 1,29 à 25°C	
Fluorène	^b 0,06 à 49°C	166,22	^d 1,96 à 25°C	
Naphtalène	^c 11 à 25°C	128,1705	^c 31 à 25°C	
9,10-dimethylantracène	-	206,29	^d 0,056 à 25°C	
Benzo[a]pyrene	^b 0,073 à 119°C	252,31	^d 0,0038 à 25°C	

^a(Verschuere, 2001) ^b(Goldfarb et Suuberg, 2008) ^c(National Center for Biotechnology Information, 2022) ^d(Yalkowsky et He, 2003)

1.2.4.3 La distribution

Les concentrations de HAP varient beaucoup en fonction des sites d'échantillonnage. Selon le Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP), les concentrations moyennes dans l'air de l'Arctique sont dans l'ordre des unités de pg·L⁻¹ et de 4 à 600 ng·L⁻¹ dans les eaux de surface (AMAP, 2017). Dans les sédiments de surface du fleuve Saint-Laurent, les concentrations variaient entre 71 et 5 672 ng·g⁻¹ (Corminboeuf *et al.*, 2022). Les normes canadiennes recommandées pour l'antracène dans l'eau pour la vie aquatique et dans les sédiments sont de 0,012 µg·L⁻¹ et 46,9 µg·kg⁻¹, respectivement (Conseil canadien des ministres de l'environnement, 1999a, 1999b). Une étude a obtenu des concentrations en HAP-alkylés dans les sédiments de rivières urbaines au Vietnam de 14 à 450 ng·g⁻¹ (Hoang *et al.*, 2021). Vondráček *et al.* (2007) ont retrouvé des concentrations en HAP méthylés dans les sédiments entre 6,5 et 1 332,6 ng·g⁻¹ avec des concentrations en méthyle-naphtalène et méthyle-anthracène supérieures à celle de leur HAP parents non méthylés respectifs.

1.2.4.4 Toxicité

La toxicité des HAP est une propriété qui dépend de sa structure. Pour l'être humain, certains HAP tels que le benzo[a]anthracène et le benzo[a]pyrène, sont considérés comme mutagènes, cancérigènes et affectent le métabolisme osseux (W. Chen *et al.*, 2017; Honda et Suzuki, 2020). Dans l'environnement aquatique, les HAP perturbent le développement embryonnaire, le métabolisme du foie et la reproduction des poissons. Une forte concentration en HAP dans le milieu peut apporter la mort de différents invertébrés (Honda et Suzuki, 2020). Les HAP alkylés sont plus toxiques que leur HAP parents (W. Chen *et al.*, 2017). À titre d'exemple, le phénanthrène est généralement considéré non toxique tandis que le méthyle-phénanthrène montre un caractère mutagène et cancérigène (Sun *et al.*, 2014). Les HAP sont bioaccumulés dans les organismes et certains organismes vont les biotransformer dont les invertébrés (AMAP, 2017).

1.3 SORPTION : UNE TECHNIQUE POUR PIÉGER LES POLLUANTS

Afin de respecter les limites gouvernementales, les rejets industriels et municipaux sont suivis et traités à l'aide de différentes techniques dépendamment du polluant ciblé. Un système de traitement des eaux usées est composé habituellement de trois étapes soit le traitement primaire, secondaire et tertiaire. Les traitements primaires et secondaires ont comme objectifs de retirer les matières en suspension ainsi que les composés organiques. Les techniques utilisées sont la décantation, l'aération, la dégradation à l'aide de bactérie ainsi que la désinfection. Le traitement tertiaire consiste à retirer les contaminants en plus faibles concentrations afin de rejeter une eau plus propre qui peut être réutilisée (Martín-Pozo *et al.*, 2022; USGS, 2018). Dans les traitements d'eaux usées complexes, différentes techniques peuvent être couplées afin d'améliorer le processus de décontamination (Muddemann *et al.*, 2019). Pour les contaminants organiques la majorité des méthodes vont s'intéresser à dégrader ces derniers (Ngulube *et al.*, 2017). Toutefois, pour des contaminants organiques persistants comme les HAP diméthylés, la dégradation peut être difficile, voire impossible pour les contaminants inorganiques comme les métaux. Il existe plusieurs méthodes pouvant

piéger les contaminants du milieu. Parmi ces méthodes, les plus répandues sont la filtration membranaire, les séparations chimiques, les méthodes électrochimiques et l'adsorption (Awaleh et Soubaneh, 2014).

La filtration membranaire consiste à retirer les contaminants à l'aide de membrane en fonction de la taille des molécules et de leurs propriétés physico-chimiques. Dépendamment de la taille des pores de la membrane, différents types de contaminants peuvent être éliminés. Plus que les pores sont petits, plus que le système demande des pressions élevées et une maintenance fréquente des filtres. Pour ce fait, plusieurs recherches s'intéressent à maintenir des tailles de pore relativement élevées et d'ajouter des groupements fonctionnels sur les filtres pour augmenter les interactions avec les contaminants organiques. La filtration membranaire a plusieurs avantages incluant une bonne efficacité à piéger les contaminants, la possibilité d'automatiser le processus et un faible impact environnemental. Toutefois, l'encrassement biologique, son prix élevé d'entretien, sa complexité et sa faible sélectivité rendent son utilisation limitée à certaines situations spécifiques comme la désalinisation (Awaleh et Soubaneh, 2014; Qasem *et al.*, 2021).

La séparation chimique consiste à retirer les contaminants en faisant réagir ces derniers avec des réactifs chimiques. Les méthodes les plus populaires sont la précipitation, la coagulation et la floculation. La précipitation est majoritairement utilisée pour des composés ioniques où l'on modifie la nature du milieu (pH, température) pour former un précipité. Une simple filtration solide-liquide est ensuite réalisée pour retirer les contaminants en phase solide. La méthode de coagulation et floculation consiste à déstabiliser les molécules dans le milieu et les agglomérer par la suite afin de les précipiter (Awaleh et Soubaneh, 2014). Ces techniques sont efficaces pour les fortes concentrations de polluants, elles ne sont pas très dispendieuses et sont simples d'utilisation. Toutefois, ces dernières s'avèrent peu efficaces pour de faibles concentrations, demandent une grande quantité d'agents précipitant qui crée une boue pouvant apporter des complications environnementales (Barakat, 2011; Qasem *et al.*, 2021).

Les techniques d'adsorption quant à elles consistent à piéger les contaminants à l'aide des interactions avec une surface solide ou liquide. Pour retirer les contaminants dans le milieu, l'adsorption peut être faite en mode lot ou en mode continu. Le mode lot consiste à agiter l'eau contaminée avec l'adsorbant dans un réservoir fermé, sans ajout ou retrait d'eau. Ce mode est utilisé dans les laboratoires de recherche lorsque vient le temps de caractériser le processus de sorption sur l'adsorbant. Le mode continu consiste à passer un flux d'eau contaminée sur un adsorbant à un débit fixe. Ce mode est préférable pour retirer les contaminants dans l'industrie avec une capacité d'adsorption supérieure pour la majorité des applications (Dichiara *et al.*, 2015). Toutefois, ce mode de fonctionnement n'est pas idéal lorsque l'adsorption est lente, le milieu est visqueux et que l'adsorbant est très fin (Worch, 2012a). L'adsorption a plusieurs avantages comme technique incluant sa simplicité d'application, son faible coût d'opération et de maintenance et une bonne efficacité à retirer des polluants à de faibles concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). De plus, plusieurs types d'adsorbants peuvent être utilisés comme les argiles, le charbon actif, les oxydes d'aluminium et la zéolite. Pour certains types d'adsorbants tels que les argiles, il est aussi possible de les réactiver et les réutiliser en modifiant les paramètres physico-chimiques du milieu (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017; Uddin, 2017; Worch, 2012b).

1.3.1 Le processus de sorption

La sorption, aussi nommée adsorption, est une réaction de transfert de molécules d'un milieu fluide (gaz ou eau) vers une surface habituellement solide (Worch, 2012b). Le processus d'adsorption est caractérisé par trois facteurs clés ; soit la surface d'interaction appelée adsorbant (ex. argiles), les molécules à retirer appelées adsorbats (ex. polluants) et le milieu de transfert qui est soit un gaz ou un liquide. Le phénomène inverse, la désorption, est la libération des molécules par l'adsorbant dans la phase aqueuse ou gazeuse (Artioli, 2008). Les deux phénomènes se produisent simultanément et perpétuellement dans le milieu. Lorsque l'adsorption et la désorption ont la même intensité de transfert de molécule, le

système est considéré à l'équilibre. Quand les adsorbats sont piégés dans l'adsorbant et que ces derniers ne peuvent plus être relâchés dans le milieu aquatique, ces adsorbats sont considérés séquestrés (Huang *et al.*, 1998; H. Y. Lin *et al.*, 2021; Soubaneh *et al.*, 2015). Le terme adsorption peut être utilisé dans certains cas lorsque l'équilibre dynamique n'est pas atteint et que le processus d'adsorption est supérieur à celui de désorption (Figure 2). Ceci s'applique aussi pour le terme désorption lorsque le processus de désorption est supérieur à celui de l'adsorption. Le processus de sorption est complexe et dépend de plusieurs facteurs, dont la nature de l'adsorbant (ex. taille des pores, surface spécifique), de la nature des adsorbats et des conditions physico-chimiques du milieu comme la salinité et la température (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017; Worch, 2012b).

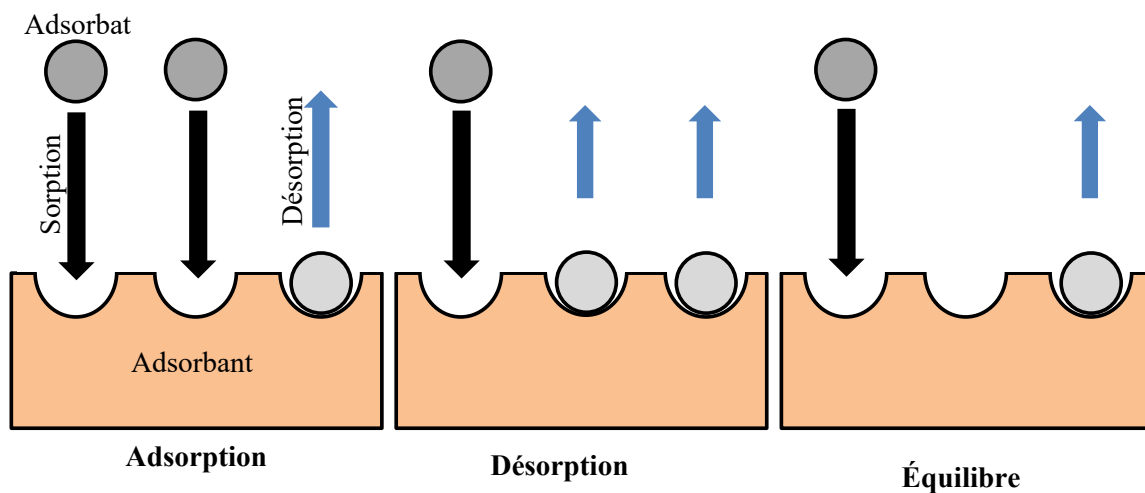


Figure 2 : Processus d'adsorption et de désorption

1.3.2 Adsorbant

Différents types d'adsorbant ont été développés et étudiés dans le traitement des rejets d'eaux usées. Les types d'adsorbants les plus étudiés sont les adsorbants à base de charbon activé, de chitosane et de minéraux.

Le charbon activé (AC) est l'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie pour adsorber les métaux et les contaminants organiques. Les AC sont formés par carbonisation de matières organiques à de très hautes températures. La grande capacité d'adsorption du AC provient de sa surface de contact élevée qui peut atteindre jusqu'à $1\,500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Qasem *et al.*, 2021). Karnib *et al.* (2014) ont obtenu une décontamination de 66 % d'une solution de Cd à $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en utilisant de l'AC. Afin d'améliorer les capacités d'adsorptions pour les contaminants ioniques, plusieurs études s'intéressent à l'ajout de groupements fonctionnels (Qasem *et al.*, 2021). La grande porosité des AC leur permet d'adsorber des contaminants organiques de grande taille. Une étude faite sur l'adsorption du naphthalène, du fluorène et du phénanthrène sur un AC à base de pelure de banane a démontré des capacités d'adsorptions atteignant $333\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (H. Gupta et Gupta, 2015). Des alternatives sont de plus en plus recherchées pour remplacer les AC. En effet, malgré que la matière organique utilisée pour synthétiser les AC soit peu onéreuse et provienne souvent de coproduits alimentaires, l'activation de cette dernière à de très fortes températures consomme énormément d'énergie en plus d'obtenir des rendements habituellement inférieurs à 20 % (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). De plus, les AC se saturent rapidement et ne sont pas sélectifs pour les contaminants à retirer, particulièrement lorsque ces derniers sont présents à de faibles concentrations dans le milieu (Crini *et al.*, 2019). La réactivation des AC peut engendrer une perte de carbone, ce qui diminue les capacités d'adsorption des polluants dans les cycles de sorption / désorption suivants (Grassi *et al.*, 2012).

Plusieurs matériaux organiques provenant de l'agriculture ou des pêcheries ont démontré un pouvoir d'adsorption pour les contaminants. En effet, les groupements fonctionnels et la porosité des adsorbants agricoles leur procurent de bonnes capacités d'adsorption envers les métaux et les contaminants organiques polaires et apolaires (Dai *et al.*, 2018). Leurs principaux mécanismes d'adsorption sont la chélation, la coordination et les ponts hydrogène. Najam et Andrabi, (2016) ont valorisé les noix de noyer pour l'adsorption du Cu, Zn et Cd en solution et ils ont obtenu des capacités d'adsorption atteignant les $14,53\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. La chitine est un polymère très abondant dans les carapaces de crustacé et peut être désacétylée en chitosane (Rangel-Mendez *et al.*, 2009). Le chitosane est utilisé pour

adsorber les métaux grâce à ses groupements hydroxyle et amine. Le chitosane modifié et naturel possède des capacités d'adsorption pour le Cu variant de 33 à 319 mg·g⁻¹ (Yuzhe Zhang *et al.*, 2021). Les matériaux organiques représentent des alternatives ayant de plus en plus d'intérêt dans le processus d'élimination des contaminants de la phase aqueuse. Toutefois, les recherches actuelles s'intéressent à l'adsorption d'un seul contaminant à la fois et peu de recherches sont réalisées sur leur potentiel dans des conditions réelles et industrielles (Crini *et al.*, 2019). Le Tableau 4 présente quelques coproduits agricoles et extraits marins utilisés comme adsorbant.

Tableau 4 : Exemple d'adsorbant d'origine agricole ou marine

Adsorbant	Contaminant	Référence
Coquille de noyer	Bleu de méthylène	(Tang <i>et al.</i> , 2017)
	Cd (II), Cu (II), Zn (II),	(Najam et Andrabi, 2016)
Balle de riz modifié	Fluoroquinolone (antibactérien)	(Ashrafi <i>et al.</i> , 2015)
AC de <i>Typha orientalis</i> (plante vivace)	Phénol	(Feng <i>et al.</i> , 2015)
AC de pelure de banane	HAP	(H. Gupta et Gupta, 2015)
AC de paille de blé modifié avec du bismuth	As (III,V), P, Cr (III,VI)	(N. Zhu <i>et al.</i> , 2016)
Chitosane	Cd (II), Cu (II), Pb (II)	(Rangel-Mendez <i>et al.</i> , 2009)
Chitine	Cd (II)	(Benguella et Benaissa, 2002)

1.3.2.1 Les argiles naturelles

Les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates formés à partir de l'altération de minerai de silicate. Leur structure est constituée d'empilement de feuillets tétraédriques de silice et de feuillets octaédriques d'aluminium (Ismadji *et al.*, 2015a). Il existe plusieurs types d'argile divisés en quatre groupes selon le minerai primaire qui a subi l'altération ; soit les kaolinites, les illites, les smectites et les vermiculites. Dans un même sol, différents types d'argile peuvent être retrouvés à de différentes concentrations.

La capacité d'adsorption des argiles varie d'une famille à l'autre en fonction de la surface spécifique, de la taille des pores et de sa structure (Alshameri *et al.*, 2019; Ngulube

et al., 2017). La surface spécifique détermine l'espace et le nombre de sites de sorption disponibles pour l'adsorption des adsorbats. Une augmentation de la surface spécifique des argiles augmente dans la majorité des cas le nombre de sites disponibles et la capacité d'adsorption (Ngulube *et al.*, 2017). Toutefois, la taille des pores joue un rôle important sur les mécanismes de sorption. Une taille de pore légèrement supérieure à l'adsorbat est idéale pour permettre l'insertion du contaminant et de réaliser un maximum d'interactions avec ce dernier. À l'opposé, des pores de tailles inférieures empêchent le contaminant de s'introduire dans les pores ce qui diminue les interactions et l'adsorption sur l'adsorbant (Mangun *et al.*, 1998). Dans le cas des argiles, une augmentation de la taille des pores augmente l'affinité pour les contaminants organiques de grande taille comme les HAP et les pigments synthétiques (Ngulube *et al.*, 2017).

La structure et la composition des argiles influencent la nature des interactions avec les adsorbats. La charge nette des argiles attribue une bonne affinité d'interactions avec les contaminants cationique puisque ces derniers vont s'attirer pour neutraliser la charge. De ce fait, plusieurs recherches rapportent une utilisation des argiles pour adsorber les contaminants cationiques tels que les métaux et les pigments synthétiques cationiques (Ngulube *et al.*, 2017; Uddin, 2017). Une grande distance basale entre les feuillets de deux argiles et une capacité à gonfler en présence de l'eau permettent à certaines familles d'argile d'interagir avec des polluants de plus grandes tailles (Najafi *et al.*, 2021; Ngulube *et al.*, 2017).

Les argiles kaolinites possèdent une structure 1 :1, soit une feuille tétraédrique et une feuille octaédrique (Figure 3). Les atomes de silices et d'aluminium sont peu substitués et les charges sont équilibrées. Les kaolinites ont une capacité d'adsorption qui est habituellement faible due à leur faible capacité d'échange cationique (1-5 meq·100 g⁻¹), leur surface spécifique limitée (8-15 m²·g⁻¹) et leur charge (Murray, 2006).

Les smectites, illites et les chlorites sont des argiles de structure 2 :1. Les smectites ont des atomes de calcium, de sodium et d'eau dans l'espace interfoliaire. Les atomes de silice (Si) de la feuille tétraédrique sont partiellement substitués par l'aluminium (Al), alors que ceux d'atomes d'Al de la feuille octaédrique le sont par le magnésium (Mg) et le Fe. Cette

substitution crée un débalancement de charges dans l'argile, induisant une charge négative qui peut interagir avec les cations interfoliaires et avec des cations à la surface (Alshameri *et al.*, 2019; Murray, 2006). Les smectites, comme la montmorillonite, ont de très bonnes capacités d'adsorption liées à leur propriété gonflante, leur surface spécifique ($150-200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et leur capacité d'échange cationique ($40-130 \text{ meq } 100\text{g}^{-1}$) élevé. Les montmorillonites naturelles ont des capacités d'adsorption des métaux comme le Cu pouvant atteindre les $40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (S. Sen Gupta et Bhattacharyya, 2012). À cause de cette propriété, la montmorillonite est souvent utilisée comme argile de référence dans les études impliquant l'adsorption de contaminants par des argiles. L'illite est une argile qui ressemble au smectite avec des cations de potassium (K) dans l'espace interfoliaire, empêchant la pénétration de molécule d'eau et diminuant les propriétés gonflantes (Murray, 2006). De plus, ses ions K sont difficilement échangeables (Rankka *et al.*, 2004). La chlorite est une argile semblable à l'illite avec un groupement tétraédrique supplémentaire entre chaque structure 2 :1.

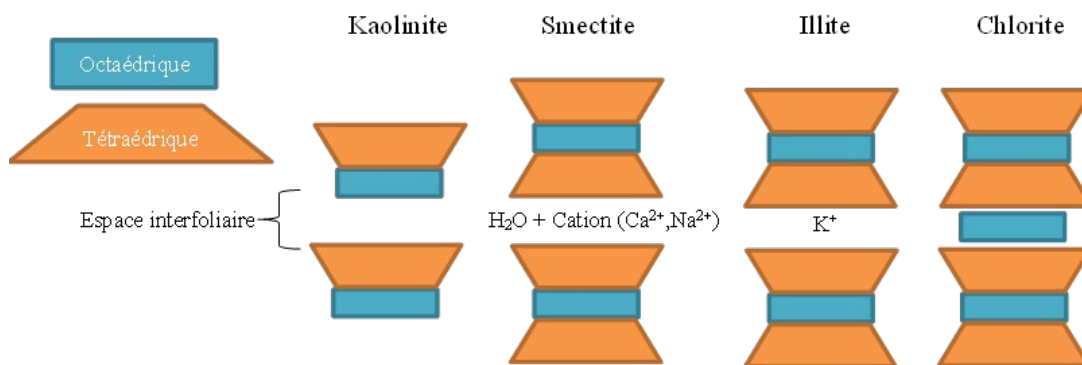


Figure 3 : Structures d'argile commune

2.1.1.1 Argile sensible

Les argiles sensibles (AS) ou argiles Leda sont des argiles naturelles glaciomarines remontées à la surface et elles sont retrouvées majoritairement au Canada, en Russie, aux États-Unis (Alaska) et en Norvège (Geertsema *et al.*, 2018; Helle *et al.*, 2017). Les AS du Québec proviennent de l'érosion des glaces sur la roche-mère lors de la dernière glaciation.

Aujourd'hui, les AS sont localisées dans le territoire des anciennes mers postglaciaires, soit la mer de Goldthwait, la mer de Laflamme et la mer de Champlain (Locat et St-Gelais, 2014).

D'un point de vue propriété physique, une argile est sensible lorsque sa résistance au cisaillement diminue grandement lorsqu'elle est remaniée. Plus précisément, l'argile doit avoir un rapport de la résistance au cisaillement non remanié divisée par la résistance au cisaillement remanié qui est supérieur à 50 (Rankka *et al.*, 2004). La formation des AS peut provenir de déposition d'argile non gonflante (illite, chlorite, kaolinite...etc.) dans l'eau marine où la structure interne négative des argiles est compensée par des cations de sels marins. Lorsque ces argiles sont déposées à la surface par différents phénomènes géologiques (retrait des eaux, remonté des fonds marins), les cations dans l'espace interfoliaire des argiles sont lessivés et les argiles deviennent sensibles. Dus à leur forte sensibilité, les sols riches en AS sont la cause de nombreux glissements de terrain. À titre d'exemple, le glissement de terrain à Saint-Jean-Vianney en 1971 qui avait un diamètre de 0,32 km² avait été causé par un terrain riche en argile sensible (Gouvernement du Québec, 2016). Toutefois, la facilité de lessivage des cations interfoliaires induit une capacité d'échange avec des cations de plus forte affinité tels que les cations bivalents (Cu²⁺, Cd²⁺, Mg²⁺). Notre hypothèse est que les AS seraient de bon adsorbant pour les métaux grâce à cette affinité d'échange cationique.

1.3.3 Interaction des adsorbats avec les argiles

Les argiles vont réagir de plusieurs façons avec les contaminants dépendamment des propriétés intrinsèques de ces dernières. Il existe deux types d'adsorption ; soit la physisorption et la chimisorption. La physisorption est une adsorption de surface qui est induite par les forces de Van der Waals. Les interactions sont de faible énergie d'environ 20 kJ·mol⁻¹ : il n'y a pas de lien chimique créé entre l'adsorbant et l'adsorbat et l'adsorption est habituellement réversible dû à la faible force de rétention. La physisorption peut se produire sur plusieurs couches où les adsorbats vont s'adsorber sur des contaminants déjà adsorbés sur la surface avec des forces d'interactions moins élevées (Artioli, 2008). La

chimisorption est une adsorption de surface de plus forte énergie (40 à 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui forme un lien chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La charge nette négative et les groupements hydroxyde sur la surface basale et sur les bordures confèrent aux argiles une capacité d'interaction élevée pour les contaminants cationiques comme les métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+}) et les colorants ioniques (Figure 4) (Alshameri *et al.*, 2019). En 2017, Uddin (2017) a complété une revue de littérature sur l'adsorption des métaux lourds sur les argiles. Les résultats des études ont démontré des capacités d'adsorption d'argiles naturelles (montmorillonite, kaolinite, bentonite, illite... etc.) atteignant jusqu'à $40\text{-}50\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Cu et $30\text{-}40\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Cd. De plus, les argiles pouvaient échanger des cations présents dans l'espace interfoliaire avec un adsorbant ionique de plus forte affinité (Orucoglu *et al.*, 2022). Lv *et al.* (2011) ont caractérisé le mécanisme d'adsorption de l'acridine orange sur des argiles gonflantes. Les résultats ont montré que les mécanismes qui contribuaient davantage à l'adsorption étaient l'échange cationique suivi d'interactions hydrophobes lorsque la concentration de l'acridine orange dans le milieu augmentait (Lv *et al.*, 2011).

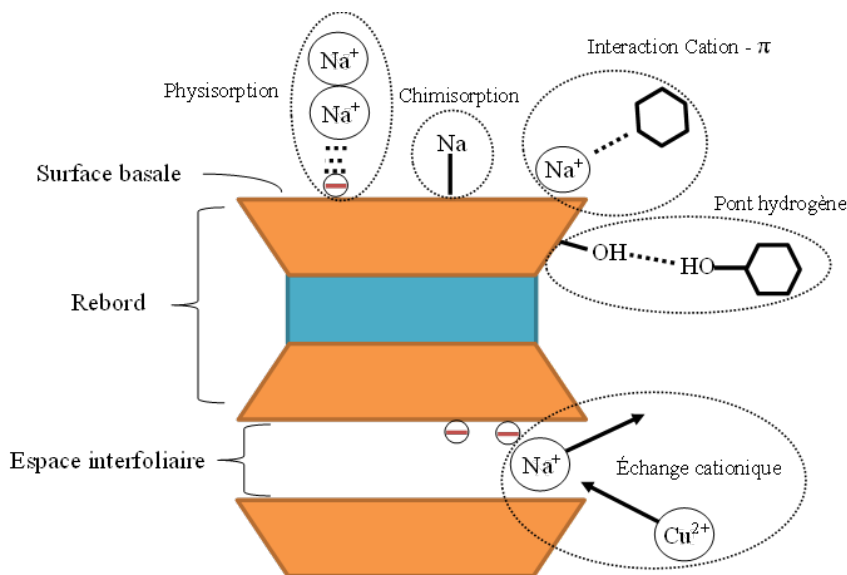


Figure 4 : Sites de sorption et les types d'interactions

Les argiles peuvent également interagir avec les contaminants organiques via des mécanismes différents (Müller *et al.*, 2007). Les contaminants organiques polaires vont interagir avec les groupements hydroxydes pour créer des ponts hydrogène. Les contaminants organiques non polaires ont une capacité d'interactions faible avec les argiles naturelles. Toutefois, une argile possédant une charge positive à sa surface peut interagir avec les orbitaux π des groupements aromatiques (D. Zhu *et al.*, 2004). Müller *et al.* (2007) ont étudié l'adsorption des HAP sur des surfaces minérales. La capacité d'adsorption sur la montmorillonite du pyrène et du phénanthrène était de 3,43 et 2,46 L·kg⁻¹, respectivement. Malgré que plusieurs études proposent des mécanismes de sorption pour expliquer les phénomènes observés, ces dernières ne font pas l'unanimité des chercheurs (Crini *et al.*, 2019). Par ailleurs, les interactions des HAP méthylés à des fins de décontaminations des eaux ne sont pas étudiées. De plus, peu de recherches s'intéressent à la sorption de deux familles de contaminants différents pour une même argile.

1.3.4 Les conditions physico-chimiques du milieu

En adsorption, les conditions du milieu sont importantes puisqu'elles influencent les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant. Les facteurs les plus souvent contrôlés et étudiés sont les effets de la température, la salinité et du pH sur les interactions de sorption.

1.3.4.1 Température

Plusieurs études se sont intéressées à l'impact de la température sur l'adsorption afin de comprendre les mécanismes d'interactions ainsi que les conditions optimales pour éliminer efficacement les contaminants de la phase aqueuse. Dho et Lee (2003) ont étudié l'effet de la température sur la sorption du Cu avec des argiles naturelles. Les résultats ont montré une augmentation de la capacité de sorption selon le modèle de Langmuir variant de 0,124 à 0,268 L·mg⁻¹ pour 15 et 55 °C, respectivement. De plus, ils ont proposé que le mécanisme d'échange cationique soit peu influencé par la température (Dho et Lee, 2003). Olu-Owolabi *et al.* (2010) ont obtenu des résultats semblables avec l'adsorption du Cu et du

Cd sur de la bentonite. Lorsque la température augmentait de 30 à 50 °C, les capacités d'adsorption augmentaient de 7,73 à 11,26 L·mg⁻¹ et de 9,79 à 11,29 L·mg⁻¹ pour le Cd et le Cu, respectivement (Olu-Owolabi *et al.*, 2010). Pour les HAP, l'impact de la température va changer dépendamment des impuretés retrouvées dans les argiles. Une argile qui contient de la matière organique aura des capacités d'adsorption supérieures à de faibles températures (Lamichhane *et al.*, 2016). À l'opposé, la majorité des argiles pures auront des capacités d'adsorption améliorées avec la température. Kaya *et al.* (2013) ont observé une augmentation de l'adsorption du naphthalène sur la bentonite de 0,356 à 0,721 L·g⁻¹ lorsque la température variait de 10 à 20°C.

La température influence le processus de sorption comme c'est le cas pour une réaction chimique. Lorsque la réaction est endothermique, une augmentation de la température va faciliter la réaction en fournissant de l'énergie. Dans le cas d'une réaction exothermique, une augmentation de la température va nuire à l'avancement de la réaction. Le processus d'adsorption est un processus théoriquement exothermique dû à la formation de lien ou de force de Van der Waals entre l'adsorbat et l'adsorbant. Toutefois, la présence de molécule d'eau et d'autres ions déjà adsorbés demande de l'énergie supplémentaire pour les remplacer. Dans la majorité des cas, le processus de sorption est endothermique et une augmentation de la température va augmenter l'adsorption des adsorbats (Saha et Chowdhury, 2011).

Dépendamment des types de sorptions (chimisorption ou physisorption), les sites de sorption ont des énergies d'activation variées (hétérogènes) et une augmentation de la température permet à un plus grand nombre de ces sites d'être actifs (Chowdhury *et al.*, 2011). Dans certains cas, avec la physisorption, une augmentation de la température diminue la sorption en provoquant une agitation assez importante des adsorbats. Lorsque les adsorbats entrent en contact avec la surface de l'adsorbant, l'énergie cinétique est supérieure à la force d'attraction et ils rebondissent dans le milieu aqueux (Artioli, 2008).

Autre que les sites de sorption, une augmentation de la température facilite la diffusion des adsorbats dans la couche externe et interne comme les pores de l'adsorbant en diminuant la viscosité de l'eau (Chowdhury *et al.*, 2011). Pour des contaminants organiques peu

solubles dans l'eau, l'augmentation de la température nuit à l'adsorption en augmentant la solubilité des adsorbats ce qui augmente leur capacité à rester en solution (Soubaneh *et al.*, 2014).

1.3.4.2 Salinité et pH

L'effet de la force ionique sur le processus d'adsorption dépend majoritairement de la nature de l'adsorbat. Dans la majorité des cas, les métaux sont moins adsorbés lorsque la force ionique du milieu augmente (El Ass, 2018; Eren et Afsin, 2008). C'est le cas de l'eau de mer ou d'un estuaire qui possède une force ionique plus importante que les eaux de rivière. El Ass (2018) a observé que la capacité d'adsorption du Cd et du Cu sur une argile naturelle diminuait de 34,17 et 19,41 % lorsque la force ionique augmentait de 0,01 à 0,1 mol·L⁻¹. À l'opposé, les contaminants organiques ont des interactions accrues avec l'adsorbant lorsque la force ionique augmente. El-Nahhal et Safi (2004) ont observé une augmentation de 31,3 % de la sorption du phénanthrène sur les argiles lorsque la salinité passait de 0 à 150 g·L⁻¹.

Une force ionique élevée peut compétitionner avec les métaux pour les sites de sorption. Lorsque l'ion ajouté a une affinité supérieure ou équivalente à l'adsorbat ciblé, les ions et l'adsorbat vont s'adsorber sur des sites de même énergie et donc mutuellement diminuer leur capacité d'adsorption (Olu-Owolabi *et al.*, 2010). La charge des cations apportés par l'ajout de sel réduit la charge négative des argiles, diminuant le potentiel d'adsorption des contaminants ioniques à la surface basale et sur les rebords des argiles (El Ass, 2018; Olu-Owolabi *et al.*, 2010). Olu-Owolabi *et al.* (2010) ont remarqué une diminution de 10,08 % du Cu adsorbé lorsqu'une quantité équivalente de Cd compétitionnait pour les sites. De plus, les ions peuvent former des paires avec les contaminants ioniques, diminuant leur coefficient d'activité, donc leur affinité avec l'adsorbant (Yanhong Zhang *et al.*, 2019).

À l'opposé, l'adsorption des adsorbats organiques non polaires augmente lorsque la salinité augmente. L'augmentation de la force ionique peut provoquer un « salting out » des contaminants organiques qui favorisent les contaminants organiques à s'adsorber sur

l'adsorbant (Soubaneh *et al.*, 2014; Yanhong Zhang *et al.*, 2019). De plus, comme expliquée précédemment avec les contaminants ioniques, une force ionique élevée diminue la charge des argiles et augmente leurs interactions hydrophobes (Yanhong Zhang *et al.*, 2019).

Le pH de la solution influence la charge des groupements hydroxyde à la surface des argiles. Des conditions de pH acides diminuent la charge des argiles tandis que ceux à pH basiques vont augmenter le nombre de groupements hydroxyde. Pour les adsorbats ioniques, une augmentation du pH augmente la majorité du temps l'adsorption. Toutefois, plusieurs exceptions existent. À titre d'exemple, les argiles kaolinites ont des capacités d'adsorption accrues aux faibles pH dus à une dégradation des rebords de l'argile (Gu *et al.*, 2019). De plus, dans l'intervalle de pH basique, certains métaux peuvent former des complexes (ex. CuOH^+) de plus faible activité qui diminuent l'adsorption de cet ion (Yanhong Zhang *et al.*, 2019).

Dans le cas des contaminants organiques non ioniques, le pH n'influence pas la nature de l'adsorbat. Toutefois, le pH va influencer la structure de l'argile. Zhao *et al.*, (2019) ont observé une augmentation de l'adsorption du phénanthrène sur la diatomite lorsque le pH augmentait. L'étude suggère qu'à pH élevé, les diatomites sont stabilisées par la forte densité de charge ce qui leur permet d'exposer leur surface basale et augmenter la surface disponible pour l'adsorption. À l'opposé, Kaya *et al.* (2013) ont observé le phénomène inverse où l'adsorption du naphthalène sur la bentonite diminuait lorsque le pH était augmenté. Cela s'explique par une augmentation de la charge négative de l'argile qui diminue son caractère hydrophobe (Kaya *et al.*, 2013). Dans ces deux travaux, l'impact du pH sur la sorption était faible (Kaya *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2019).

Afin d'identifier l'impact de la salinité et du pH sur les forces ioniques, les chercheurs vont effectuer des expériences de sorption en fixant soit le pH ou la salinité. Dans le cas de notre étude, le pH a été sélectionné et fixé pour assurer une spéciation stable du Cu^{2+} (pH=5) et du Cd^{2+} (pH=6) afin d'étudier le comportement de sorption des contaminants étudiés dans des milieux aquatiques ayant des propriétés physico-chimiques différentes (ex. estuaire et eau douce). Afin d'évaluer et de caractériser les processus de sorption observés dans les

cinétiques et les isothermes de sorption, les résultats obtenus sont traités à l'aide de différents types de modèles de sorption.

1.3.5 Modèles de sorption

Les processus de sorption et la nature des sites sur l'adsorbant sont caractérisés à l'aide d'expérience d'isotherme de sorption. La fraction du contaminant adsorbé est déterminée à l'aide du coefficient de distribution k_d (Équation 1). Le coefficient k_d , habituellement exprimé en $L \cdot g^{-1}$ ou en $mL \cdot g^{-1}$, définit la distribution de l'adsorbat sur l'adsorbant et en solution.

$$k_d(t) = \frac{q_t}{C_t} \quad \text{Équation 1}$$

Dans l'Équation 1, q_t est la concentration en adsorbats sur l'adsorbant ($mg \cdot g^{-1}$) et C_t est la concentration en adsorbats dans l'eau ($mg \cdot L^{-1}$ ou $mg \cdot mL^{-1}$). Le coefficient de distribution peut être utilisé à différents intervalles de temps pour évaluer la distribution en fonction du temps. Le k_d indique l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant à une concentration d'équilibre fixe. Il peut être utilisé pour comparer l'affinité de deux adsorbants différents sans que ces derniers aient le même processus de sorption.

1.3.5.1 Modèle de cinétique de sorption

Deux modèles, le pseudo premier ordre (PFO, acronyme provenant de l'anglais pour *Pseudo First Order*) et le pseudo deuxième ordre (PSO, acronyme provenant de l'anglais pour *Pseudo Second Order*), sont habituellement utilisés pour prédire et comparer les cinétiques de sorption entre différentes expériences (Simonin, 2016; Tan et Hameed, 2017). La représentation graphique des modèles cinétiques de sorption combinée avec le coefficient de distribution en fonction du temps permet de déterminer la vitesse d'adsorption. Les modèles non linéaires PFO (Équation 2) et PSO (Équation 3) s'écrivent comme suit.

$$q_t = q_e(1 - e^{(-k_1 \cdot t)}) \quad \text{Équation 2}$$

$$q_t = q_e \cdot \frac{k_2 \cdot q_e \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad \text{Équation 3}$$

Les paramètres q_t et C_t sont décrits précédemment et q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la concentration en adsorbats sur l'adsorbant à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque q_t atteint un plateau en fonction de t , qui est le temps (min). Les constantes k_1 ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$) et k_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) sont les constantes de vitesse du PFO et PSO, respectivement. Les deux modèles sont uniquement utilisés afin de comparer des expériences et d'évaluer la vitesse de sorption. (Simonin, 2016; Tan et Hameed, 2017).

1.3.5.2 Modèle d'isotherme de sorption et désorption

Les modèles d'isothermes de sorption sont utilisés pour décrire l'effet de la concentration d'adsorbats en solution sur le processus de sorption. Dépendamment de la nature des sites de sorption, le processus de sorption peut évoluer lorsque la concentration en contaminant en solution augmente (Piccin *et al.*, 2017).

Le modèle de Langmuir (Équation 4) est un modèle à deux paramètres qui décrit l'adsorption sur des sites homogènes sans compétitions. De plus, l'adsorption se fait seulement sur une couche avec une capacité d'adsorption maximale lorsque la couche est remplie. Pour appliquer ce modèle et obtenir des paramètres non erronés, la sorption doit atteindre la saturation des sites. Le modèle non linéaire est représenté ci-dessous par l'Équation 4.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Équation 4}$$

Le paramètre q_e est la concentration en adsorbats sur l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e la concentration en adsorbats dans l'eau ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité maximale de sorption de l'adsorbant et k_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) représente l'affinité de l'adsorbat et décrit si l'adsorption est favorable, réversible, linéaire ou non

linéaire (Ayawei *et al.*, 2017). Ce modèle est particulièrement utilisé pour évaluer le maximum de site disponible sur les argiles lorsque les concentrations en contaminants dans la phase aqueuse sont très élevées ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et vont saturer les sites.

Le modèle de Freundlich (Équation 5) est un modèle à deux paramètres qui fournit des informations sur l'adsorption des contaminants se produisant sur des sites énergétiquement hétérogènes. De plus, ces sites peuvent former une multitude de couches de contaminants adsorbés. Contrairement au modèle de Langmuir, ce modèle ne prévoit pas d'adsorption maximale et il tient compte de la compétition pour les sites de sorption dus à leur nature hétérogène (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). Le modèle non linéaire de Freundlich est représenté ci-dessous par l'Équation 5.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation 5}$$

Le paramètre k_f ($\text{mg}\cdot\text{g} (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ ou $\text{mmol}\cdot\text{g} (\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1})^{1/n}$) est la constante de Freundlich qui représente la capacité de sorption et n (sans unité) montre l'hétérogénéité des sites de sorption. Lorsque la valeur de n se rapproche de 1, l'équation devient linéaire.

À la suite des expériences de sorption, les expériences de désorption permettent de quantifier la proportion de contaminants qui retourne dans l'eau versus celle qui reste sur l'argile. Lorsque les concentrations en contaminants sur l'argile à la sorption (q_e^S) et à la désorption (q_e^D) sont équivalentes pour une concentration dans l'eau (C_e) identique, l'adsorption est dite réversible. Autrement dit, le processus qui contrôle l'adsorption dépend seulement de l'équilibre dynamique entre l'adsorbant et la phase aqueuse. À l'opposé, si les concentrations en contaminants sur l'argile entre la sorption et la désorption sont différentes pour une valeur de C_e identique, l'adsorption est dite irréversible et il y a une hystérésis de sorption. Cela se produit lorsque les adsorbats ne désorbent pas des sites à la suite de l'adsorption. Ce phénomène est causé par une forte affinité des adsorbats dans les sites d'adsorption. L'indice d'hystérésis (HI) peut être calculé à l'aide de l'Équation 6.

$$HI = \frac{q_e^D - q_e^S}{q_e^S} | C_e \quad \text{Équation 6}$$

Le paramètre HI est l'indice d'hystérésis, $q_e^{D,S}$ est la concentration en adsorbats sur l'adsorbant lors de la sorption (S) ou désorption (D) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ou $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). L'équation est réalisée à C_e fixe. Lorsque la valeur de HI est égale à 0, cela signifie qu'il n'y a pas d'hystérésis. Plus que la valeur de HI est élevée, plus que la séquestration est importante.

1.3.5.3 Processus thermodynamique

La thermodynamique indique la faisabilité d'une réaction à l'aide de l'énergie libre de Gibbs. Les paramètres thermodynamiques permettent d'évaluer la différence enthalpique et entropique des processus de sorption ainsi que l'énergie impliquée (Chowdhury *et al.*, 2011). La variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0 en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) permet d'identifier la force des interactions et ainsi définir si l'adsorption est de nature chimique ou physique. De plus, une ΔG^0 négative indique que le processus de sorption global est favorable. La variation de l'enthalpie (ΔH^0 en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) indique la quantité de chaleur libérée ou consommée lors de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Si la valeur de ΔH^0 est positive, le processus de sorption est endothermique et une augmentation de la température est favorable à la sorption. À l'opposé, une valeur négative de ΔH^0 est reliée à une sorption exothermique qui va diminuer avec une augmentation de la température. La variation de l'entropie (ΔS^0 en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) indique si l'adsorption est un processus d'association ou de dissociation. Lorsque la valeur de ΔS^0 est positive, cela implique que le désordre dans le système augmente avec la sorption et que la réaction est favorable. Cela peut être causé par une augmentation de la quantité d'atomes libres dans le système. Dans le cas opposé où la valeur de ΔS^0 est négative, cela signifie qu'il y a association et une diminution du désordre. Théoriquement, l'adsorption est un processus obtenant des valeurs ΔS^0 négatives puisque l'adsorbat se lie à l'adsorbant. Toutefois, dans la majorité des cas, la réaction obtient une valeur de ΔS^0 positive due à la désolvatation de l'adsorbat et le déplacement de molécules déjà adsorbées dans les sites (Saha et Chowdhury, 2011). Les paramètres thermodynamiques sont calculés à l'aide des isothermes de sorption et des Équation 7 et Équation 8. Le paramètre R est la constante des

gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T est la température (K) et K_c est la constante thermodynamique à l'équilibre, théoriquement sans unité.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Équation 7}$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln(K_c) \quad \text{Équation 8}$$

En utilisant le k_d pour déterminer les paramètres thermodynamiques à un C_e fixe, K_c est calculé à partir de l'Équation 9. Dans cette équation, k_d est exprimé en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ (T. Chen *et al.*, 2021).

$$K_c = k_d \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{Équation 9}$$

La substitution des Équation 7, Équation 8 et Équation 9 résulte en l'Équation 10. Une linéarisation de l'équation permet d'obtenir ΔH^0 et ΔS^0 avec l'ordonnée à l'origine et la pente, respectivement.

$$-RT\ln(k_d \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Équation 10}$$

L'équation de la chaleur isostérique de sorption (Équation 11) définit la chaleur absorbée ou libérée lors d'une sorption à une concentration constante d'adsorbat sur les argiles. Cette équation considère l'hétérogénéité des sites et peut être utilisée avec tout modèle de sorption.

$$\ln(C_e) = -\left(\frac{\Delta H_X}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \text{Constante} \quad \text{Équation 11}$$

Le paramètre ΔH_X ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est la variation de la chaleur isostérique de sorption. L'amplitude de la valeur de ΔH_X renseigne sur le mécanisme de sorption. Lorsqu'il s'agit d'une physisorption, la valeur de ΔH_X est inférieure à $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour les chimisorptions, la valeur de ΔH_X se situe entre 80 et $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Chowdhury *et al.*, 2011; Saha et Chowdhury, 2011). Une valeur positive de ΔH_X signifie une adsorption endothermique tandis qu'une valeur négative représente une adsorption exothermique.

1.4 OBJECTIF

Compte tenu de l'apport grandissant en contaminant de diverses natures dans les eaux usées, leur traitement est un défi d'actualité. Des matériaux fonctionnels à base d'argiles pourraient être utilisés afin d'améliorer les traitements des eaux usées ou des eaux de consommation domestique pour piéger les polluants. Les argiles sensibles possèdent une structure unique qui leur permet d'échanger leurs cations interfoliaires dus à leur origine glaciomarine. L'objectif général de l'étude est d'étudier la capacité des AS naturelles à adsorber et séquestrer deux métaux lourds, soit le Cu et le Cd, et un HAP diméthylé, soit le 9,10 diméthyle anthracène. Cette étude fait partie d'un plus grand projet qui a comme objectif final d'élaborer des matériaux fonctionnels avec les AS afin d'adsorber des polluants avec des propriétés physico-chimiques différentes. L'objectif principal est divisé en trois objectifs spécifiques. Le premier objectif spécifique est d'évaluer les interactions de sorption des AS avec des polluants ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Le second objectif est de caractériser les processus de sorption à l'aide d'isotherme de sorption à différentes températures et salinités. Le troisième objectif spécifique est d'évaluer la désorption, l'hystérésis et la séquestration des polluants sur les AS à différentes températures et salinités. Les objectifs spécifiques sont abordés dans les chapitres II et III.

Les AS sont des argiles d'origine glaciomarine ayant un potentiel d'échange cationique élevé. Les AS ont reçu quelques attentions à l'égard de leur sensibilité qui provoquent des glissements de terrain sur le territoire québécois. Toutefois, aux meilleurs de nos connaissances, aucune étude n'a évalué le potentiel des AS pour des fins d'adsorption et de séquestration des polluants. **Le chapitre II traite des cinétiques de sorption ainsi que des isothermes de sorption et de désorption du Cu et du Cd sur les AS.**

Les comportements de sorption et de désorption des adsorbats sur les AS dépendent de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions du milieu. La température et la salinité sont deux paramètres importants à caractériser pour l'optimisation des traitements des eaux usées et afin de comprendre le devenir des polluants dans l'environnement. **Le chapitre III**

étudie les effets de la température et de la salinité sur les processus de sorption, désorption, hystérésis et la capacité de séquestration du Cu, Cd et du 9,10-dimethylantracène (DMA) sur les AS.

1.5 MÉTHODOLOGIE

1.5.1 Contaminants et milieux réactionnels

Les contaminants sélectionnés pour cette étude étaient le Cu, le Cd et le (DMA). Le Cu et le sont sélectionnés pour leur problématique environnementale et leur degré d'oxydation identique. De plus, ces deux métaux sont très étudiés et cela permet de facilement comparer les résultats obtenus avec des études similaires. Le DMA est sélectionné pour comprendre les comportements de sorption des diméthyle HAP, des polluants organiques apolaires aromatiques. De plus, le DMA est suffisamment soluble pour réaliser les sorptions avec des concentrations représentant les HAP dans le milieu aquatique naturel.

1.5.2 Caractérisation des argiles sensibles

Les AS ont été échantillonnées dans l'ancienne mer de Goldthwait à une profondeur supérieure à 10 centimètres pour éviter de prendre la couche superficielle. Les sites d'échantillonnages ont été choisis à partir de communications personnelles et jugements visuels sur le terrain afin de choisir des sédiments riches en argile avec le moins de matière organique possible. Les argiles ont été conservées à -20°C jusqu'à leur lyophilisation. La caractérisation des argiles est nécessaire pour améliorer l'interprétation des processus de sorption et de désorption. Ainsi, les analyses granulométriques, la composition élémentaire (CHNO), la physisorption (BET), les analyses de carbone organique dissous, la diffraction des rayons X (XRD) et la fluorescence des rayons X (XRF) furent réalisées.

1.5.3 Protocole de sorption / désorption

Les expériences de sorption / désorption ont été réalisées en méthode lot. Cette expérience consiste à agiter les argiles avec les contaminants dans un réacteur fermé à volume constant. Des tubes en copolymère de polypropylène (PPCO) de 50 mL ont été utilisés pour les expériences de sorption avec les métaux et des tubes en verre de 50 mL pour les expériences avec le DMA. Le volume d'eau dans les réacteurs est fixé à 30 mL et la masse d'argile est fixée à 0,1 g. Les contaminants sont introduits dans les réacteurs à l'aide d'aliqots de solution mère dans l'eau pour les métaux et dans le méthanol pour le DMA. Des volumes d'aliqots de 80 et 60 μL sont utilisés pour les expériences avec les métaux et le DMA respectivement. La quantité de méthanol dans les réacteurs est inférieure à 0,2 % pour éviter un effet de cosolvant sur la sorption. Les réacteurs sont agités à l'horizontale sur un agitateur orbital. Pour les expériences de cinétique de sorption, les réacteurs sont agités à des temps différents et pour les expériences d'isotherme de sorption, le temps est fixe. Après l'agitation, les réacteurs sont centrifugés pour séparer la phase aqueuse des argiles. Pour les expériences avec les métaux, la phase aqueuse est simplement récupérée et acidifiée. Pour les expériences avec le DMA, la phase aqueuse est extraite par extraction liquide-liquide avec le dichlorométhane et évaporer sous flux d'azote.

Les pertes de contaminant dues à l'adsorption sur les parois des réacteurs, à l'extraction liquide-liquide et à l'évaporation sont considérées. Les pertes dues à l'adsorption peuvent dépendre de la concentration du DMA en solution. Des réacteurs avec des contaminants sans argiles sont préparés pour vérifier la concentration à la fin de la réaction. Cette concentration sera utilisée comme concentration initiale et permettra de tenir compte de la perte sur les parois. Les pertes reliées à l'extraction et à l'évaporation sont corrigées à l'aide d'un standard de récupération injecté avant l'extraction liquide-liquide.

1.5.4 Techniques d'analyse

Les expériences de sorption nécessitent des techniques d'analyse pour évaluer la concentration des contaminants dans le milieu. La spectrométrie d'émission atomique à plasma microondes (MP-AES) est utilisée pour les expériences avec les métaux à de faibles salinités. La spectrométrie d'absorption atomique couplée à un four graphite (GF-AAS) est utilisée pour les expériences avec les métaux lorsque la salinité était trop élevée pour le MP-AES. La technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectre de masse (GC-MS) est employée lors des expériences avec les HAP. Le mode ions singulier (SIM) permet d'améliorer la sensibilité de détection du GC-MS en sélectionnant seulement les ions principaux des HAP étudiés.

1.6 ORIGINALITÉ DU PROJET

Les argiles sont fréquemment étudiées pour des fins d'utilisation en tant qu'adsorbants naturels ou modifiées. Toutefois, aux meilleurs de nos connaissances, la capacité des AS de l'Est du Canada à adsorber différents types de contaminants n'a pas encore fait l'objet d'investigations. Les AS sont riches en ions de sel marin qui peuvent être facilement lessivés ou échangés pour des contaminants cationiques tels que le Cu et le Cd. L'originalité du projet vient de l'utilisation de ces argiles naturelles en tant qu'adsorbant afin de comprendre leur mécanisme d'adsorption. Les polluants utilisés ont des propriétés physico-chimiques variées afin d'évaluer la capacité des argiles pour différentes catégories de polluants. De plus, les résultats permettent de mieux comprendre l'impact de ces argiles sur la disponibilité et le devenir des polluants dans les écosystèmes où les AS sont retrouvées naturellement. La majorité des études sur les argiles s'intéressent à la sorption dans des milieux très pollués et à la désorption contrôlée (ex. modifier le pH pour faciliter la désorption) afin de régénérer les argiles. Peu d'études évaluent la sorption dans des conditions naturelles ainsi que sur la désorption et l'hystérésis afin d'évaluer la séquestration des polluants.

1 **CHAPITRE 2**
2 **COMPORTEMENTS DE SORPTION / DÉSORPTION DE DEUX MÉTAUX**
3 **LOURDS DE PERTINENCE ENVIRONNEMENTALE SUR LES ARGILES**
4 **SENSIBLES CANADIENNES**

5 **AVANT-PROPOS**

6 **Auteurs et affiliations**

7 Alexandre Coulombe ^a; Émilien Pelletier ^b; André Lajeunesse ^c; Youssouf Djibril
8 Soubaneh ^{a*}

9 ^a Département de biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski,
10 300, Allée des Ursulines, Rimouski, QC, G5L 3A1, Canada.

11 ^b Institut des sciences de la mer de Rimouski, Université du Québec à Rimouski, 310,
12 Allée des Ursulines, Rimouski, QC, G5L 3A1, Canada

13 ^c Département de chimie, biochimie et physique, Université du Québec à Trois-
14 Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

15

16 **Contribution à l'étude**

17 Cet article, intitulé « Sorption / desorption behaviors of two heavy metals with
18 environmental relevance onto Canadian quick clays », a été soumis pour publication dans sa
19 première version en 2022 à la revue *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Le
20 professeur Youssouf Djibril Soubaneh a eu l'idée originale du projet qu'ainsi la subvention
21 du CRSNG et il a contribué au développement du projet et à la révision de l'article. Les
22 professeurs André Lajeunesse et Émilien Pelletier ont partagé leurs conseils pendant le projet.

23 Ils ont aussi pris part à la révision et la correction l'article. J'ai contribué à l'essentiel de la
24 recherche en réalisant les expérimentations, la compilation des données, la modélisation et
25 les traitements statistiques des données, ainsi que la rédaction d'une première version du
26 manuscrit. J'ai eu l'opportunité de présenter les résultats obtenus dans des congrès et
27 colloques dont le 51^e de l'IUPAC, 42^e rencontre annuelle Nord-Américaine de la SETAC,
28 Chapitre Saint-Laurent 2022 et au 88^e congrès de l'ACFAS.

29 **2.1 RÉSUMÉ**

30 Les activités industrielles et pharmaceutiques contribuent à la contamination
31 environnementale globale. Ces polluants ayant des propriétés physico-chimiques variées sont
32 néfastes aux organismes et écosystèmes aquatiques. Parmi les polluants relargués
33 quotidiennement, les métaux lourds peuvent être piégés des rejets d'eaux polluées par les
34 processus de sorption en utilisant des matériaux comme les argiles minérales naturelles. Dans
35 ce travail, nous avons étudié la cinétique et les isothermes de sorption du Cu et Cd sur les
36 argiles sensibles de l'Est du Canada (QC) et la montmorillonite (MMT), une argile de
37 référence reconnue pour sa forte capacité d'adsorption. Les résultats des cinétiques ont été
38 traités à l'aide des modèles de sorption pour déterminer des paramètres de sorption tels que
39 le coefficient de distribution (k_d) des QC. Les QC ont montré une sorption rapide avec un
40 temps d'équilibre de 10 min pour les deux métaux. Ils ont montré des valeurs de k_d élevées
41 variant de 2 520 à 51 740 mL·g⁻¹ pour le Cu et de 190 à 4 590 mL·g⁻¹ pour le Cd,
42 respectivement.

43 Le modèle d'isotherme de sorption de Freundlich a permis une meilleure modélisation
44 des données expérimentales avec des constantes de sorption (k_f) variant de 3,41 à 10,7
45 mg·g⁻¹·(L·mg⁻¹)^{1/n} pour le Cu et de 0,60 à 1,07 mg·g⁻¹·(L·mg⁻¹)^{1/n} pour le Cd. Les QC ont
46 montré des capacités d'adsorption similaires ou plus élevées pour ces métaux que la MMT.
47 L'adsorption du Cu et Cd sur les QC ont été respectivement 10 et 2,5 fois plus importantes
48 que la MMT. Les résultats ont révélé un processus d'hystérésis pour le Cu et le Cd, ce qui
49 suggère un mécanisme de séquestration de ces métaux sur les QC.

50 Mots clés : adsorption, argiles sensibles, métaux lourds, cinétiques, isothermes,
51 hystérésis

52 **2.2 SORPTION / DESORPTION BEHAVIORS OF TWO HEAVY METALS WITH**
53 **ENVIRONMENTAL RELEVANCE ONTO CANADIAN QUICK CLAYS**

54 **2.3 ABSTRACT**

55 Industrial and pharmaceutical activities are contributing to global environmental
56 contamination. These pollutants having various physicochemical properties are harmful to
57 aquatic organisms and ecosystems. Among daily discharged pollutants, heavy metals can be
58 removed from wastewater by sorption process using natural clay minerals. In this work, we
59 investigated the kinetics and sorption isotherms of copper (Cu) and cadmium (Cd) on Eastern
60 Canada quick clays (QC) and montmorillonite (MMT), mostly recognized as a reference
61 clay. Kinetics results were processed using sorption models to assess sorption parameters
62 such as distribution coefficients (k_d) of QC. QC were characterized by a rapid uptake with an
63 equilibrium time of 10 min for both metals. They showed high k_d ranging from 2,520 to
64 51,740 mL·g⁻¹ for Cu and 190 to 4,590 mL·g⁻¹ for Cd, respectively.

65 The Freundlich sorption isotherm model showed better fits for sorption experimental
66 data with a sorption capacity constant (k_f) ranging from 3.41 to 10.7 mg·g⁻¹·(L·mg⁻¹)^{1/n} for
67 Cu and 0.60 to 1.07 mg·g⁻¹·(L·mg⁻¹)^{1/n} for Cd. QC showed a similar or higher adsorption
68 capacity for these metals compared to MMT. Cu and Cd adsorption on QC were respectively
69 10 and 2.5 times more important than on MMT. Results have shown a hysteresis process for
70 Cu and Cd suggesting a sequestration process of these metals on QC.

71 Keywords: Adsorption, Quick clays, heavy metals, kinetics, isotherms, hysteresis

72

73 2.4 INTRODUCTION

74 Heavy metals have been used by human beings in the past millennia for many
75 applications such as decorative items, tools, trading currencies and weapons. Nowadays, as
76 industrialization grew, heavy metal pollution in the water environment became a major
77 concern. Most of the anthropogenic emission comes out from coal combustion, the mining
78 industry and metal manufacture (Padilla-Ortega *et al.*, 2013).

79 Heavy metals are not biodegradable and have become a public health concern over
80 decades. Heavy metals accumulated in the environmental with persistence for years and
81 decades. Once they enter the ecosystems, they tend to accumulate in living being and cause
82 illnesses such as Minamata disease because of mercury intoxication, itai-itai disease related
83 to chronic cadmium exposition, cancer, bone lesions, lung insufficiency and hypertension (T.
84 A. Khan et Singh, 2010; Myasnikov *et al.*, 2016). Copper (Cu) and cadmium (Cd) are listed
85 as priority aquatic pollutants by the United States Environmental Protection Agency (US-
86 EPA) because of their toxicity and their concentration in water (United State Environmental
87 Protection Agency, 2016; United States Environmental Protection Agency, 2014).

88 The treatment options currently used to remove trace metals from water are associated
89 with adsorption, reverse osmosis, electrochemical methods, advanced oxidation processes,
90 and chemical precipitation (Awaleh et Soubaneh, 2014; Mariangela *et al.*, 2012). However,
91 most of these techniques remain expensive, not efficient at low metal concentrations and not
92 applicable across a wide range of pollutant types (Ismadji *et al.*, 2015a). The adsorption
93 process comes out as one of the most suitable and interesting remediation techniques to
94 remove metals from wastewater considering its low cost and effectiveness at low
95 concentrations of metal pollutants (Ismadji *et al.*, 2015b; Malima *et al.*, 2021).

96 Clay minerals are currently used in the adsorption process to remove from polluted
97 water Cu (Bhattacharyya et Gupta, 2011; Dai *et al.*, 2018; Eren et Afsin, 2008; Karapinar et
98 Donat, 2009), Cd (Abbou *et al.*, 2021; Aziz *et al.*, 2020; El Ass, 2018; Olu-Owolabi *et al.*,
99 2010; Rao et Kashifuddin, 2016), Pb (S. Sen Gupta et Bhattacharyya, 2012; T. A. Khan et

100 Singh, 2010; Uddin, 2017), Co, Cr, Hg, Ni and Zn (S. Sen Gupta et Bhattacharyya, 2012;
101 Uddin, 2017). Metal adsorption on clay depends on experimental conditions, clay structure
102 and clay composition (Kumar *et al.*, 2019; Lukman *et al.*, 2013; T. Zhang *et al.*, 2021).

103 Heavy metal adsorption on clay is mostly controlled by ion exchange, surface
104 complexation of negatively charged layers, and direct bonding (Gu *et al.*, 2019). Clay has
105 negatively charged layers and high specific surface area which makes them efficient at
106 adsorbing and removing cationic contaminants (Gu *et al.*, 2019). The pH is affecting the
107 surface charge of the clay and the speciation of Cu and Cd (Aziz *et al.*, 2020). While most
108 researchers are investigating the adsorption of higher metal concentration on clay for
109 wastewater treatment, only a few ones focused their interest on lower metal concentration (5-
110 10 mg·L⁻¹) and the direct environmental impact (Aziz *et al.*, 2020; J. Li *et al.*, 2009).

111 Clays are classified by their structure and composition which are dependent on the
112 geological phenomena and geological localization (Locat et St-Gelais, 2014; Murray, 2006).
113 Quick clays (QC) are uplifted glaciomarine natural clays from the past glaciation mostly
114 located in eastern Canada along the St. Lawrence River (Geertsema *et al.*, 2018). Due to their
115 marine origin, QC are rich in easily exchangeable seawater cations like sodium (Helle *et al.*,
116 2017). QC are involved in most landslides in Canada, the USA (Alaska), and Norway when
117 freshwater (rain, snow, groundwater) leached the salt in QC pore water. Those easily leached
118 and exchangeable cations can be replaced by higher exchange power ions such as divalent
119 ions like Cu and Cd.

120 The sorption of metal as well as the characterization of their interactions with Eastern
121 Canada's QC remains poorly studied. Despite some existing works on the understanding of
122 landslides due to the presence of QC, there is to our best knowledge no research yet reporting
123 on the adsorption and desorption process to remove trace metals from waters using QC
124 (Delage et Pellerin, 1984; Geertsema *et al.*, 2018; Locat et St-Gelais, 2014).

125 Experiments based on sorption-desorption isotherms have been used to better
126 understand the sorption interaction of pollutants on clays and sediments (Ayawei *et al.*, 2017;

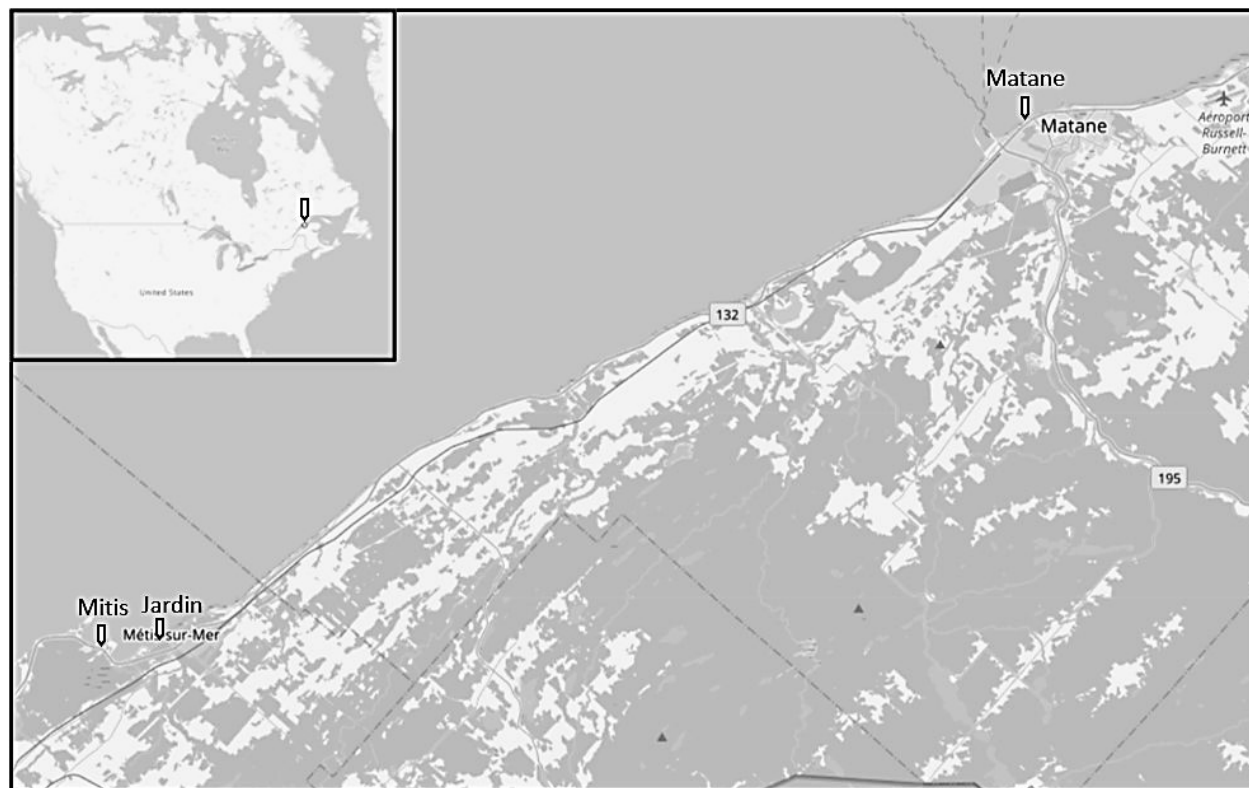
127 X. Chen, 2015). Indeed, the sorption process evaluates the distribution of pollutants on the
128 sorbent such as clays and provides insight into involved mechanisms and the affinity of the
129 pollutant (Aziz *et al.*, 2020; Soubaneh *et al.*, 2014). The desorption experiments are important
130 to predict and determine the fate of pollutants in water (Hamidpour *et al.*, 2012). The
131 desorption process enables the evaluation of the pollutants fraction trapped in the sorbents
132 mineral meso-/microporous structures or the long-time availability of the pollutants. The
133 hysteresis process is responsible for irreversible or slowly reversible sorption phenomena
134 (Huang *et al.*, 1998).

135 The aims of this work focus on the investigation of the sorption behavior of Cu and Cd
136 on QC from Eastern Canada, and the evaluation of the capacity of the QC for removing
137 metals from aqueous solutions. Specific emphasis was placed on investigating: (1) the
138 sorption kinetics; (2) the characterization of the sorption and desorption isotherms using
139 sorption models; (3) and the evaluation of sorption hysteresis.

140 **2.5 MATERIALS AND METHODS**

141 **2.5.1 Clays and chemicals**

142 QC samples were collected on the coasts of the St. Lawrence Estuary at three different
143 sampling sites (Matane, Mitis and Jardin) shown in Figure 5. Sampling sites are located in
144 areas of the Goldthwait Sea which emerged during the last deglaciation period. The top 10
145 cm of clay was removed before collecting samples. Natural clays were kept frozen (-80°C)
146 until a freeze-drying period (FreeZone 2.5 Liter Benchtop Freeze Dry System, Labconco,
147 USA) and their completed homogenization. The resulting powder was kept in close recipients
148 and used during the sorption experiment. A reference montmorillonite clay (MMT) was
149 purchased from The Clay Minerals Society (USA). MMT is a well-studied clay recognized
150 for its high adsorption capacities and swelling capacity. Analyses of metal contents in QC
151 are usually reporting some heavy metal concentrations below the detection limits (Cu < 1.5
152 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight; Cd < 6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight).



153

154 Figure 5 : Sampling sites of QC in the coasts of the St. Lawrence Estuary (Canada)

155

156 Chemicals used in this work were reagent grades or better. HCl (Aristar Plus grade)
 157 and HNO₃ acids (ACS grade) for trace metals analysis were purchased from VWR
 158 International LLC (Canada). Na₂NO₃, Cd(NO₃)₂·4 H₂O and Cu(NO₃)₂·3 H₂O were obtained
 159 from Sigma Aldrich Co (made in Japan, India and Spain, respectively) with purity ranging
 160 from 98.0 to 103%. Sea salts were purchased from Sigma-Aldrich (USA) with purity for
 161 trace metal under 0.5 mg·L⁻¹. Standards used for the calibration curves were of atomic
 162 absorption spectrometry (AAS) grade and they were manufactured by SCP Science (Canada).
 163 Glassware used was conditioned overnight with a HNO₃ solution (10 % v/v), and then
 164 washed with nano water (Thermolyne Nanopure Diamond Analytical ultra-pure water
 165 system, Germany) prior their use. The heavy metals Cu and Cd were selected for their
 166 environmental concern.

167 Stock solutions of Cd and Cu were prepared by dissolving the solid in nano water.
168 Working solutions were obtained after a diluting the stock solution in nano water. Aliquots
169 of 80 μ L of the working solutions were used for sorption experiments.

170

171 **2.5.2 Characterization of Clays**

172 Clay samples were analyzed by X-ray diffractometry (XRD) using a PANalytical
173 X'Pert Powder diffractometer (Netherlands) for both bulk mineral and clay fractions. For
174 analyses, about 1.0 g of each sample was spiked with 0.25 g of corundum and then ground
175 in a McCrone micronizing mill using 5 mL of ethanol to obtain a homogenous powder. The
176 slurry was dried out in the hood and homogenized. The powder was then sieved ($< 300 \mu\text{m}$)
177 and analyzed. For the quantification of mineralogical components, sediment XRD scans
178 obtained were converted into mineral weight percent (wt. %) using the R package “powdR”
179 (Butler et Hillier, 2021). The calculated total mineral % wt was normalized to a sum of 100%.

180 Clay minerals (smectite, illite, chlorite, kaolinite, vermiculite and illite/vermiculite
181 mixed layer) were quantified on oriented mounts of the $< 2 \mu\text{m}$ sediment fraction.
182 Deflocculation of clays was achieved to all samples by successive washes with distilled
183 water. The clay-size fraction was separated by settling, concentrated by centrifugation, and
184 oriented by wet smearing on glass slides. Oriented clay mineral mounts were measured on
185 the same XRD system as the bulk sediment fraction, with the same operating conditions
186 reported but with a fixed incident beam mask of 20 mm, a fixed divergence slit ($1/16^\circ$) and
187 scan from 2.49° to 32.49° two-theta. The samples were air-dried, and then ethylene glycol
188 vapor saturation was completed for 12 h, followed by heating at 490°C for 2 h. Semi-
189 quantitative estimation of clay mineral abundances based on peak areas on the X-ray
190 diagrams was performed using the MacDiff® 4.2.5 software.

191

192 A total of 14 elements and minerals (MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃,
193 V, Cr, Zn, Sr, Y, Zr) were analyzed by energy-dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF)
194 spectrometry using a PANalytical Epsilon 3-XL (Netherlands). Before ED-XRF analysis,
195 loss on ignition was determined gravimetrically by heating the dried samples to 950 °C for 3
196 h. Then, ~0.6 g of ignited sample was treated by borate fusion to form glass disks, before
197 analysis. Following the analysis, acquired ED-XRF spectra were processed with the
198 standardless Omnia software package (PANalytical). The accuracy and precision of the
199 analytical method were found to be better than 1 to 5 % for major elements, and 5 to 10 %
200 for the other elements. Results were checked against an international standard (USGS SDC-
201 1) and analysis of replicated samples.

202 QC and MMT particle sizes were analyzed by laser diffraction (LS 13320 Beckman
203 Coulter, USA). For analyses, about 0.5 g of clay was added to 75 mL of tap water and 30 mL
204 of 20 g·L⁻¹ sodium hexametaphosphate solution. Samples were tumbled overnight and
205 analyzed with water at 293 K.

206 The specific surface area of the clays was measured by Brunauer-Emmett-Teller (BET)
207 surface area analysis. The adsorption isotherms were obtained with nitrogen at 77 K using a
208 Micromeritics Model ASAP 2020 instrument (USA).

209 **2.5.3 Kinetics**

210 The sorption kinetics were carried out to determine the required time to reach
211 equilibrium conditions. Propylene copolymer (PPCO) reactors (50 mL) containing 0.1 g of
212 clays were filled with 30 mL of NaNO₃ 0.001M in an aqueous solution adjusted at pH 5 for
213 Cu and 6 for Cd. The chosen pH was selected to ensure the stability of both heavy metal
214 solutions (Cuppett *et al.*, 2006; Powell *et al.*, 2011). The initial concentrations in solution
215 (C₀) for Cu and Cd were 5 000 µg·L⁻¹ and 400 µg·L⁻¹, respectively. The reactors were shaken
216 on an orbital shaker at 120 rpm at room temperature (20 °C) for 11 periods of time between
217 10 min and 1 440 min. At the end of each agitation period, two reactors were removed and
218 centrifuged for 10 min, then 5 mL of supernatant was isolated and acidified. Aqueous

219 concentrations of Cu or Cd within the supernatant were determined using a Microwave
220 Plasma Atomic Emission Spectrometer (MP-AES, 4200 Agilent, USA) using AAS grade
221 standards.

222 **2.5.4 Sorption and desorption experiments**

223 The sorption experiments of Cu and Cd on clays were conducted in triplicate using
224 0.100 g of clays for each reactor. After, reactors were filled with 30 mL of synthetic seawater
225 ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) and NaNO_3 0.001M aqueous solution. Reactors were pre-agitated on an orbital
226 agitator at 120 rpm for 1 h to homogenize the suspension before spiking 80 μL of Cu or Cd
227 of the working solution to obtain initial concentrations of 500, 1,500, 5,000 and 15,000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
228 in the reactors. The reactors were shaken at 120 rpm for 3h at pre-set temperature ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
229 or $4 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) to get a maximum of adsorption, then reactors were centrifuged and the
230 supernatant was recovered. The clay-free supernatant was acidified and analyzed by MP-
231 AES. The desorption experiments were conducted using the single-cycle decant and refill
232 technique (Huang *et al.*, 1998). An additional volume (30 mL) of a synthetic solution made
233 of seawater / NaNO_3 without Cu or Cd was refilled in the reactors containing the
234 contaminated clay after the recovery of the supernatant at the end of the sorption experiment.
235 The desorption experiments were conducted under the same experimental conditions as the
236 sorption experiments. At the end of the experimental period, the supernatant was decanted,
237 and treated as described for the sorption experiments, then analyzed by MP-AES.

238 To determine the adsorption concentrations of metals, the sorption experiment was
239 conducted with working solutions of 500, 1,500, 5,000 and 15,000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ without clays.
240 Losses of Cu and Cd onto glass walls and caps were evaluated and the amounts adsorbed on
241 glassware were found to be less than 2 %. The metal concentrations, retained (adsorption
242 amount) in clays (q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), were calculated by using the following equation.

$$243 \quad q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (12)$$

244 The parameter C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) represents the initial concentration, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) the
245 equilibrium concentration of metal in aqueous solution, V (L) the volume of the solution, and
246 m (g) the mass of QC and MMT clays.

247 2.5.5 Sorption models and data treatments

248 To investigate sorption of Cu and Cd during various periods of the sorption kinetics,
249 data were plotted in a pseudo-first-order (Eq.13) (Lagergren, 1898) and pseudo-second-order
250 (Eq.14) model to determine the best fit (Ho et McKay, 1999).

$$251 \quad q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t}) \quad (13)$$

$$252 \quad q_t = q_e \frac{k_2 q_e t}{1 + k_2 q_e t} \quad (14)$$

253 The parameter q_t is related to the concentration of metal on clay at a t time (min), q_e
254 the concentration ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) of metal on clay under equilibrium conditions, k_1 the pseudo-first-
255 order (PFO) kinetics constant (min^{-1}), and k_2 the pseudo-second-order (PSO) kinetics
256 constant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

257 To evaluate the apparent sorption coefficient ($k_d(t)$) of Cu and Cd, sorption data were
258 processed using the time-dependent phase distribution relationship (PDR) model (Huang *et*
259 *al.*, 1996; Soubaneh *et al.*, 2014). This model is described by the following equation.

$$260 \quad k_d(t) = \frac{q_t}{C_t} \quad (15)$$

261 In Eq.15, C_t is associated with the concentration of metal in the water ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) at a
262 given time and q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is time-dependent solid phase metal concentration. For the sorption
263 kinetics experiment, k_d is calculated at various periods.

264 Langmuir and Freundlich non-linear models were used to describe the Cu and Cd
265 adsorption. The Langmuir model is assuming that the adsorption occurs on a single layer,
266 each adsorption site being energetically equivalent. This means that maximum sorption can

267 be achieved at the surface of the material (Piccin *et al.*, 2017). The Eq.16 shows the non-
268 linear form.

$$269 \quad q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (16)$$

270 The parameter q_m is defined as the maximum adsorption capacity or the concentration
271 of metal on the clay when all sites are occupied ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_L the Langmuir constant ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$),
272 C_e the concentration of metal in water at equilibrium ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

273 The Freundlich model assumes that the adsorption occurs on multiple layers.
274 Adsorption sites are heterogeneous and there is no maximum adsorption capacity. This mean
275 that adsorbed ions are increasing indefinitely when the initial concentration is getting higher.
276 Adsorbed ions can interact with each other and may impact further adsorption (Piccin *et al.*,
277 2017). The next equations (Eq.17 and Eq.18) describe a non-linear and linear forms.

$$278 \quad q_e = k_f C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (17)$$

$$279 \quad \text{Log}(q_e) = \text{Log}(k_f) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e) \quad (18)$$

280 The parameter k_f is the Freundlich constant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$) and n is the
281 heterogeneity of the sites.

282 Hysteresis belongs to a phenomenon where the desorption process is different from the
283 sorption one. Hysteresis can be interpreted with isotherm curves and sorption / desorption k_d
284 values. The hysteresis index (HI) is calculated by the Eq.19.

$$285 \quad \text{HI} = \frac{q_e^D - q_e^S}{q_e^S} | C_e^D \quad (19)$$

286 In Eq. 19, HI is the hysteresis index, $q_e^{S,D}$ is the concentration of metals on clay for
287 sorption (S) and desorption (D) ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). The parameters C_e^D refers to the condition of
288 constant aqueous phase equilibrium concentration ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). C_e^D and q_e^D are determined from

289 the data obtained after the desorption experiment. The term q_e^S is calculated with the
290 Freundlich non-linear model.

291 **2.5.6 Statistic treatment**

292 All graphical illustrations (Freundlich, Langmuir and sorption kinetics models) were
293 performed using SigmaPlot V10.0 and statistical analyses were performed using RStudio
294 V1.4.1103. To determine the best fit between Freundlich and Langmuir models, R^2 and the
295 sum of squares errors (SSE) of the residual were compared. The models with the higher R^2
296 and the lowest SSE were chosen. Differences among k_f and n values obtained from the linear
297 Freundlich model were estimated using a one-way analysis of covariance (ANCOVA). The
298 Student's t-test was used with sorption kinetics and isotherm experiments. The statistical
299 significance was set at $\alpha = 0.05$ for all tests.

300 **2.6 RESULTS AND DISCUSSIONS**

301 **2.6.1 Characterization of the QC and MMT Clays**

302 Clay minerals quantified by XRD in the bulk sediment of quick clays ($< 300 \mu\text{m}$) were
303 treated using the Excel Semi-quantitative macro program Rockjock (Table 5 and Figure 6).
304 Clays fractions are representing 50% of the QC composition with illite and chlorite being the
305 two most abundant clays. The chemical composition of QC sediment was determined by
306 XRF (Table 6). Having results with high % weight of SiO_2 and Al_2O_3 confirmed the presence
307 of clays. All three QC samples have mostly the same composition, with Mg, Ca and Fe being
308 the most abundant ions after Si and Al. The chemical composition of QC corresponds to
309 literature illite and chlorite, which supports the results obtained by the XRD analysis.

310

311 Table 5 : Clay mineral composition of QC Bulk fraction (calculated by Rockjock Excel
 312 Macro)

	Clays composition (%)				
	Kaolinite	Chlorite	Illites	Biotite	Total clays
Mitis	1.15	11.6	29.8	1.14	43.6
Matane	2.46	14.4	26.6	1.05	44.5
Jardin	1.03	12.9	35.7	1.55	51.2

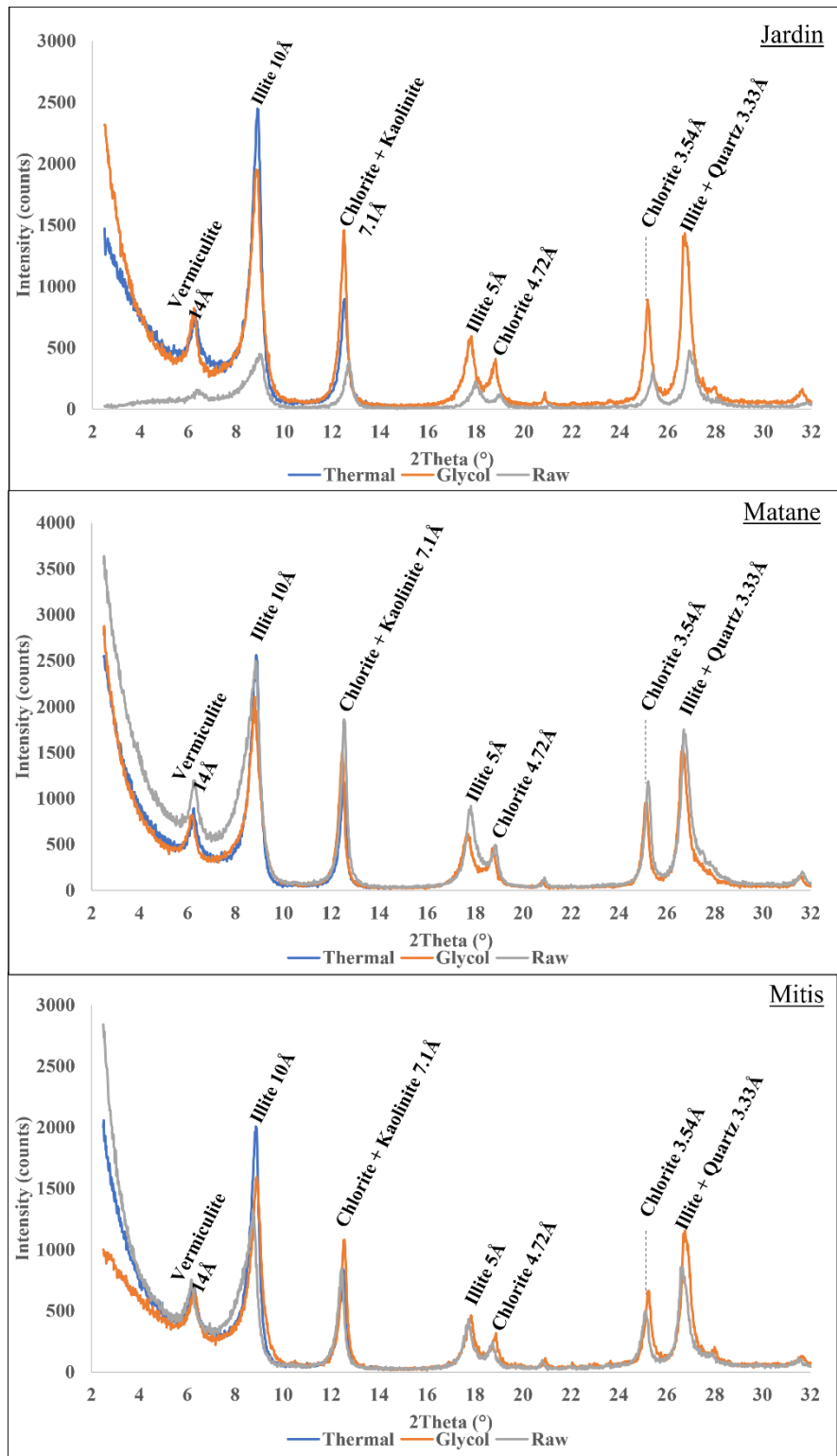
313

314 Table 6 : Loss of ignition, specific surface area and element composition of QC and clays
 315 data from the literature

Clays	L.O.I (%)	Specific surface area (m ² ·g ⁻¹)	Element composition (%)							
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Mitis	2.95	20.7	2.14	15.8	60.2	3.66	3.42	1.03	0.12	7.14
Matane	6.49	16.2	2.33	16.6	61.7	3.66	3.47	0.86	0.10	6.30
Jardin	8.00	22.9	2.82	17.3	58.2	3.11	5.18	0.88	0.09	7.02
MMT (Van Olphen et Fripiat, 1979)	1.59	31.8	3.05	19.6	62.9	0.53	1.68	0.09	0.01	3.35
Illite (Leoni <i>et al.</i> , 1989)	8.20	-	3.59	25.5	50.0	6.47	0.99	0.96	0.04	3.90
Chlorite (Leoni <i>et al.</i> , 1989)	8.36	-	0-34	17.9	22.9	0.31	0.34	1.31	0.28	0-41
Quartz	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-

316

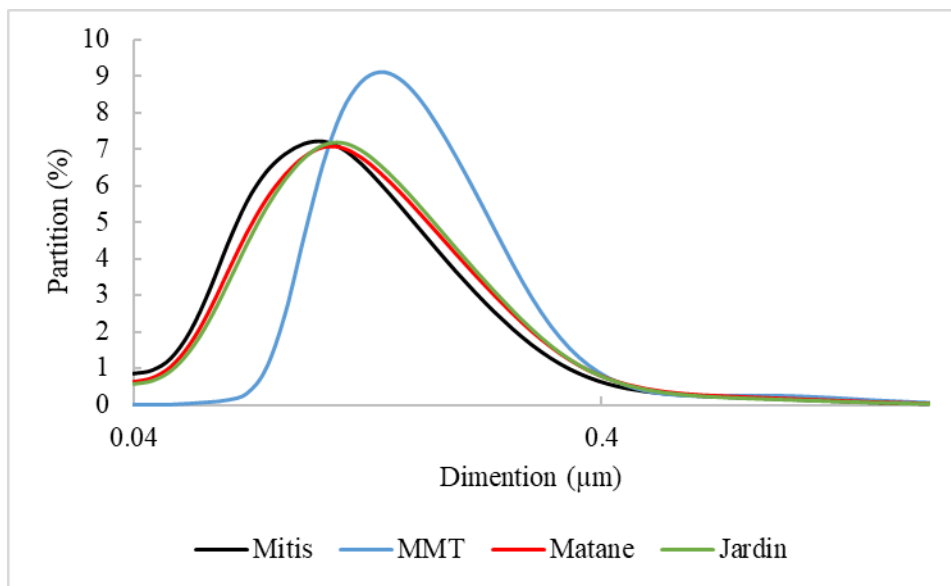
317 QC particle size and the specific surface area (SSA) are presented in Figure 7 and
 318 Table 6. QC shows identical size partitioning among QC clays and finer particles than MMT.
 319 Therefore, the homogeneity of samples should not influence the adsorption among QC. High
 320 SSA contributes to the adsorption capacity by increasing the surface and fine particle size
 321 contribute to SSA (Uddin, 2017). In this study, the values of SSA ranged from 16.2 to
 322 22.9 m²·g⁻¹ for QC, and up to 31.8 m²·g⁻¹ for MMT. This illustrated a higher porosity for
 323 MMT.



324

325 Figure 6 : Thermally activated, ethylene glycol activated and raw QC XRD diagrams

326



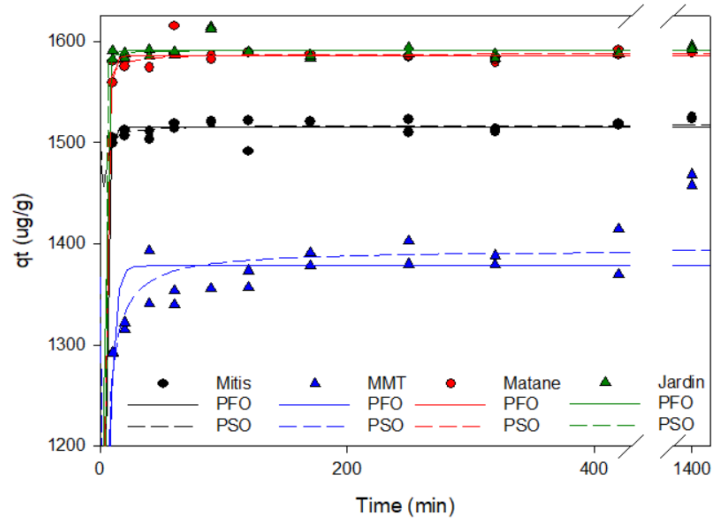
327

328 Figure 7 : Grain size partition for QC (Mitis, Matane and Jardin) and montmorillonite
329 (MMT)

330 2.6.2 Sorption kinetics

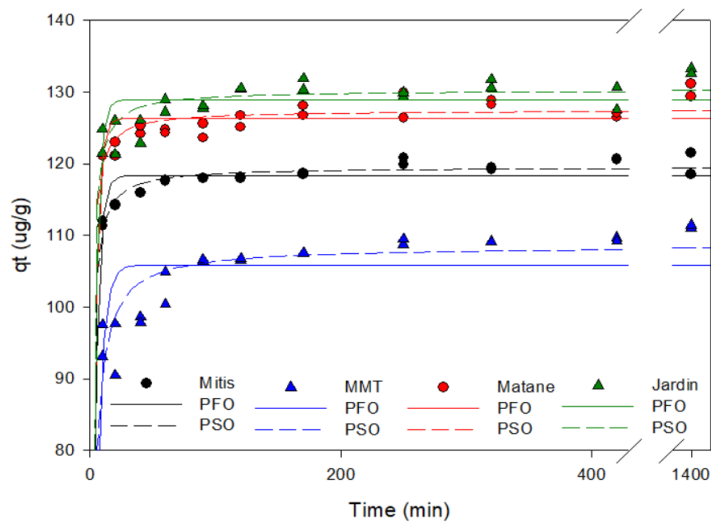
331 The sorption kinetics of Cu and Cd onto QC and MMT processed with pseudo-first-
332 order (PFO) and the pseudo-second-order models (PSO) are represented in Figure 8 and
333 Figure 9, respectively. As shown in these figures, a quick equilibrium of $q_e(t)$ for QC is
334 reached in a relatively short period time of 10 min. Time-dependent parameter $k_d(t)$ showed
335 no significant differences between 10 and 1440 min (t -test, $p_{value} > 0.05$) for QC with both
336 metals. Furthermore, Cu and Cd adsorption onto MMT is revealing an initial phase followed
337 by a logarithmic increase and an equilibrium stage. The lack of initial and logarithm phases
338 for QC suggests that the Cu and Cd adsorption may occur mainly on readily accessible
339 adsorption sites available on the mineral's surfaces (Huang *et al.*, 1996). The intraparticle
340 diffusion has no significant impact on the sorption rates. In this scenario, two hypotheses are
341 proposed. The first one would imply an adsorption occurring mainly at the surface without
342 intraparticle diffusion involving a decrease of the adsorption kinetics as the initial

343 concentration of metal increases. The second hypothesis suggests that the intraparticle
344 diffusion inside clay pores is faster than both solution and external film diffusion.



345

346 Figure 8 : Cu kinetics on QC and MMT with the pseudo-first-order (PFO, solid line) and
347 pseudo-second-order (PSO, dash line) kinetics models



348

349 Figure 9 : Cd kinetics on QC and MMT with the pseudo-first-order (PFO, solid line) and
350 pseudo-second-order (PSO, dash line) kinetics models

351

352 The correlation coefficients (R^2), for the pseudo-second-order kinetic model fits, were
 353 slightly better (> 0.99) than those from the pseudo-first-order model (> 0.98) for all
 354 experimental data. PSO kinetic constants k_2 (5.17 - 17.4 $\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ for QC, 0.775 - 4.67
 355 $\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ for MMT) are listed in Table 7 and show QC has higher k_2 value meaning a
 356 faster sorption process than MMT. The lack of initial and logarithm phases for QC favored a
 357 good fit exclusively with equilibrium data for PFO and PSO models. Therefore, the
 358 calculated kinetics constants (k_1 and k_2), R^2 and SSE are becoming less accurate (Simonin,
 359 2016). In future works, sorption kinetic experiments at higher initial metal concentrations
 360 could provide more information about the ions diffusion when the surface adsorption sites
 361 are occupied.

362 Table 7 : Kinetic parameters of QC and MMT

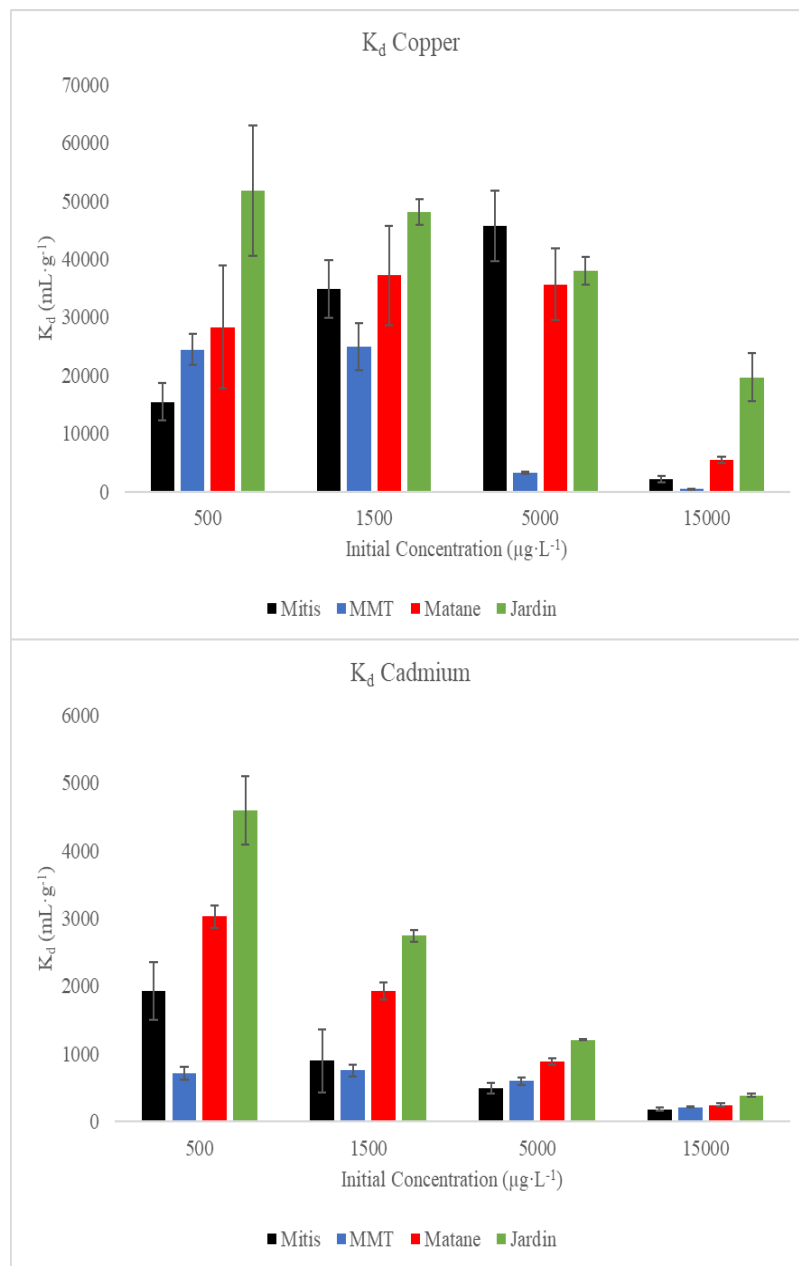
Model	Parameter	Cu				Cd			
		MMT	Mitis	Matane	Jardin	MMT	Mitis	Matane	Jardin
Pseudo-first-order	k_1 (min^{-1})	0.270	0.476	0.457	0.590	0.209	0.281	0.311	0.303
	Sorption (%)	89.2	98.1	98.2	98.5	83.1	92.9	90.0	91.8
	R^2	0.984	0.999	0.999	0.999	0.950	0.994	0.992	0.988
	SSE	27765	1308	1642	1345	538	72	115	182
Pseudo-second-order	k_2 ($\text{ug}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$)	0.775	6.10	5.17	17.4	4.67	10.6	12.1	10.2
	Sorption (%)	90.3	98.2	98.3	98.6	85.2	93.9	90.7	92.8
	R^2	0.990	1.00	0.999	0.994	0.979	0.998	0.996	0.994
	SSE*	17167	1142	1464	1320	230	20	60	99

363

364 2.6.3 Sorption capacity of quick Clays

365 As illustrated in Figure 10, the QC clays and MMT capacities are determined by
 366 assessment of the Cu and Cd sorption coefficients (k_d). The Cu and Cd k_d values, determined
 367 in this study ranged from 510 to 51,730 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ and 180 to 4,590 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cu and Cd,
 368 respectively. These high values with both metals indicated a strong affinity of Cu and Cd for
 369 the clays. Both Cu and Cd coefficients (k_d) of QC, MMT and other natural clays are presented
 370 in Table 8. Reported results are showing higher k_d values for QC. Indeed, the obtained QC
 371 values were 3 to 14 times higher than those reported for the adsorption of Cu and Cd on other

372 clays such as Na-Bentonite (J. Li *et al.*, 2009), natural clay (Lukman *et al.*, 2013) and Na-
373 MMT (Yan *et al.*, 2008). Furthermore, the results obtained with MMT in our study were
374 similar to others reported elsewhere with Na-Bentonite (J. Li *et al.*, 2009) and Na-MMT (Yan
375 *et al.*, 2008). This would mean that our sorption method is comparable to these studies.
376 Furthermore, the higher adsorption capacity, the higher k_d and the lower particle size or
377 specific surface area (SSA) observed for QC suggest that MMT has a potentially lower
378 adsorption affinity for the relatively low range concentrations studied. Nevertheless, factors
379 such as clays negative charge, pore size, impurities in the clays and the nature of cations
380 inside the clay structure and interlayers affect the affinity clays for metal. Thus, the MMT
381 clay could have higher adsorption capacity as the metal concentrations in water increase,
382 suggesting that less available sites are only accessible when higher equilibrium
383 concentrations are reached.



384

385 Figure 10 : Cu and Cd mean and SD (error bar) of distribution coefficient (k_d) at 293°K for
 386 QC and MMT

387

388 Table 8 : Distribution coefficient (k_d) of QC, MMT, and some literature values

	k_d ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Clay	Water/Clay ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	Reference
Cu	150	500	Saudi Clay (Mont)	100	(Alandis <i>et al.</i> , 2019)
	3 258	-	Natural clay	20	(Lukman <i>et al.</i> , 2013)
	≈ 120	100	Natural Bentonite	10	(Karapinar et Donat, 2009)
	≈ 20	100	Natural Bentonite	100	(Karapinar et Donat, 2009)
	2 520 to 19 680	15	Quick clays	300	This study
	510	15	Mont	300	This study
	35 000-45 000	5	Quick clays		This study
	3190	5	Mont		This study
	3162	3.8	Na-Bentonite		(J. Li <i>et al.</i> , 2009)
Cd	116	-	Na-Mont	200	(Yan <i>et al.</i> , 2008)
	402	-	Natural clay	20	(Lukman <i>et al.</i> , 2013)
	280*	40*	Tagaran Clay	500	(Aziz <i>et al.</i> , 2020)
	≈ 375	100	Natural Bentonite	10	(Karapinar et Donat, 2009)
	≈ 30	100	Natural Bentonite	100	(Karapinar et Donat, 2009)
	190 to 390	15	Quick clays	300	This study
	220	15	Mont	300	This study

*Calculated by us from data found in the study

389

390 As depicted in Figure 10, the k_d parameter is dependent on the initial concentration of
 391 the metal. The k_d value decreases as the metal concentration increases from $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to
 392 $15,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (ANOVA, $p_{\text{value}} < 0.05$). This is explained by the saturation of available
 393 sorption sites mostly occupied by metal ions (Soubaneh *et al.*, 2008). On the other hand, a
 394 majority of clays showed no change in k_d values for Cu sorption between $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and
 395 $5,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. At those concentrations, non-occupied adsorption sites are high in number and
 396 the ions in solution can interact with these sites with little if any competition. Thus, increasing
 397 the concentration of ions does not change the k_d values until adsorption sites are about to
 398 reach saturation.

399 QC and MMT showed higher sorption and k_d values with Cu than Cd. Similar results
 400 have been previously reported by Abollino *et al.*, (2003) and Olu-Owolabi *et al.*, (2010). This
 401 trend could be explained by the smaller ionic radius of Cu and its higher electronegativity

402 making it easier to interact with sorption sites on the clays (Olu-Owolabi *et al.*, 2010;
 403 Renugopal *et al.*, 2019). When the pores of adsorption are wide enough for both Cu and Cd,
 404 the ionic radius has limited to no effect on the adsorption process. In this specific case, Cd
 405 has better adsorption than Cu because of the lower Cd polarizability and covalency
 406 (Karapinar et Donat, 2009; Ouadjenia-Marouf *et al.*, 2013; Prakash *et al.*, 2013). In this
 407 present work, the site adsorption sizes may have limited the Cd adsorption, resulting in lower
 408 sorption of Cd than Cu. However, similar adsorption values for Cd could be observed in clays
 409 with larger pore sizes.

410 **2.6.4 Sorption isotherms**

411 For convenience purposes, the sorption and desorption data obtained for the Cu and Cd
 412 metals were described with both Langmuir and Freundlich sorption models. The Cu and Cd
 413 non-linear Langmuir, non-linear and linear Freundlich sorption model parameters are
 414 reported in Table 9 and Table 10. The Freundlich non-linear isotherms for both metals are
 415 depicted in Figure 11 and Figure 12. Overall, Langmuir and Freundlich models fit all sorption
 416 experiments data with R^2 ranging from 0.879 to 0.998.

417 Table 9 : Sorption isotherm constants estimated from non-linear Langmuir model

Metal	Clay	Langmuir isotherm			
		q_m	k_L	R^2	SSE
Cu	MMT	3.10	2.01	0.966	0.42
	Mitis	4.25	12.9	0.979	0.54
	Matane	4.64	10.3	0.994	0.16
	Jardin	6.74	7.63	0.991	0.25
Cd	MMT	2.05	0.52	0.993	0.03
	Mitis	1.83	0.53	0.965	0.11
	Matane	2.05	0.98	0.991	0.04
	Jardin	2.74	0.83	0.991	0.07

Note: q_m in ($mg \cdot g^{-1}$), k_L in ($L \cdot mg^{-1}$)

418

419 Table 10 : Sorption / desorption isotherm constants estimated from non-linear and linear
 420 Freundlich models

Metal	Clay	Freundlich isotherm				Linear Freundlich isotherm			
		k_f^a	n	R^2	SSE	k_f^a	n	R^2	SSE
Sorption									
Cu	MMT	1.66	3.11	0.988	0.15	1.67	2.38	0.928	0.21
	Mitis	3.41	2.68	0.935	1.66	3.64	1.91	0.722	0.97
	Matane	4.71	4.69	0.968	0.85	6.46	1.55	0.883	0.41
	Jardin	10.7	1.60	0.976	0.69	15.7	1.28	0.982	0.06
Cd	MMT	0.62	2.03	0.946	0.22	0.496	1.40	0.943	0.15
	Mitis	0.60	2.23	0.945	0.18	0.533	1.86	0.939	0.13
	Matane	0.85	2.55	0.963	0.18	0.775	1.94	0.969	0.07
	Jardin	1.07	2.28	0.986	0.10	1.01	1.86	0.983	0.04
Desorption									
Cu	MMT	1.67	2.96	0.973	0.19				
	Mitis	122	1.10	0.051	18.3				
	Matane	40.9	1.21	0.983	0.45				
	Jardin	35.8	1.33	0.922	2.22				
Cd	MMT	0.50	1.91	0.834	0.18				
	Mitis	0.64	2.76	0.951	0.05				
	Matane	0.70	2.24	0.998	0.00				
	Jardin	0.96	1.80	0.967	0.08				

^a k_f in $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n})$

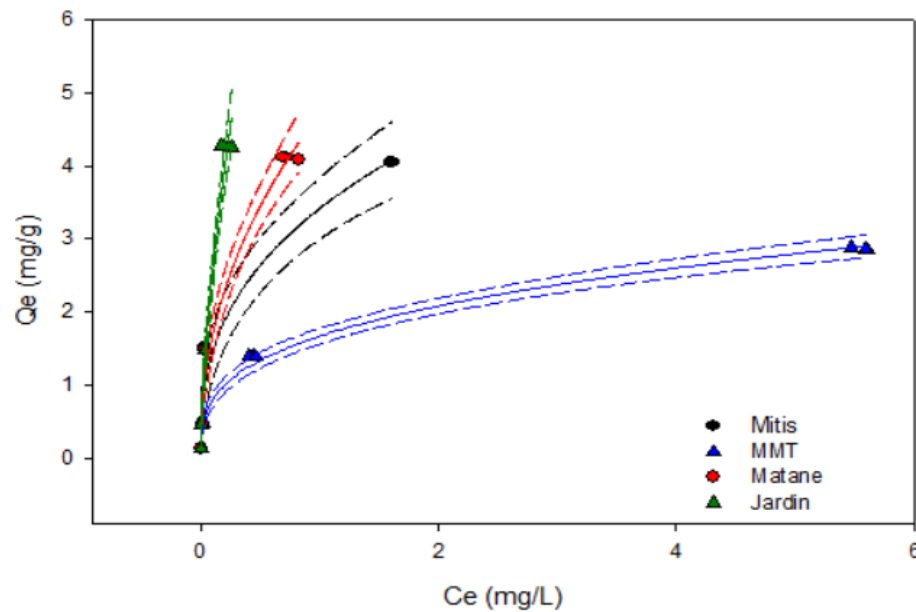
421

422 MMT remained a well-studied clay mineral in the literature with a high Langmuir
 423 adsorption capacity turning around $30\text{-}40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at high Cu concentration (S. Sen Gupta et
 424 Bhattacharyya, 2012). The MMT adsorption capacities obtained in our study at low Cu
 425 concentrations were 10 times less important with a q_{max} about $3.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. To use the
 426 Langmuir model, the adsorbent should follow a monolayer coverage and it should assume a
 427 certain homogeneity of sites (Worch, 2012b). In our study, the Langmuir model suggests no
 428 saturation of the adsorption sites under the experimental conditions and may be less
 429 appropriate in comparison to normally encountered conditions at high metal concentrations
 430 where all sorption sites would be saturated.

431 Freundlich constant (k_f) is a determination of the strength of the adsorption binding.
 432 Thus, having higher k_f values express in some ways higher adsorbent sorption capacities.

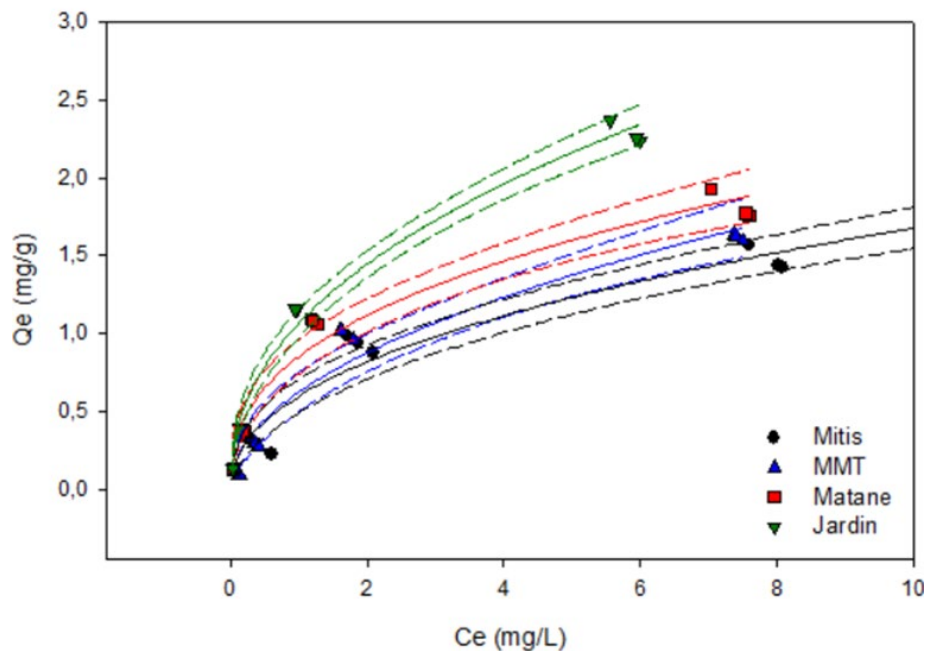
433 Freundlich k_f and n value for non-linear and linear models are reported in Table 10. The non-
 434 linear model fit was better ($0.93 < R^2 < 0.98$) than the linear one ($0.72 < R^2 < 0.98$). The k_f
 435 units are dependent on n units. ANCOVA results showed a significant difference between
 436 QC and MMT n values (ANCOVA, $p_{\text{value}} < 0.05$).

437 Freundlich non-linear isotherms for QC and MMT of Cu and Cd are drawn in Figure 11
 438 and Figure 12. QC results showed steeper isotherm curves and higher q_e values for the same
 439 initial concentration. The k_f values for QC determined in this study ranged from 3.41 to 10.7
 440 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ and 0.60 to 1.07 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ for Cu and Cd, respectively. Freundlich
 441 coefficient (k_f) of QC, MMT and other natural clays are presented in Table 11. Results
 442 obtained with QC are 1.3 to 10 times higher than those reported for the Cu and Cd adsorption
 443 on other clays such as kaolinite (Bhattacharyya et Gupta, 2011), Na-Bentonite (Belhadri *et*
 444 *al.*, 2019), Natural clay (Zacaroni *et al.*, 2015) and Bentonite (Olu-Owolabi *et al.*, 2010).



445
 446 Figure 11 : Cu sorption isotherms fitted to the Freundlich model at 20°C, salinity of 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,
 447 pH 5. Dotted lines represent the 95% confidence interval

448



449

450 Figure 12 : Cd sorption isotherms fitted to the Freundlich model at 20°C, salinity of $1 \cdot g \cdot L^{-1}$,
 451 pH 6. Dotted lines represent the 95% confidence interval

452 The Freundlich n constant provides information about the heterogeneity of adsorption
 453 sites. Freundlich n values are presented in Table 10 for QC and MMT. All clays showed an
 454 n value between 1 and 10, meaning a heterogenous surface and a concave isotherm curve. A
 455 heterogeneous surface involves the presence of different energy sites on the clay surface,
 456 which implies a difference in the adsorption capacities of these sites. Parameters such as
 457 metal concentrations, temperature, and salinity would affect differently the sorption on those
 458 heterogeneous sites. For a constant k_f value, a higher n value means a higher affinity site at
 459 a low concentration (more concave isotherm) (Worch, 2012b). The Cu adsorption isotherm
 460 with MMT, Matane and Mitis revealed a non-linear regression along with a concave isotherm
 461 shape (Figure 11). These concave shapes combined with n values are suggesting that these
 462 three clays have heterogeneous sites with different energy. At the opposite, the linearity
 463 isotherm shape (Figure 11) and the lower n value observed for Jardin clay would involve the
 464 adsorption of Cu on homogeneous adsorption sites whose adsorption capacities have not yet
 465 been saturated.

466 Table 11 : Adsorption capacities of clays from literature

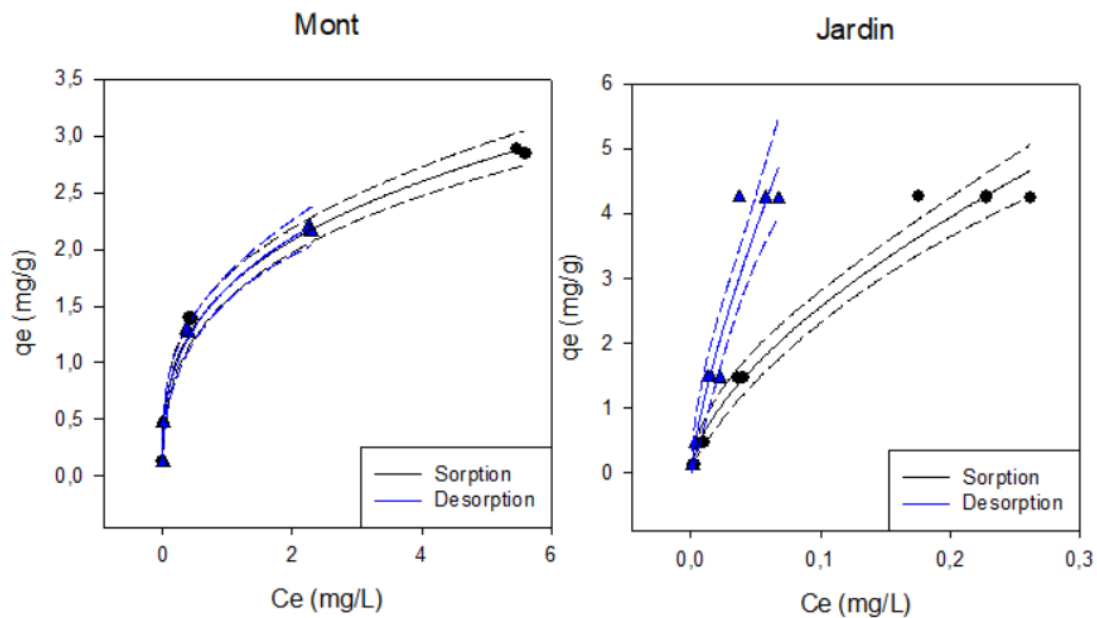
Metal	Clay adsorbent	Adsorption capacities		Experimental conditions	Reference
		Langmuir q_{\max} (mg/g)	Freundlich (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$		
Cu	Na-Bentonite	18.181	6.612	5-200mg/L 298K	(Belhadri <i>et al.</i> , 2019)
	Natural clay	11.56	1.4849	0-2000mg/L, in cachaça	(Zacaroni <i>et al.</i> , 2015)
	Kaolinite	9.2	1.1	10-250mg/L	(Bhattacharyya et Gupta, 2011)
	MMT	31.8	9.2	10-250mg/L	(Bhattacharyya et Gupta, 2011)
	Saudi Clay (MMT)	32.360	5.44	40-2000mg/L 298K	(Alandis <i>et al.</i> , 2019)
	Quick Clay MMT	4.25-6.74 3.100	3.41-10.74 1.66	0.5-15mg/L 293K 0.5-15mg/L 293K	This study This study
Cd	Na-MMT	0.014	0.07	1.11-11.2mg/L	(Yan <i>et al.</i> , 2008)
	Kaolinite	9.9	0.5	10-250mg/L 303K	(Bhattacharyya et Gupta, 2009)
	Bentonite	7.73	0.82	50-700mg/L 303K	(Olu-Owolabi <i>et al.</i> , 2010)
	Ball Clay	27.17	0.066 (no unit)	50mg/L	(Rao et Kashifuddin, 2016)
	Quick Clay	1.83-2.74	0.6-1.07	0.5-15mg/L 293K	This study
	MMT	2.05	0.62	0.5-15mg/L 293K	This study

467

468 **2.6.1 Desorption isotherm and hysteresis**

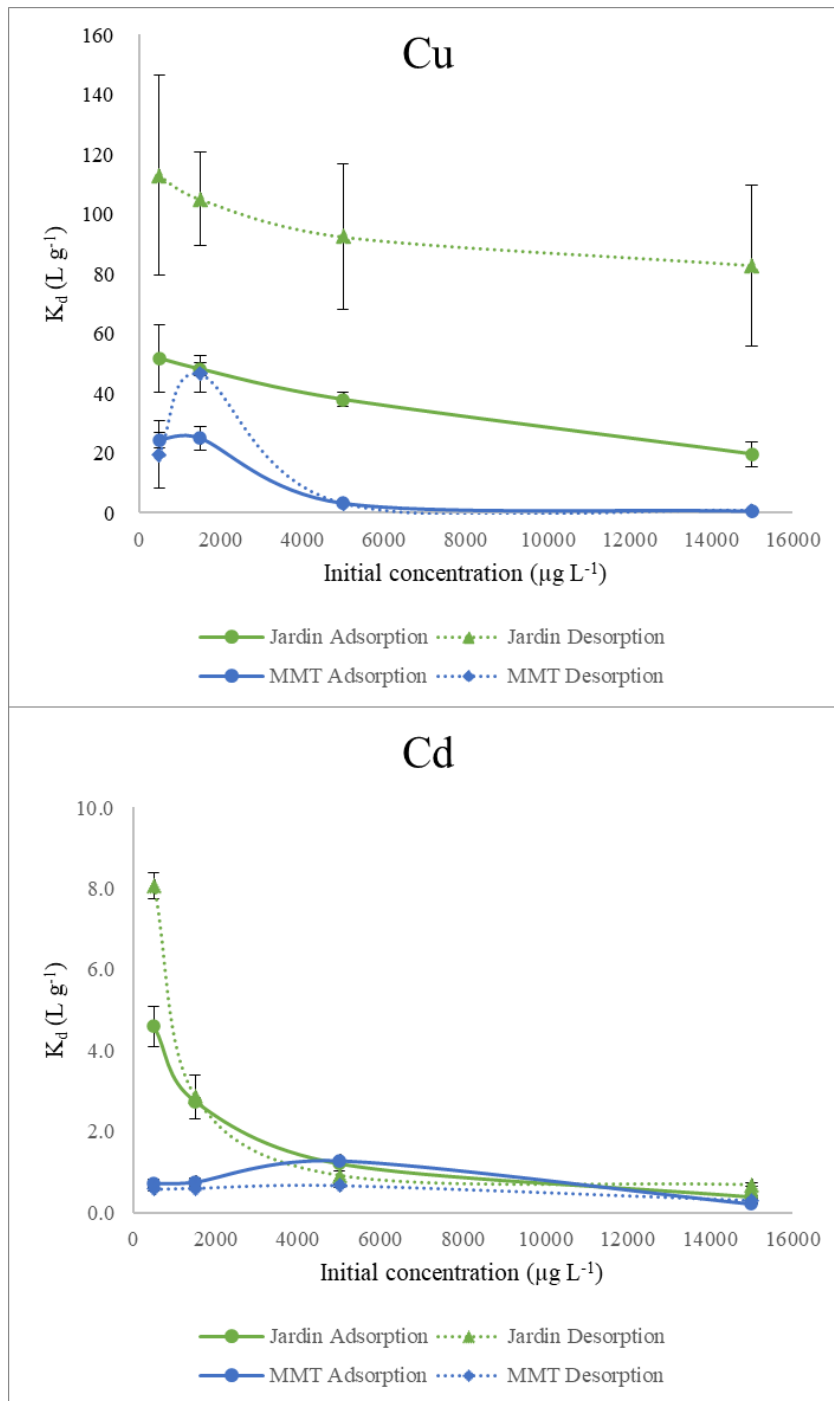
469 Freundlich Cu adsorption and desorption isotherms for QC (Figure 13) showed a higher
470 significant desorption curve than adsorption one, indicating a hysteresis (ANCOVA analysis
471 on Linear Freundlich n value, $p_{\text{value}} < 0.05$). The Cd adsorption and desorption isotherms for
472 QC showed no significant difference between both curves (ANCOVA, $p_{\text{value}} > 0.5$ except for
473 Mitis). However, MMT adsorption and desorption isotherms (Figure 13) showed no evidence
474 of hysteresis with both Cu and Cd (ANCOVA, $p_{\text{value}} < 0.05$). K_d^S and k_d^D (Figure 14) confirm
475 the hysteresis of QC with Cu at all concentrations (t -test, p -value < 0.05) and indicated a
476 hysteresis at low concentration for Cd isotherms. This result supports the hypothesis of

477 heterogenous sites discussed above and shows that high-affinity sites entrap Cd with an
478 irreversible adsorption process while the low-affinity sites adsorb Cd without sequestration.
479 The Cu hysteresis index (HI) is showing a rise in hysteresis as the Cu concentration in the
480 equilibrium solutions increases (Table 12). This observation could be associated with the
481 non-saturation of sites that can sequestrate Cu. HI negative values could be associated with
482 Freundlich fitting errors and changes in pH between sorption and desorption due to the clay
483 alkaline nature of clays.



484
485 Figure 13 : Cu sorption / desorption isotherms fitted to the Freundlich model at 20°C,
486 salinity of $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 5. Dotted lines represent the 95% confidence interval

487



488

489 Figure 14 : Cu and Cd sorption and desorption distribution coefficient on Jardin and MMT

490

491 Table 12 : Clay hysteresis index

Metal	Clay	Hysteresis index		
		$C_e = 0.02$	$C_e = 0.2$	$C_e = 2$
Cu	MMT	-0.06	-0.02	0.01
	Mitis	3.16	14.33	55.49
	Matane	1.01	3.74	10.17
	Jardin	0.78	1.57	2.69
Cd	MMT	-0.30	-0.25	-0.18
	Mitis	0.50	0.23	0.00
	Matane	-0.33	-0.24	-0.14
	Jardin	-0.43	-0.25	-0.02

492

493 **2.6.2 Environmental relevance**

494 Natural clays as sorbents for the inorganic or organic pollutants have received a lot of
495 attention. However, few studies focus on the ability of clays to trap contaminants by
496 investigating sorption and desorption processes. Clay can be used to enhance wastewater
497 treatment and soil remediation (Ismadji *et al.*, 2015b; Otunola et Ololade, 2020). The possible
498 use of QC to uptake and trap (sequestration) metals received a limited investigation until
499 now. The distribution coefficient (k_d) and the Freundlich coefficient (k_f) values indicate a
500 strong affinity and adsorption capacity of heavy metals for the QC. The k_d and k_f values
501 suggest the great potential of QC as a low-cost adsorbent for pollutant trapping applications.
502 Their high Freundlich coefficient, low cost and easy accessibility make them a material of
503 choice with high potential for wastewater treatment where cost, efficiency and reusability of
504 adsorbent are important.

505 Furthermore, the high k_d values make them particularly effective for purifying drinking
506 water. Based on previous results, the remaining water after an adsorption experiment on QC
507 had a Cu concentration (0.2 to 1.6 mg·L⁻¹) lower than the maximum acceptable concentration
508 (MAC) of 2 mg·L⁻¹ and below the aesthetic objective of 1 mg·L⁻¹ for some experiments
509 (Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water, 2018). QC clays could also

510 contribute to the improvement of soil bioremediation processes. QC are naturally found
511 around the St. Lawrence Estuary where shore erosion is releasing constant QC in the seawater.
512 The k_d and k_f parameters have demonstrated good QC sorption capacity towards Cu and Cd.
513 These results suggested that QC clays freely available on the shores of the St. Lawrence
514 ecosystems may have impacts on the bioavailability of metals in this coastal environment.
515 Nevertheless, further investigations on the effects of temperature and salinity would be useful
516 to provide a better understanding of the fate of these contaminants within the littoral
517 ecosystems in the context of climate changes which is expected to impact contaminant
518 entrapment by sediments.

519 **2.7 SUMMARY**

520 Cu and Cd adsorption capacities of Eastern Canada QC were investigated for the first
521 time. The sorption kinetics and isotherms were studied. Distribution coefficients, Langmuir
522 and Freundlich sorption constants are reported and discussed. The results showed a strong
523 affinity for both heavy metals Cu and Cd on quick clays with fast and high adsorption
524 capacities. Freundlich model is shown to be the best fitting model for describing
525 heterogeneous adsorption sites and ideal concave isotherm curve. Copper provided a stronger
526 affinity, higher adsorption capacity and hysteresis than Cd, suggesting a key role of the
527 smaller ionic radius in the sorption process. To increase our understanding of the clay
528 sorption process, additional experiments are planned under different temperatures, salinity
529 and contaminants conditions.

530 **2.8 DECLARATION OF COMPETING INTEREST**

531 The authors declare that they have no known competing financial interests or personal
532 relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

533 **2.9 ACKNOWLEDGEMENTS**

534 This work was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering
535 Research Council of Canada (Discovery Grants program) to Y.D.S and the Infrastructure
536 access program attached to the EcotoQ strategic research group funded by the Fonds de
537 recherche du Québec-Nature et technologies.

538

CHAPITRE 3
COMPORTEMENTS DE SORPTION DES MÉTAUX LOURDS ET D'UN HAP
DIMETHYLÉ SUR LES ARGILES SENSIBLES CANADIENNES SOUS
DIFFÉRENTES CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES

AVANT-PROPOS

Auteurs et affiliations

Alexandre Coulombe ^a; Émilien Pelletier ^b; André Lajeunesse ^c; Youssouf Djibril Soubaneh ^{a*}

^a Département de biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski, 300, Allée des Ursulines, Rimouski, QC, G5L 3A1, Canada.

^b Institut des sciences de la mer de Rimouski, Université du Québec à Rimouski, 310, Allée des Ursulines, Rimouski, QC, G5L 3A1, Canada

^c Département de chimie, biochimie et physique, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

Contribution à l'étude

Le professeur Youssouf Djibril Soubaneh a eu l'idée originale du projet et il a contribué avec la révision de l'article. Les professeurs André Lajeunesse et Émilien Pelletier ont partagé leurs conseils pendant le projet. Ils ont aussi pris part à la révision et la correction de l'article. J'ai contribué à l'essentiel de la recherche en réalisant les expérimentations, la compilation des données, la modélisation et les traitements statistiques des données, ainsi que la rédaction d'une première version du manuscrit. J'ai eu l'occasion de présenter les

résultats obtenus lors des congrès et colloques dont le 51^e de l'IUPAC, 42^e rencontre annuelle Nord-Américaine de la SETAC, Chapitre Saint-Laurent 2022 et au 88^e congrès de l'ACFAS.

3.1 RÉSUMÉ

Les activités anthropiques rejettent des polluants ayant des propriétés physico-chimiques variées dans les écosystèmes aquatiques. L'élimination des polluants dans les eaux usées et dans les eaux potables peut être réalisée par adsorption sur des argiles minérales naturelles. Les argiles sensibles (QC) sont des argiles glaciomarines particulières avec une structure qui leur confèrent une forte affinité d'échange cationique. Néanmoins, comprendre l'impact des conditions physico-chimiques sur les processus de sorption est important pour évaluer la capacité d'adsorption des argiles et le devenir des polluants dans l'écosystème aquatique. Dans ce travail, nous avons investigué les effets de la température et de la salinité sur les processus d'adsorption et de désorption de deux métaux lourds, le cuivre (Cu) et le cadmium (Cd) et du 9,10-diméthyle anthracène (DMA), un congénère HAP diméthylé, sur les QC de l'Est du Canada. L'adsorption du DMA sur les QC était caractérisée par trois phases : une sorption rapide suivit d'une phase logarithmique et d'une phase d'adsorption à l'équilibre.

Le modèle de Freundlich a montré de bonnes corrélations pour les expériences de sorption avec les trois contaminants ayant des constantes de sorption (k_f) variant de 4,17 à 31,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ pour le Cu, de 0,81 à 1,07 $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ pour le Cd et de 0,38 à 2,11 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ pour le DMA. Les résultats ont montré une augmentation de l'adsorption du DMA de 2,16 fois plus élevé lorsque la salinité augmentait. Le phénomène inverse a été observé avec l'adsorption du Cd fortement réduite avec une augmentation de la salinité. La capacité d'adsorption des QC avec les trois adsorbats fut de 1,32 à 2,57 fois plus élevée lorsque la température augmentait. Ces résultats suggèrent que le processus d'adsorption a été endothermique. Les expériences de désorption ont indiqué qu'une augmentation de la salinité diminuait l'hystérésis de sorption du Cu et DMA sur les QC. De plus, une

augmentation de la température diminuait l'hystérésis de sorption du Cu et augmentait l'hystérésis de sorption du DMA.

Mots clés : adsorption, argiles sensibles, métaux lourds, hydrocarbures aromatiques polycycliques, isothermes, hystérésis, température, salinité

3.2 SORPTION BEHAVIOR OF CU, CD AND 9,10-DIMETHYLANTHRACENE ONTO CANADIAN QUICK CLAYS UNDER DIFFERENT PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS

3.3 ABSTRACT

Anthropic activities are discharging pollutants of various physicochemical properties in aquatic ecosystems. Removal of pollutants from wastewater and drinking water can be achieved using sorption process on natural clay minerals. Quick clays (QC) are particular glaciomarine clays whose structure contributes to their strong cation exchange affinity. Nonetheless, the medium physico-chemical conditions of the environment can have a significant impact on the efficiency of pollutants adsorption by clays and on their fate in aquatic ecosystems. In this work, we investigated the effects of temperature and salinity on the adsorption and desorption process of two heavy metals, Cu and Cd, and 9,10-dimethylanthracene (DMA), a Dimethylated PAH congener, from Eastern Canada QC. DMA uptake onto QC was characterized by a rapid uptake followed by a logarithmic and an equilibrium phase.

The Freundlich model showed good fits for all three contaminants with a sorption capacity constant (k_f) ranging from 4.17 to 31.5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ for Cu, 0.81 to 1.07 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ for Cd and 0.38 to 2.11 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ for DMA. The results showed an increase of DMA adsorption by 1.83 folds when salinity increased. The opposite phenomenon is observed with Cd adsorption greatly decreasing with the increase of salinity. The adsorption capacity of QC for all contaminants were 1.32 to 2.57 times higher at high temperature. These results suggest an endothermic adsorption process. The desorption experiments indicate that high salinity decreases the sorption hysteresis of Cu and DMA on

QC. Furthermore, increasing the temperature decrease the sorption hysteresis of Cu and increase the sorption hysteresis of DMA.

Keywords: adsorption, quick clays, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbon, isotherm, hysteresis, temperature, salinity

3.4 INTRODUCTION

Water pollution has been a concerning environmental problem for decades. As industrialization keeps on growing, various pollutants with different physicochemical properties have been discovered and made available in the market place (Gupta et al., 2021). Most of these pollutants found in natural waters come from industrial, residential, and municipal wastewater discharges (Government of Canada, 2010). While some pollutants can be eliminated or degraded, pollutants such as heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons are persistent and are not affected by natural processes (Awaleh and Soubaneh, 2014). Industrial treatment options currently used to remove non-degradable pollutants include adsorption, reverse osmosis, electrochemical methods and chemical precipitation.

Adsorption comes out as one of the most suitable and interesting remediation techniques to remove pollutants from wastewater because of its low cost of operation, efficiency, and simplicity (Gupta et al., 2021; Ismadji et al., 2015; Wang et al., 2022). In recent years, the use of natural low-cost sorbent material for adsorption purpose has been the subject of many researchers (Cardona et al., 2020; Gupta et al., 2021; Han et al., 2019; Padilla-Ortega et al., 2013). Clays have received a lot of interest in their use as an adsorbent to remove heavy metals because of their cationic exchange capacity and their natural net negative charge (Gupta and Bhattacharyya, 2012; Hu et al., 2016; Olu-Owolabi et al., 2010; Rao and Kashifuddin, 2016; Uddin, 2017). Further studies have investigated the removal of organic compounds such as dye, polycyclic aromatic compounds (PAH), pesticides and flame retardants (Bentahar et al., 2018; İyim and Güçlü, 2009; Lamichhane et al., 2016; Li et al., 2003; Meng et al., 2020; Nkansah et al., 2012; Zhao et al., 2019).

Quick clays (QC) are uplifted glaciomarine natural clays from the past glaciation mostly located in eastern Canada near the St-Lawrence's ecosystem (Geertsema et al., 2018). Due to their marine origin, QC are rich in easily exchangeable seawater cations like sodium (Helle et al., 2017). The easily exchangeable cations in QC, such as Na, can be leached out and replaced by divalent ions like Cu and Cd, which have higher exchange power.

The sorption isotherms have been widely used to characterize the adsorbate-adsorbent interactions to understand the adsorption process (Bhattacharyya and Gupta, 2011; El Ass, 2018; Mahouachi et al., 2020). The sorption isotherms evaluate the adsorption of contaminants at different concentrations and highlight the capacity and the affinity of the adsorbent for these pollutants. On the other hand, the desorption isotherms provide information on the desorption phenomenon and the capacity of the adsorbent to sequester pollutants (Hamidpour et al., 2012; Shirvani et al., 2006). However, most studies modify the desorption conditions such as temperature, pH and ionic strength to optimize the desorption rate (Rao and Kashifuddin, 2016). Thus, the desorption behavior of natural adsorbent such as quick clays in aquatic medium is poorly described. The sorption-desorption processes are important to predict the fate and the potential toxicity of contaminants in aquatic ecosystems (Hamidpour et al., 2012).

The variation of physicochemical conditions such as temperature and salinity is important to predict adsorption behavior in aquatic medium in order to optimize wastewater treatments (Saha and Chowdhury, 2011; Soubaneh et al., 2014; Zhang et al., 2019). The salinity and temperature change are expected to influence the adsorption and sequestration processes of pollutants on sediments and clays. Ionic pollutants such as heavy metals compete with salt ions for adsorption sites decreasing their adsorption on mineral clays in the presence of high salt concentrations. Furthermore, salt cations reduce the negative charges of clays which decrease the clay affinity for cationic contaminants (El Ass, 2018; Olu-Owolabi et al., 2010). On the other hand, increasing salinity is expected to increase adsorption affinity of organic compounds on clays and sediments by reducing the solubility of contaminants. The reduction of negative charges of clays enhances interactions of polar

organic pollutants by decreasing hydrophilic interactions (Soubaneh et al., 2014; Zhang et al., 2019). Temperature can influence the adsorption of pollutants on clay minerals. Most researchers have found that increasing temperature enhances the adsorption affinity and sorption capacities of clays for contaminants (Gupta and Bhattacharyya, 2012; Kaya et al., 2013; Lamichhane et al., 2016; Zhao et al., 2019). This observation has been associated with phenomena such as an easier adsorbates diffusion inside adsorbent pores, enthalpic sorption reactions and site activation (Chowdhury et al., 2011; Saha and Chowdhury, 2011).

This work investigates the sorption behavior of two metals (Cu and Cd) and a dimethylated PAH (9,10 dimethylated anthracene abbreviated to DMA) onto glaciomarine clays under different physicochemical conditions. Emphasis was placed on investigating: (1) sorption kinetics of DMA, (2) characterization of the sorption and desorption isotherms of Cu, Cd and DMA using models; (3) the impacts of temperature and salinity on the sorption and desorption of these contaminants; (4) and the evaluation of sorption hysteresis under these physicochemical conditions.

3.5 MATERIALS AND METHODS

3.5.1 Clays and chemicals

The QC clays were collected along the coasts of the St-Lawrence Estuary. Sampling sites are located in areas of the Goldthwait Sea which emerged during the last deglaciation period. The top layer of soil (10 cm) was removed before sampling. Natural clays were freeze-dried (FreeZone 2.5 Liter Benchtop Freeze Dry System, Labconco, USA) and homogenized. The resulting powder was used for sorption experiments. Analysis of the heavy metals and PAH in clays prior to sorption experiments indicated concentrations below detection limits (Cu < 1.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight; Cd < 6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight; DMA < 7.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight). Clays samples were characterized by diffractometry XRD and dispersive X-ray fluorescence and the clay fraction are representing 50 % of QC composition with illite and

chlorite being the two most abundant clays. The N₂-BET mean surface area of QC samples was 22.9 m²·g⁻¹ and the dissolved organic carbon (DOC) was 0.07 mg·g⁻¹.

Chemicals used in this work were reagent grades or better. HCl (Aristar Plus grade) and HNO₃ acids (ACS grade) for trace metals analysis were purchased from VWR International LLC (Canada). Sodium nitrate, cadmium nitrate tetrahydrate and copper (II) nitrate trihydrate were obtained from Sigma Aldrich Co (made in Japan, India and Spain, respectively) with purity ranging from 98.0 to 103 %. Sea salts were purchased from Sigma-Aldrich (USA) with purity for trace metal under 0.5 mg·L⁻¹. Standards and matrix modifier used for the calibration curves were of atomic absorption spectrometry (AAS) grade and they were manufactured by Agilent Technologies (USA). Glassware used for metal experiments was conditioned overnight with a HNO₃ solution (10% v/v), and then washed with nano water (Thermolyne Nanopure Diamond Analytical ultra-pure water system, Germany) prior their use. The heavy metals Cu and Cd were selected for their environmental concern.

Naphthalene-d₈, fluorene and 9,10-dimethyl anthracene standard solution were obtained from AccuStandard (USA), and 9,10-dimethyl anthracene was purchased from Sigma Aldrich Co (Germany) with a purity of 99 %. Methylene chloride was obtained from Fisher Chemical (USA) with Ultra trace analysis certification. Glassware used for PAH experiments was conditioned overnight with a Liquinox (1% v/v) and washed with tap water and distilled water prior to their use. Glassware used in extraction steps were conditioned with methylene chloride prior their use.

3.5.2 Kinetics

The sorption kinetics were carried out to determine the required time to reach equilibrium conditions and the sorption kinetic behavior of DMA on the QC. The DMA was selected as a model alkylated PAH because alkylated PAH are poorly studied even though they represent the majority of PAH in petroleum. Additionally, the majority of PAH contamination in aquatic systems comes from petroleum products and activities (Hoang et al., 2021; Rhodes et al., 2005). Pyrex reactors (50 mL) containing 0.1 g of clays were filled

with 30 mL of NaNO₃ 0.001 M in aqueous solution adjusted to pH 5. This pH was selected to ensure that clays structure would not be influenced between DMA and metals experiments. The initial concentration in solution (C_i) was 5 000 ng·L⁻¹. The reactors were shaken on an orbital shaker at 120 rpm at room temperature (20 °C) for 12 periods of time between 10 minutes and 48 hours. At the end of each agitation period, two reactors were removed, centrifuged for 10 minutes and extracted 3 times with 2 mL of methylene chloride. Water traces were removed with Na₂SO₄ and samples were evaporated under nitrogen. Naphthalene d-8 and fluorene were used respectively as a surrogate and an internal standard to correct losses due to extraction and evaporation. All aqueous concentrations of DMA in the supernatant were determined by GC-MS (8890 GC System coupled with a 5977B GC/MSD from Agilent Technologies, China). Cu and Cd kinetics were reported in previous work and an agitation time of 3 h were used for carrying out the sorption/desorption experiments.

3.5.3 Sorption and desorption experiments

The sorption experiments of Cu and Cd on the clays were conducted in triplicate in propylene copolymer (PPCO) reactors (50 mL) filled with 30 mL of synthetic seawater (salt content of 1 or 25 g·L⁻¹) and NaNO₃ 0.001 M aqueous solution adjusted at pH 5 for Cu and 6 for Cd. The chosen pH was selected to ensure the stability of the bivalent ions in the solution (Cuppett et al., 2006; Powell et al., 2011). Reactors were pre-agitated to homogenize the suspension. Aliquot of 80 µL of Cu or Cd of the working solutions were used to obtain initial concentrations of 500, 1 500, 5 000 and 15 000 µg·L⁻¹ in the reactors. The reactors were shaken at 120 rpm for a time of 3 h at pre-set temperature (20 ± 1 °C or 4 ± 1 °C), then centrifuged and the supernatant was recovered. The sorption isotherms (IST) obtained under different temperatures and salt content conditions at 20 °C and 1 g·L⁻¹, 20 °C and 25 g·L⁻¹, 4 °C and 1 g·L⁻¹, and 4 °C and 25 g·L⁻¹ were named IST_{20:1}, IST_{20:25}, IST_{4:1} and IST_{4:25}, respectively.

The clay-free supernatant was acidified and analyzed by the Microwave Plasma Emission Spectrometer (MP-AES, 4200 Agilent, Australia) for samples with 1 g·L⁻¹ of sea

salt and by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer (GF-AAS, 200 Series AA with GTA 120 Graphite Tube Atomizer, Agilent Technologies, Malaysia) for samples with $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of sea salt. The desorption experiments were conducted using the single-cycle decant and refill technique with the spent clay from the sorption experiment and a new volume (30 mL) of synthetic seawater (Huang et al., 1998). The experimental conditions (temperature, salinity, agitation time, centrifugation, acidification, instruments analysis) were the same as the sorption experiments.

The sorption experiments of DMA were conducted in glass reactors (50 mL) and initial concentrations of 0.5, 2, 5, 10 and $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The reactors were shaken at 120 rpm for a time of 24 h at pre-set temperature ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ or $4 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) to reach maximum adsorption, the reactors were then centrifuged and the supernatant was recovered. An aliquot of naphthalene d-8 was spiked to the clay-free supernatant before extracting three times with 2 mL of methylene chloride. Water traces were removed with Na_2SO_4 and samples were evaporated under nitrogen. An aliquot of fluorene was spiked before GC-MS analysis. The desorption experiments were conducted as described in the metal experiments section.

The exact concentration of working solutions were determined with sorption experiments with working solutions of Cu, Cd and DMA without clays. Losses of these contaminants onto reactor walls and caps were evaluated and the amounts adsorbed were found to be less than 2 %. The pollutant concentrations in clays ($q_e, \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) were calculated with the following equation (Eq. 20).

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (20)$$

The parameter C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) represents the initial concentration, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) the equilibrium concentration of metal in aqueous solution, V (L) the volume of the solution, and m (g) the mass of QC.

3.5.4 Sorption models and data treatments

To evaluate the distribution of pollutants at a given time or initial concentrations, sorption data were processed using the distribution coefficients (Huang et al., 1996; Soubaneh et al., 2014). This model is described by the following equation.

$$k_d(t) = \frac{q_t}{C_t} \quad (21)$$

In Eq.21, k_d is the distribution coefficient ($L \cdot g^{-1}$). For sorption kinetic experiment, k_d was calculated at various time periods. When the adsorption isotherm is linear, the equation can be rearranged to make a linear regression where k_d is a constant.

Langmuir and Freundlich models were used to describe the adsorption of chemicals. The Langmuir model assumes the homogeneity of site energy with a monolayer adsorption. This implies that maximum adsorption can be achieved at the surface of the material (Piccin et al., 2017). Adsorption saturation should be visible when using the Langmuir model to minimize the error in estimating the parameters (Piccin et al., 2017). The following equation (Eq.22) shows the non-linear form.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (22)$$

The parameter q_m is defined as the maximum adsorption capacity or the concentration of metal on the clay when all sites are occupied ($mg \cdot g^{-1}$) and k_L the Langmuir constant ($L \cdot mg^{-1}$).

The Freundlich model assumes that the adsorption occurs on multiple layers, adjacent adsorbates interact with each other, and adsorption sites are heterogenous. This mean that adsorbed ions are increasing indefinitely when the initial concentration is getting higher (Piccin et al., 2017). The next equation (Eq. 23) describes the non-linear form.

$$q_e = k_f C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (23)$$

The parameter k_f is the Freundlich constant ($\text{mg}\cdot\text{g} (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$) and n is the heterogeneity of the sites.

Hysteresis describes a phenomenon where the desorption and sorption mechanism are different. Hysteresis can be interpreted using isotherm curves and sorption / desorption k_d values. The hysteresis index (HI) is calculated by the following equation.

$$\text{HI} = \frac{q_e^D - q_e^S}{q_e^S} | C_e^D \quad (24)$$

In Eq. 24, HI is the hysteresis index, $q_e^{S,D}$ is the concentration of metals on clay for sorption (S) and desorption (D) ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). The parameters C_e^D refers to the condition of constant aqueous phase equilibrium concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). C_e^D and q_e^D are determined from the data obtained after the desorption experiment. The term q_e^S is calculated using the Freundlich non-linear model.

Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy change (ΔG^0 , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), enthalpy change (ΔH^0 , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and entropy change (ΔS^0 , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bring up information on the enthalpy and entropy variations and the energy implied in the adsorption process (Saha and Chowdhury, 2011). These parameters were calculated using Eq. 25 and Eq. 26.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_c) | q_e \quad (25)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (26)$$

In these equations, K_c represents the thermodynamic constant at equilibrium. ΔH^0 and ΔS^0 were obtained by plotting ΔG^0 vs temperature. In case of a linear adsorption, K_c is obtained with the distribution coefficient (k_d) in Eq. 27 (Chen et al., 2021). When adsorption is non-linear and shows heterogeneity of sites adsorption, thermodynamic parameters cannot represent the whole adsorption isotherm range. Thus, parameters are calculated at selected adsorbate loading (q_e) using Eq.28.

$$K_c = k_d \cdot \frac{C^0}{q^0} \quad (27)$$

$$K_c = k_d \cdot \frac{C^0}{q^0} | q_e \quad (28)$$

In Eq.28, k_d ($L \cdot kg^{-1}$) is calculated with Freundlich or the Langmuir models at selected q_e , C^0 is the standard states of solution in liquid and q^0 is standard states of solution in solid. The values of C^0 and q^0 are $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ and $1 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$, respectively.

Isosteric heat of adsorption (ΔH_x , $kJ \cdot mol^{-1}$) defined the heat of adsorption at fixed adsorbates loading. Isosteric heat of adsorption insight on the adsorption energy at respective loading and can give information about energy of different adsorption sites. The isosteric heat of adsorption is obtained with the following equation by plotting $\ln(C_e)$ vs T^{-1} .

$$\ln(C_e) = - \left(\frac{\Delta H_x}{R} \right) \cdot T^{-1} + K \quad (29)$$

3.5.5 Statistic treatment

The sorption kinetics models and statistical analyses were performed using RStudio V1.4.1103. To determine the best fit between isotherm models, R^2 and the sum of squares errors (SSE) of the residual were compared. The Student's t -test was used with sorption kinetics and isotherm experiment distribution coefficients (k_d). The statistical significance was set at $\alpha = 0.05$ for all tests.

3.6 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.6.1 Metals

3.6.1.1 Freundlich model

The sorption and desorption data of Cu and Cd were described with the Freundlich sorption model. The Langmuir model was not used in this study since the adsorbent didn't reach saturation of adsorption sites. Thus, the Langmuir model is less appropriate and can cause variation in the determination of q_m and k_L parameters by overestimating the values

(Worch, 2012). The Freundlich sorption model parameters are reported in Table 13 and reveal high correlation coefficients for metal isotherms ($0.87 < R^2 < 0.99$). However, the sorption model is not suitable for describing the adsorption of Cd at salt content of $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ because salinity is strongly reducing the adsorption of this metal, dropping the k_d values from 4 594 to $69 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. The k_f values for Cu and Cd obtained with the Freundlich model ranged from 4.17 to $31.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ and 0.18 to $1.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$, respectively. The k_f indicates the strength of the adsorption binding. Thus, higher values express greater adsorbent sorption capacities. The values of k_f for IST_{20:1}, IST_{4:1} and IST_{20:25} with Cu were 10.7, 4.17 and $31.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$, respectively. The higher k_f value at IST_{20:25} suggests that temperatures and salinity increase the Cu adsorption on QC. The k_f values of IST_{20:1} and IST_{4:1} with Cd were 1.07 and $0.81 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$, respectively and suggested that Cd adsorption on the QC was increasing with the temperature.

Table 13 : Freundlich isotherm parameters and hysteresis index at different experimental conditions

Parameters		$20 \text{ }^\circ\text{C } 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$4 \text{ }^\circ\text{C } 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$20 \text{ }^\circ\text{C } 25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
Cu	Sorption			
	k_f	10.7	4.17	31.5
	n	1.61	2.65	0.98
	R^2	0.98	0.97	0.87
	Desorption			
	HI $C_e = 0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.57	3.28	-0.08
Cd	Sorption			
	k_f	1.07	0.81	-
	n	2.28	2.29	-
	R^2	0.98	0.99	-
	Desorption			
	HI $C_e = 0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	-0.25	-0.12	-
DMA	Sorption	$20 \text{ }^\circ\text{C } 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$4 \text{ }^\circ\text{C } 25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$20 \text{ }^\circ\text{C } 25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
	k_f	2.11	0.38	0.59
	n	0.99	1.42	1.39
	R^2	0.99	1.00	1.00
	Desorption			
	HI $C_e = 0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.43	0.27	0.22

Note: k_f in $(\text{mg}/\text{g} (\text{L}/\text{mg})^{1/n})$

The Freundlich n constant provides information about the heterogeneity of adsorption sites. All metal isotherms, excepted Cu IST_{20:25}, showed a n value between 1 and 10, meaning a heterogenous surface and a concave isotherm curve. Higher n values indicated a more heterogenous surface adsorption. The Cu IST_{20:25} n value of 0.98 indicates that Cu adsorption is linear at a higher salinity with no competition for those sites. Furthermore, the k_f value for IST_{20:25} could be overestimated because of the n value below 1. On the other hand, the salt competes with the Cd for adsorption site, resulting in a reduction of Cd adsorption.

3.6.1.2 Desorption isotherm and hysteresis

The hysteresis indexes (HI) of metal adsorption and desorption ranged from -0.12 to 3.28 and were calculated using the Freundlich model (Table 13). The HI values obtained with Cu were 1.57, 3.28 and -0.08 for IST_{20:1}, IST_{4:1} and IST_{20:25}, respectively. These results show a strong decrease of HI as the salinity and the temperature increase. HI values obtained with Cd ranged from -0.12 to -0.25 and show no sequestration and hysteresis. HI negative values could be associated with a change in pH between sorption and desorption due to the alkaline nature of the clay.

3.6.1.3 Effect of salinity

Adsorption of Cd greatly decreased as the salinity is increasing with k_d^S values drop from 5.01 to 0.69 L·g⁻¹ at salt content of 1 g·L⁻¹, and to 0.00 to 0.06 L·g⁻¹ at salt content of 25 g·L⁻¹. This observation could be explained by the cations reducing the number of negative charges on the surface of QC which reduces the affinity of Cd for adsorption sites (El Ass, 2018; Olu-Owolabi et al., 2010; Zhang et al., 2019).

On the other hand, Figure 15 shows Cu adsorption lowered by increasing salinity at aqueous concentrations below 5 000 µg·L⁻¹ with k_d^S ranging from 37 958 to 51 730 mL·g⁻¹ at salinity of 1 g·L⁻¹ and from 25 804 to 51 988 mL·g⁻¹ at salinity of 25 g·L⁻¹. Cu k_d^S values show a higher affinity with QC than the Cd and are less impacted by the presence of salt. These results indicate that Cd adsorption is mostly a cation exchange and/or an outer-sphere

complex process and Cu adsorption is controlled by cation exchange and formation of inner-sphere complex on QC hydroxyl group on the particle edges.

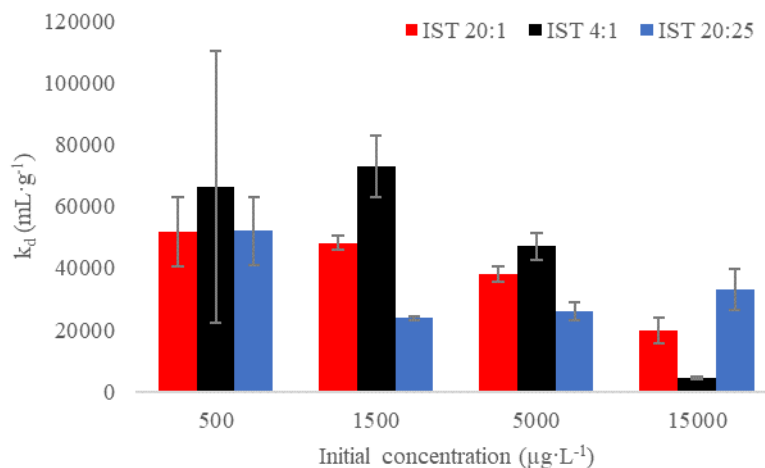


Figure 15 : Cu sorption distribution coefficients (k_d^S) for IST_{20:1}, IST_{4:1} and IST_{20:25}

Inner-sphere complex has stronger interactions as the metal interacts directly with the functional groups on the clay surface. In an outer-sphere complex, the adsorbed ions are coordinated by water molecules and interact with the clay surface via weak electrostatic interactions (Shirvani et al., 2006; Zhang et al., 2019). Copper smaller size, higher electronegativity and partially filled d-orbital makes it easier to interact with functional groups. Furthermore, cation exchange reaction is the interaction of the cation and the negative charge of the clay. Thus, increasing the salinity neutralizes the clay negative charge and reduce the cation exchange adsorption (Rao et al., 2021).

The significative difference in Cu k_d^S between salinity of 1 and 25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ at the initial concentration of 15 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (t -test, $p_{\text{value}} < 0.05$) indicates that a high concentration of salt could force ions to adsorb on the clay's lower affinity pore. In other words, the Cu equilibrium on the QC is affected by the high concentration of salt. Thus, because of its higher affinity, Cu would adsorb on the clay before salt ions. In such a case, the adsorption of Cu would be linear until site saturation is reached. This phenomenon could explain the

linearity ($n = 0.98$) of the Freundlich model at $IST_{20:25}$ for Cu. The majority of studies found that increasing the salinity decreased the adsorption of Cu on clays (El Ass, 2018; Eren and Afsin, 2008; Olu-Owolabi et al., 2010). However, most of these studies use higher Cu concentrations and lower salinity where the salt concentration is lower than the Cu concentration (El Ass, 2018; Olu-Owolabi et al., 2010).

For Cu desorption experiments, HI value drop from 1.57 to -0.08 as the salinity increased from 1 to 25 $g \cdot L^{-1}$, respectively. This result indicates that QC lose their Cu sequestration capacity as the salinity increase. The salt cations can interact with the clays surface, neutralizing the negative charge thus decreasing the adsorption strength between the Cu and the clay, and promoting the formation of an outer sphere complex. Additionally, the salt could occupy entrapment sites obstructing Cu molecules to interact with these specific and limited sites.

3.6.1.4 Effect of temperature

Influence of temperature on the sorption process is depicted in Table 13 for Cu and Cd. The Freundlich constants (k_f) of Cu and Cd respectively increase from 4.17 to 10.7 $mg \cdot g^{-1}(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$ and 0.81 to 1.07 $mg \cdot g^{-1}(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$ as the temperature increased. Overall, increasing the temperature enhanced the adsorption capacities of QC. This observation can be attributed firstly to interaction of adsorbates onto clay surface which may require molecules and ions to be displaced. Thus, the energy liberated by the bonding of the adsorbate to the clay is lower than the energy required to displace the molecules (Olu-Owolabi et al., 2010; Saha and Chowdhury, 2011). Furthermore, adsorption on available sites can be seen as a reaction that required a minimal activation energy to react. Increasing the temperature allow these sites to interact with the contaminants (El Ass, 2018; Saha and Chowdhury, 2011). Secondly, increasing the temperature influence the mobility of adsorbate by decreasing the viscosity thus allowing a better migration of water and adsorbate in the clay pores where they can interact with unoccupied sites (Chowdhury et al., 2011).

The Cu desorption experiments presented in Figure 16 show that increasing the temperature did not impact the Cu k_d^D values (ANOVA, $p_{\text{value}} < 0.05$). This observation combined with the enhanced adsorption capacities at high temperature suggests that adsorption sites on QC only available at high temperature doesn't allow Cu sequestration.

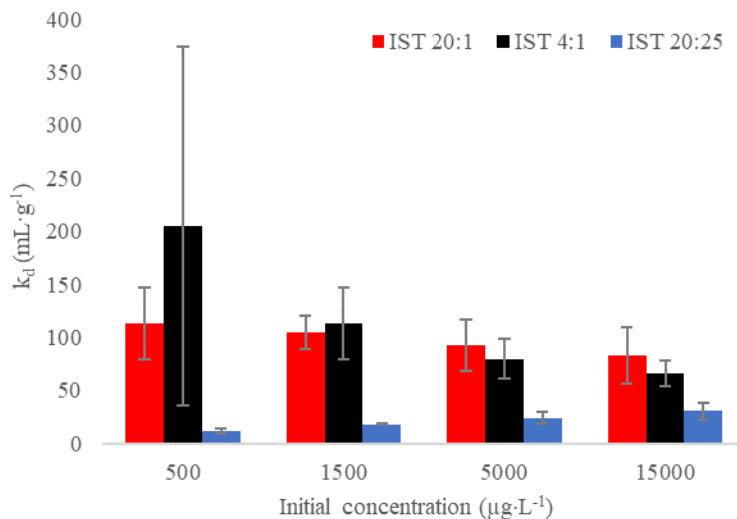


Figure 16 : Cu desorption distribution coefficients (k_d^D) for IST_{20:1}, IST_{4:1} and IST_{20:25}

3.6.2 DMA

3.6.2.1 Sorption kinetics

The sorption kinetics of DMA onto QC are represented in Figure 17. As shown in the figure, time-dependent k_d reach equilibrium in a period of time of 1 440 min with no significant differences between 1 440 and 2 880 min (t -test, $p_{\text{value}} > 0.05$). Thus, sorption / desorption experiments don't need to be shaken longer than 1 440 for the isotherm experiments to obtain a dynamic equilibrium. In general, the adsorption of non-methylated PAH on clay or soil minerals with low organic matter reached equilibrium under 4 hours (Kaya et al., 2013; Meng et al., 2020; Müller et al., 2007). The higher hydrophobicity of methylated PAH could reduce the adsorption rate by lowering the affinities for QC adsorption

sites. Furthermore, adsorption onto QC is revealing three phases: a rapid initial phase, a logarithmic phase and an equilibrium phase. A rapid initial stage followed by a slower logarithmic increment underlines a fast sorption on easily accessible adsorption site and a slower process. The slower adsorption process could be associated with intraparticle diffusion (Huang et al., 1996).

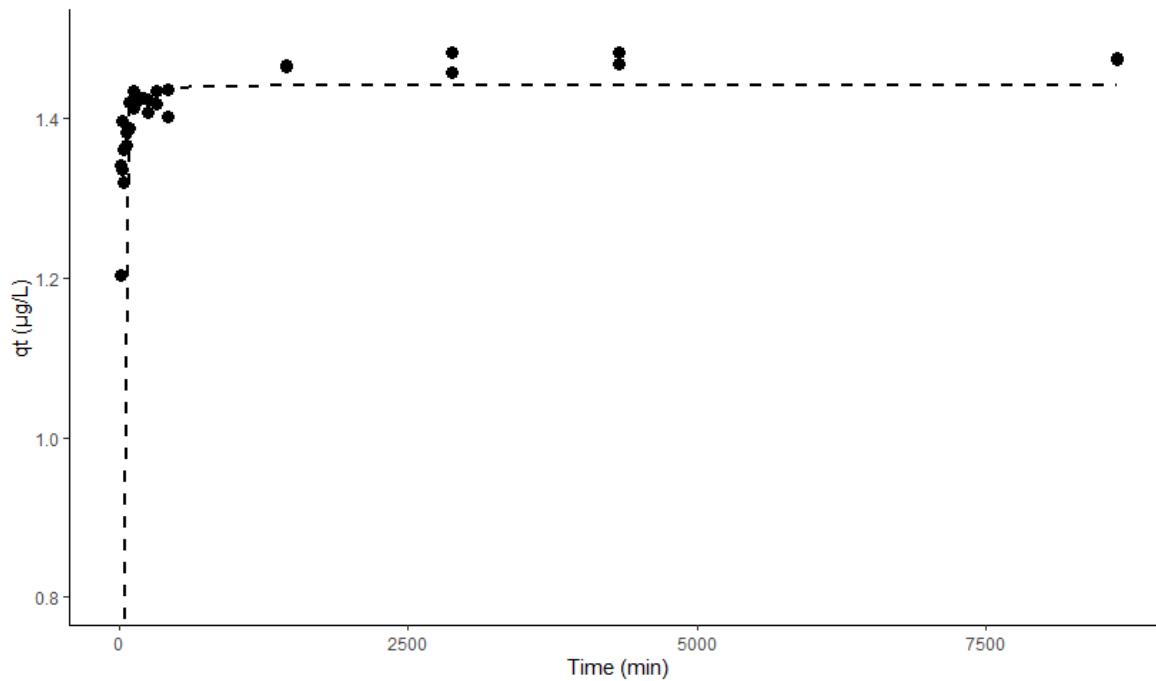


Figure 17 : Sorption kinetics of DMA on QC at 20 °C and salt content of 1 g·L⁻¹

3.6.2.2 Freundlich models, desorption isotherm and hysteresis

The Freundlich sorption model parameters are reported in Table 13 and reveal that it fitted well DMA isotherms ($0.99 < R^2 < 1.00$). The k_f values for DMA ranged from 0.38 to 2.11 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ and suggest that increasing temperature and decreasing salinity enhanced the adsorption on QC. However, experimental data and the k_d shows that increasing the salinity increase the adsorption of DMA on QC. Additionally, the n values indicate that

adsorption sites at higher salinity were heterogenous and homogenous at lower salinity. Thus, the k_f value for $IST_{20:1}$ could be overestimated by the n value below 1.

The HI values for DMA (Table 13) ranged from 0.22 to 0.43 and indicate a hysteresis for all isotherms at different physicochemical conditions. These results suggest a sequestration and an irreversible sorption of DMA onto QC.

3.6.2.3 Effect of salinity

The increase of salinity had a strong impact on the DMA sorption and desorption process on QC. The k_d^S values depicted in Figure 18 increased significantly from 1.97 to 3.62 $mL\ g^{-1}$ as the salinity increase from 1 to 25 $g\cdot L^{-1}$ (ANCOVA, $p_{value} < 0.05$). Similar results have been obtained for the adsorption of non-methylated PAH on clay minerals (Zhang et al., 2019; Zhao et al., 2019). This observation could be associated with two phenomena. First, the increasing ionic strength with salinity results in a reduction of the organic contaminants solubility in the aquatic phase. This phenomenon is named the “salting-out” effect. Thus, the adsorption of DMA molecules onto QC surface is favorable (Zhang et al., 2019). Secondly, available salt cations reduce the negative charge of QC surface and increase affinity of DMA for QC (Olu-Owolabi et al., 2010).

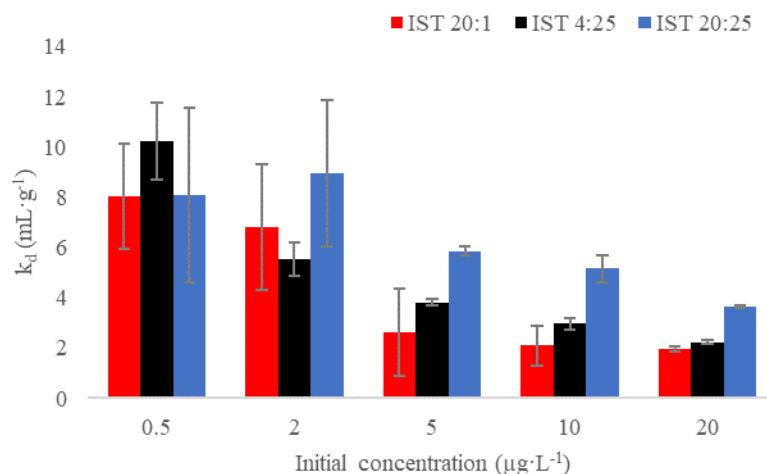


Figure 18 : DMA adsorption distribution coefficients (k_d^S) for IST_{20:1}, IST_{4:25} and IST_{20:25}

The hysteresis index (Table 13) decreased from 0.43 to 0.22 with salinity increasing. This indicates that high salinity reduces the hysteresis between the sorption and desorption. Furthermore, the desorption distribution coefficients (k_d^D) of DMA on QC are drawn in Figure 19. The results obtained when initial concentrations are higher than 2 µg·L⁻¹ show that increasing the salinity also increased the sequestration of DMA on the QC. These results indicate that a fraction of adsorption sites that are activated as the salinity increase can sequester but not all of them otherwise the HI values would have increased or remained the same. This could be attributed to a decrease in the interaction strength as the salinity increase or as the loading of DMA on the QC increase.

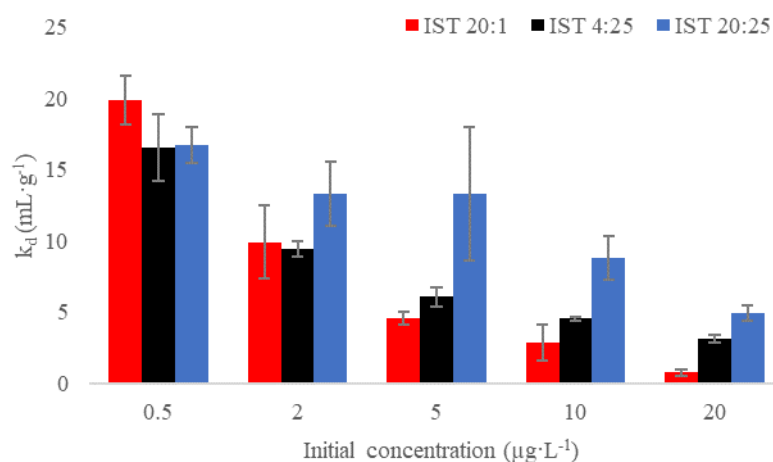


Figure 19 : DMA desorption distribution coefficients (k_d^D) for IST_{20:1}, IST_{4:25} and IST_{20:25}

3.6.2.4 Effect of temperature

Influence of temperature on DMA sorption is depicted in Table 13. The Freundlich coefficient (k_f) of DMA adsorption on QC increased from 0.38 to 0.59 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ as the temperature increase from 4 to 20 °C, respectively. Studies have shown that adsorption of PAH on sediment decreased with the temperature because of the better solubility (Meng et al., 2020; Soubaneh et al., 2014). However, results similar to our studies were obtained with clay minerals with low organic carbon (Kaya et al., 2013; Lamichhane et al., 2016; Sabah and Ouki, 2017). This indicates that the impact of the temperature in the adsorption process is mostly controlled by the reaction (molecules and ions displacement, sites activation energy) rather than the DMA availability (solubility).

3.6.2.5 Thermodynamic and Isothermic heat of adsorption

Thermodynamic parameters presented in Table 14 were obtained for metal sorption isotherms at three temperatures (4, 10 and 20 °C) and for DMA sorption isotherms at two temperatures (4 and 10 °C). For all experiments ΔG^0 values ranged between -37.4 and -16.5

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ illustrating a spontaneous adsorption process. Additionally, the positive ΔH^0 values indicate an endothermic adsorption process at high adsorbates loading. The positive ΔS^0 values indicate an increased randomness at the adsorption site, which could be explained by displaced water or salt molecules.

Table 14 : Thermodynamic parameters calculated at 4, 10 and 20 °C, salinity of $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ for metals isotherms and at 4 and 10 °C, salinity of $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ for DMA isotherms

Parameter	Temperature		
	4 °C	10 °C	20 °C
Cu	$q_e = 3$		
ΔG^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-28.6	-31.2	-33.9
ΔH^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60.4		
ΔS^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	322		
R^2	0.98		
Cd	$q_e = 1.5$		
ΔG^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-25.1	-26.2	-28.1
ΔH^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	27.4		
ΔS^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	189		
R^2	1.00		
DMA	$q_e = 0.002$		
ΔG^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-17.4	-	-19.5
ΔH^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	19.5		
ΔS^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	133		
R^2	NA*		

*Only two data for correlation

Isosteric heat of adsorption (ΔH_X) is presented in Table 15 at two different constant surface coverage (q_e) for each contaminant. The q_e were selected to represent lower and higher concentrations of isotherm data. The ΔH_X values were between -31.2 and 48.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ meaning that physical adsorption was the most involving process. DMA and Cd show relatively stable ΔH_X for both q_e , illustrating a homogenous energy of adsorption site at low and high concentrations. On the other hand, Cu shows an exothermic adsorption

process at low concentrations and an endothermic process at high concentrations loading. This confirms the heterogeneity of adsorption site for the adsorption of Cu.

Table 15 : Isosteric heat of adsorption calculated at 4, 10 and 20 °C, salinity of 1 g·L⁻¹ for metals isotherms and at 4 and 10 °C, salinity of 25 g·L⁻¹ for DMA isotherms

Parameter	q _e low loading	q _e high loading
Cu		
q _e (mg·g ⁻¹)	0.50	4.00
ΔH _x (kJ·mol ⁻¹)	-31.2	60.8
R ²	0.82	0.96
Cd		
q _e (mg·g ⁻¹)	0.2	1.5
ΔH _x (kJ·mol ⁻¹)	27.4	27.3
R ²	0.89	1.00
DMA		
q _e (mg·g ⁻¹)	0.001	0.01
ΔH _x (kJ·mol ⁻¹)	17.3	19.5
R ²	1.00	NA

*Only two data for correlation

3.6.2.6 Environmental relevance

Natural clays as sorbents for pollutants have received a lot of attention in the wastewater applications. However, few studies have focused their interest on the behavior of QC to trap pollutants under different physicochemical conditions with environmental relevance. Understanding the sorption behavior of adsorbates at different temperatures and salinities is important to evaluate their environmental distribution and fate. Results obtained in this study are discussed with relevance to the wastewater treatment and with relevance to the fate and distribution of contaminants in the aquatic ecosystems.

Wastewater treatment can be enhanced with clay minerals such as QC to sequester contaminants. Our study shows that increasing the temperature of the wastewater increases

the adsorption capacities of QC. Furthermore, high k_d values for all studied contaminants make QC particularly effective for purifying drinking water where the maximum acceptable concentration (MAC) is 0.004, 2 000 and 7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for benzo[a]pyrene, Cu and Cd, respectively (Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water, 2018; Gouvernement du Canada et al., 1994; Health Canada, 2020). Since there is no regulation of alkylated PAH, benzo[a]pyrene is used since it is one of the most studied PAH. However, the presence of salt can greatly reduce the adsorption and sequestration capacities of metals. Taking into account this parameter is mostly important in northern countries that have high salt concentrations in wastewater in winter due to the use of salt for road de-icing (Vítězová et al., 2016)

In an estuarine ecosystem such as the St-Lawrence River, QC are naturally found along the coast and are released by erosion in the aquatic ecosystem. Our results suggest that QC may modify the bioavailability of PAHs and Cu in the ecosystems by adsorbing these pollutants in the sediments. Furthermore, PAH could be entrapped in the sediment and have reduced mobility to the aquatic phases. In a freshwater ecosystem, the salinity is relatively low (salinity below $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) and metal adsorbates have less competition for adsorption sites. Both Cu and Cd have strong affinity for QC at low salinity and would greatly reduce their bioavailability in drinking water, for example. On the other hand, QC would be half efficient at adsorbing DMA in freshwater.

3.7 SUMMARY

The impact of salinity and temperature on Cu, Cd and DMA adsorption capacities on QC were investigated for the first time. Distribution coefficients, Freundlich sorption constants and hysteresis index are reported and discussed. The results showed stronger affinity for all adsorbates at higher temperatures following the Freundlich model. High salinity induces a decrease of Cd adsorption and an increase of DMA adsorption. Higher salinity reduces the adsorption of Cu at low initial concentration and enhance the adsorption when working with high Cu concentration. The desorption experiments showed a DMA

sequestration enhancement by temperature and salinity and a Cu sequestration reduced at high salinity.

3.8 DECLARATION OF COMPETING INTEREST

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

3.9 ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by grants from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Discovery Grants program) to Y.D.S. and the Infrastructure access program of EcotoQ, a strategic cluster funded by Fonds de recherche du Québec-Nature et technologies.

CHAPITRE 4

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de l'étude était d'évaluer la capacité des argiles sensibles naturelles à adsorber et séquestrer le Cu, Cd et le DMA dans le but de mieux comprendre le comportement de sorption. Afin de répondre à l'objectif principal, des expériences de cinétique et d'isotherme de sorption / désorption ont été réalisées sur des argiles provenant du territoire de l'ancienne mer de Goldthwait. Cette étude a été divisée en deux parties.

La première partie (Chapitre II) visait à évaluer la cinétique de sorption et les isothermes de sorption et désorption du Cu et du Cd sur les AS. Les expériences étaient réalisées en parallèle avec la montmorillonite afin de comparer le potentiel d'adsorption des AS avec des argiles présentées dans la littérature. Au total, des cinétiques et isothermes de sorption/désorption ont été expérimentées sur trois AS et la MMT à 20 °C, salinité de 1 g·L⁻¹. Les résultats des cinétiques de sorption ont permis de déterminer le temps de contact nécessaire (10-20 minutes) pour obtenir l'équilibre dynamique. De plus, la cinétique de sorption nous a informés d'un processus de sorption rapide qui n'était pas contrôlé par la diffusion intraparticulaire. Par précaution et pour comparer avec la montmorillonite qui avait une cinétique de sorption plus lente (120 minutes), le temps d'agitation des isothermes de sorption avait été fixé à 3 h. Par la suite, nous avons déterminé les coefficients de distribution (k_d) et les paramètres des modèles de sorption de Freundlich et de Langmuir. Les k_d obtenus étaient très élevés avec des valeurs variant entre 2 520 et 51 740 mL·g⁻¹ pour le Cu et entre 190 et 4 590 mL·g⁻¹ pour le Cd. Ces résultats montraient la forte affinité des AS pour les métaux qui est une caractéristique importante dans les applications où des concentrations très faibles en contaminants sont requises (ex. eau potable). Pour la première fois, les travaux de nos recherches ont permis de déterminer les capacités des AS du Canada à adsorber et piéger des métaux lourds. Les isothermes de sorption sont mieux représentées avec le modèle de

Freundlich ce qui signifie que l'adsorption se fait sur des sites énergétiquement hétérogènes. Les constantes de Freundlich des AS variaient de 3,41 à 10,7 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ pour le Cu et 0,60 à 1,07 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ pour le Cd. Ces résultats se sont avérés respectivement 10 et 2,5 fois plus élevés que ceux obtenus sur la montmorillonite. De plus, les résultats obtenus avec la montmorillonite étaient comparables avec ceux d'argiles montmorillonite provenant de la littérature et que nos résultats des AS pouvaient être comparés avec les capacités des argiles de la littérature. Les k_d des AS étaient de 3 à 14 fois plus élevés que ceux des argiles des études sélectionnées. Les expériences de désorption ont obtenu des valeurs de HI élevées pour le Cu représentant une sorption irréversible et une séquestration du métal sur les AS. À l'opposé, le Cd avait une sorption réversible et pas de séquestration. Les résultats obtenus pour le Cd et le Cu suggèrent que la taille des pores des AS serait idéale pour l'adsorption du Cu mais trop petite pour le Cd qui possède un rayon ionique supérieur.

La deuxième partie de ce mémoire (Chapitre III) visait à déterminer l'effet de la température et de la salinité sur les processus de sorption, désorption / hystérésis et la capacité de séquestration du Cu, Cd et d'un polluant organique le DMA sur les argiles sensibles. Ce chapitre avait comme but de déterminer l'effet de la salinité et de la température sur l'adsorption des polluants sur les AS afin d'évaluer le devenir des polluants dans ces conditions. Les résultats ont montré qu'une augmentation de la salinité augmentait l'adsorption du DMA et diminuait fortement l'adsorption du Cd. L'adsorption du Cu à faible concentration était peu impactée par une augmentation de la salinité. Toutefois, l'adsorption était favorisée par une augmentation de la salinité lorsque la concentration en Cu dans le milieu était de 15 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. L'hystérésis de sorption du Cu et du DMA diminuait lorsque la salinité augmentait. De plus, les coefficients de distributions lors de la désorption (k_d^D) ont montré qu'une augmentation de la salinité augmentait la séquestration du DMA et diminuait la séquestration du Cu. D'autre part, les résultats ont montré qu'une température plus élevée augmentait de 1,32 à 2,57 fois la capacité d'adsorption du Cu, Cd et DMA sur les AS. Pour ce qui est de la désorption, une augmentation de la température diminuait l'hystérésis de sorption du Cu et augmentait l'hystérésis du DMA. De plus, les k_d^D ont indiqué qu'une augmentation de la température n'avait pas d'effet sur la séquestration du Cu sur les AS. Ces

résultats suggèrent que les sites de sorption disponibles seulement à forte température ne séquestrent pas le Cu.

Les résultats de cette étude seront utilisés par la suite dans un projet qui a comme objectif final d'élaborer des matériaux fonctionnels avec les AS afin d'adsorber des polluants avec des propriétés physico-chimiques différentes. Comme perspectives, il serait pertinent d'évaluer l'adsorption des polluants dans des contextes de compétition de même famille ainsi que de famille différente (ex. HAP et métal). De plus, il serait intéressant de vérifier les processus d'hystérésis en profondeur avec des expériences où les argiles sont déjà saturées en contaminants et qu'on ajoute un nouveau type de contaminant ou on modifie les paramètres physico-chimiques du milieu. Ce type d'expérimentation nous informerait si l'adsorption de contaminants différents se fait sur les mêmes sites. Une expérience semblable avec des isotopes nous indiquerait si l'hystérésis est réellement irréversible. Également, il serait pertinent d'étudier l'influence du pH du milieu sur la sorption et la désorption des adsorbats sur les AS afin de localiser les processus de sorption sur les différentes parties de l'argile. Déterminer le point de zéro charge nous informerait sur la charge nette de l'argile ce qui aiderait à expliquer les résultats observés lors des expériences de sorption à différent pH.

Toutes les perspectives énumérées dans le précédent paragraphe nous informeraient davantage sur le devenir des polluants dans les écosystèmes aquatiques ainsi que les impacts que pourrait avoir le contexte des changements climatiques sur la disponibilité des polluants. Dans une vision d'exploitation des argiles à des fins de traitement des eaux usées, la modification des AS par pontage à l'aide de polycations permettrait d'augmenter leur capacité d'adsorption ainsi que leur sélectivité pour des polluants de plus grande taille. Dans la même optique de renforcer les points faibles des AS, une combinaison avec des polymères organiques naturels confèrerait des attributs complémentaires avec des processus de sorption différents de ceux retrouvés sur les AS. À des fins de mise à l'échelle et d'une utilisation concrète, de la recherche sur des systèmes d'adsorption en continu avec un flux d'eau serait intéressante pour se rapprocher des besoins du marché. Des études sur la réactivation des AS

modifiées ainsi que sur l'adsorption sur plusieurs cycles nous indiqueraient leur temps de vie en tant qu'adsorbants.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbou, B., Lebkiri, I., Ouaddari, H., Elkhatabi, O., Habsaoui, A., Lebkiri, A. et Rifi, E. H. (2021). Kinetic and thermodynamic study on adsorption of cadmium from aqueous solutions using natural clay. *Journal of the Turkish Chemical Society Chemistry*, 8(2), 677-692. doi : 10.18596/jotcsa.882016
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. et Mentasti, E. (2003 avril). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37(7), 1619-1627. doi : 10.1016/S0043-1354(02)00524-9
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2004). *Toxicological Profile for Copper*. ATSDR's Toxicological Profiles. Atlanta. doi : 10.1201/9781420061888_ch123
- Alandis, N. M., Mekhamer, W., Aldayel, O., Hefne, J. A. A. et Alam, M. (2019, 23 juin). Adsorptive Applications of Montmorillonite Clay for the Removal of Ag(I) and Cu(II) from Aqueous Medium. *Journal of Chemistry*, 2019, 1-7. doi : 10.1155/2019/7129014
- Alshameri, A., Wei, X., Wang, H., Fuguo, Y., Chen, X., He, H., ... Xu, F. (2019, 13 novembre, 13 novembre). A Review of the Role of Natural Clay Minerals as Effective Adsorbents and an Alternative Source of Minerals. Dans *Minerals* (chap. 3). IntechOpen. doi : 10.5772/intechopen.87260
- AMAP. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Dans Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) (dir.), *AMAP Assessment 2016: Chemicals of Emerging Arctic Concern* (p. 219-231).
- Apori, O. S., Hanyabui, E. et Asiamah, Y. J. (2018, 8 novembre). Remediation Technology

- for Copper Contaminated Soil: A Review. *Asian Soil Research Journal*, (November), 1-7. doi : 10.9734/asrj/2018/v1i326338
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. Dans *Encyclopedia of Ecology* (p. 60-65). Elsevier. doi : 10.1016/B978-008045405-4.00252-4
- Ashrafi, S. D., Kamani, H., Soheil Arezomand, H., Yousefi, N. et Mahvi, A. H. (2015). Optimization and modeling of process variables for adsorption of Basic Blue 41 on NaOH-modified rice husk using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 1-9. doi : 10.1080/19443994.2015.1060903
- ATSDR. (2020). *ATSDR's Substance Priority List*. Récupéré de <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>
- Awaleh, M. O. et Soubaneh, Y. D. (2014). Waste Water Treatment in Chemical Industries: The Concept and Current Technologies. *Hydrol Current Res*, 05(01), 1-12. doi : 10.4172/2157-7587.1000164
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N. et Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1-11. doi : 10.1155/2017/3039817
- Aziz, B. K., Shwan, D. M. S. et Kaufhold, S. (2020, 7 novembre). Characterization of Tagaran natural clay and its efficiency for removal of cadmium (II) from Sulaymaniyah industrial zone sewage. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(31), 38384-38396. doi : 10.1007/s11356-019-06995-x
- B.C. Ministry of Environment and Climate Change Strategy. (2019). *Copper Water Quality Guideline for the Protection of Marine Aquatic Life (Reformatted from: British Columbia Ministry of Environments and Parks, 1987. Water Quality Criteria for Copper)*. Water Quality Guideline Series.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377. doi : 10.1016/j.arabjc.2010.07.019

- Belhadri, M., Sassi, M. et Bengueddach, A. (2019). Preparation of Economical and Environmentally Friendly Modified Clay and Its Application for Copper Removal. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 41(6), 357-362. doi : 10.3103/s1063455x19060031
- Benguella, B. et Benaissa, H. (2002 mai). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 36, 2463-2474. doi : 10.1016/S0043-1354(01)00459-6
- Bentahar, S., Dbik, A., Khomri, M. El, Messaoudi, N. El et Lacherai, A. (2018 mars). Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. *Groundwater for Sustainable Development*, 6(June 2017), 255-262. doi : 10.1016/j.gsd.2018.02.002
- Bhattacharyya, K. G. et Gupta, S. Sen. (2009). Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) ions from water onto kaolinite: Influence of acid activation. *Adsorption Science and Technology*, 27(1), 47-68. doi : 10.1260/026361709788921614
- Bhattacharyya, K. G. et Gupta, S. Sen. (2011 mai). Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination*, 272, 66-75. doi : 10.1016/j.desal.2011.01.001
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I. et Reynel-Ávila, H. E. (dir.). (2017). Introduction. Dans *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (p. 1-19). Cham : Springer International Publishing. doi : 10.1007/978-3-319-58136-1
- Briffa, J., Sinagra, E. et Blundell, R. (2020 septembre). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691. doi : 10.1016/j.heliyon.2020.e04691
- Butler, B. M. et Hillier, S. (2021 février). powdR: An R package for quantitative mineralogy using full pattern summation of X-ray powder diffraction data. *Computers & Geosciences*, 147, 104662. doi : 10.1016/j.cageo.2020.104662

- Cardona, Y., Vicente, M. A., Korili, S. A. et Gil, A. (2020, 14 septembre). Progress and perspectives for the use of pillared clays as adsorbents for organic compounds in aqueous solution. *Reviews in Chemical Engineering*, 1-25. doi : 10.1515/revce-2020-0015
- Carvalho, D. C., Coelho, L. M., Acevedo, M. S. M. S. F. et Coelho, N. M. M. (2015, 24 avril, 24 avril). The oligoelements. Dans *Handbook of Mineral Elements in Food* (p. 109-122). Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd. doi : 10.1002/9781118654316.ch5
- Chen, T., Da, T. et Ma, Y. (2021). Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. *Journal of Molecular Liquids*, 322(2), 114980. doi : 10.1016/j.molliq.2020.114980
- Chen, W., Wu, X., Zhang, H., Sun, J., Liu, W., Zhu, L., ... Wang, X. (2017). Contamination characteristics and source apportionment of methylated PAHs in agricultural soils from Yangtze River Delta, China. *Environmental Pollution*, 230, 927-935. doi : 10.1016/j.envpol.2017.07.035
- Chen, X. (2015, 22 janvier). Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. *Information*, 6(1), 14-22. doi : 10.3390/info6010014
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P. et Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics , kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 26(1-3), 159-168. doi : 10.1016/j.desal.2010.07.047
- Conseil canadien des ministres de l'environnement. (1999a). *Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique — hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)*.
- Conseil canadien des ministres de l'environnement. (1999b). *Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique — hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)*.

- Corminboeuf, A., Montero-Serrano, J.-C., St-Louis, R., Dalpé, A. et Gélinas, Y. (2022 janvier). Pre- and post-industrial levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Estuary and Gulf of St. Lawrence (eastern Canada). *Marine Pollution Bulletin*, 174(November 2021), 113219. doi : 10.1016/j.marpolbul.2021.113219
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D. et Morin-Crini, N. (2019, 31 mars). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195-213. doi : 10.1007/s10311-018-0786-8
- Cullen, J. T. et Maldonado, M. T. (2013). Biogeochemistry of Cadmium and Its Release to the Environment. Dans *Metal Ions in Life Sciences*. , 11 (p. 31-62). 11 vol. doi : 10.1007/978-94-007-5179-8_2
- Cuppett, J. D., Duncan, S. E. et Dietrich, A. M. (2006). Evaluation of Copper Speciation and Water Quality Factors That Affect Aqueous Copper Tasting Response. *Chemical Senses*, 31(7), 689-697. doi : 10.1093/chemse/bjl010
- Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., ... Zhang, Y. (2018 novembre). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*, 211, 235-253. doi : 10.1016/j.chemosphere.2018.06.179
- Das, S. et Khangarot, B. S. (2011 janvier). Bioaccumulation of copper and toxic effects on feeding, growth, fecundity and development of pond snail *Lymnaea luteola* L. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 295-305. doi : 10.1016/j.jhazmat.2010.09.033
- Delage, P. et Pellerin, F. M. (1984, 9 avril). Influence de la lyophilisation sur la structure d'une argile sensible du Québec. *Clay Minerals*, 19(2), 151-160. doi : 10.1180/claymin.1984.019.2.03
- Dho, N. Y. et Lee, S. R. (2003). Effect of temperature on single and competitive adsorptions of cu(ii) and zn(ii) onto natural clays. *Environmental Monitoring and Assessment*, 177-203.

- Dichiara, A. B., Weinstein, S. J. et Rogers, R. E. (2015, 2 septembre). On the Choice of Batch or Fixed Bed Adsorption Processes for Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(34), 8579-8586. doi : 10.1021/acs.iecr.5b02350
- El-Nahhal, Y. Z. et Safi, J. M. (2004). Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(2), 265-273. doi : 10.1016/S0021-9797(03)00607-6
- El Ass, K. (2018, 3 avril). Adsorption of cadmium and copper onto natural clay: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Global NEST Journal*, 20(2), 198-207. doi : 10.30955/gnj.002352
- Engel, D. W. et Fowler, B. A. (1979 février). Factors influencing cadmium accumulation and its toxicity to marine organisms. *Environmental Health Perspectives*, 28, 81-88. doi : 10.1289/ehp.792881
- Environnement Canada et Ministère du Développement durable de l'environnement et des Parcs du Québec. (2007). *Critères pour l'évaluation de la qualité des sédiments au Québec et cadres d'application : prévention, dragage et restauration*. (Environnement Canada et Ministère du Développement durable de l'environnement et des Parcs du Québec (dir.)).
- Eren, E. et Afsin, B. (2008 mars). An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 682-691. doi : 10.1016/j.jhazmat.2007.06.040
- Fatima, G., Raza, A. M., Hadi, N., Nigam, N. et Mahdi, A. A. (2019, 27 octobre). Cadmium in Human Diseases: It's More than Just a Mere Metal. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 34(4), 371-378. doi : 10.1007/s12291-019-00839-8
- Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. (2018). *Copper in Drinking Water: Guideline Technical Document for public consultation*.

Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water (CDW). (2019). *Cadmium in drinking water: Guideline Technical Document for Public Consultation*. (Vol. 80).

Feng, J., Qiao, K., Pei, L., Lv, J. et Xie, S. (2015). Using activated carbon prepared from *Typha orientalis* Presl to remove phenol from aqueous solutions. *Ecological Engineering*, 84, 209-217. doi : 10.1016/j.ecoleng.2015.09.028

Geertsema, M., Blais-Stevens, A., Kwoil, E., Menounos, B., Venditti, J. G., Grenier, A. et Wiebe, K. (2018 février). Sensitive clay landslide detection and characterization in and around Lakelse Lake, British Columbia, Canada. *Sedimentary Geology*, 364, 217-227. doi : 10.1016/j.sedgeo.2017.12.025

Goldfarb, J. L. et Suuberg, E. M. (2008, 1 mars). Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Ten Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Determined via the Knudsen Effusion Method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(3), 670-676. doi : 10.1021/jc7005133

Gouvernement du Canada. (1994). *Le cadmium et ses composés*.

Gouvernement du Canada. (2013). *Liste des substances toxiques: HAP*. Récupéré de <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/gestion-substances-toxiques/liste-loi-canadienne-protection-environnement/hydrocarbures-aromatiques-polycycliques.html>

Gouvernement du Canada, Environnement Canada et Santé Canada. (1994). *Hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés*. Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Gouvernement du Québec. (2016). *Pour une meilleure gestion des risques dans les zones potentiellement exposées aux glissements de terrain et dans les dépôts meubles, les orientations gouvernementales en aménagement du territoire*.

Government of Canada. (2010). *Water pollution: causes and effects*. Récupéré de <https://www.canada.ca/en/environnement-climate-change/services/water->

overview/pollution-causes-effects.html

- Government of Canada. (2022). *Copper facts*. Récupéré de <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/copper-facts/20506>
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V. et Lofrano, G. (2012). Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. Dans *Emerging Compounds Removal from Wastewater* (p. 15-37). Springer, Dordrecht. doi : 10.1007/978-94-007-3916-1_2
- Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E. et Wang, C. (2019). Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 629-654. doi : 10.1007/s10311-018-0813-9
- Gupta, A., Sharma, V., Sharma, K., Kumar, V., Choudhary, S., Mankotia, P., ... Mishra, P. K. (2021). A review of adsorbents for heavy metal decontamination: Growing approach to wastewater treatment. *Materials*, 14(16), 1-45. doi : 10.3390/ma14164702
- Gupta, H. et Gupta, B. (2015). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on banana peel activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 1-12. doi : 10.1080/19443994.2015.1029007
- Gupta, S. Sen et Bhattacharyya, K. G. (2012). Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review. *Physical Chemistry Chemical Physics*. doi : 10.1039/c2cp40093f
- Hamidpour, M., Shariatmadari, H. et Kalbasi, M. (2012 août, août). Sorption Hysteresis in Zeolites. Dans M. Hamidpour, H. Shariatmadari, et M. Kalbasi (dir.), *Handbook of Natural Zeolites* (p. 147-155). BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS. doi : 10.2174/978160805261511201010147
- Han, H., Rafiq, M. K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O. et Li, X. (2019). A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic

- pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 369(October 2018), 780-796. doi : 10.1016/j.jhazmat.2019.02.003
- Health Canada. (2020). *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document - Cadmium*.
- Helle, T. E., Aagaard, P. et Nordal, S. (2017 octobre). In Situ Improvement of Highly Sensitive Clays by Potassium Chloride Migration. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 143(10), 01017074. doi : 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001774
- Herber, R. F. M. (1994). Chapter 15 Cadmium. Dans *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* (p. 321-338). doi : 10.1016/S0167-9244(08)70157-4
- Ho, Y. S. et McKay, G. (1999 juillet). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. doi : 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Hoang, A. Q., Takahashi, S., Da Le, N., Hoang, T. T. H., Duong, T. T., Pham, T. M. H., ... Le, T. P. Q. (2021, 24 septembre). Unsubstituted and Methylated PAHs in Surface Sediment of Urban Rivers in the Red River Delta (Hanoi, Vietnam): Concentrations, Profiles, Sources, and Ecological Risk Assessment. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 107(3), 475-486. doi : 10.1007/s00128-021-03174-y
- Honda, M. et Suzuki, N. (2020, 20 février). Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Aquatic Animals. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(4), 1363. doi : 10.3390/ijerph17041363
- Hu, C., Hu, H., Zhu, J., Deng, Y. et Li, C. (2016). Adsorption of Cu²⁺ on Montmorillonite and Chitosan-Montmorillonite Composite Toward Acetate Ligand and the pH Dependence. *Water Air and Soil Pollution*, 227, 1-10. doi : 10.1007/s11270-016-3067-9
- Huang, W., Schlautman, M. A. et Weber, W. J. (1996). A distributed reactivity model for

- sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains. *Environmental Science and Technology*, 30(10), 2993-3000. doi : 10.1021/es960029w
- Huang, W., Yu, H. et Weber, W. J. (1998 mai). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(1-2), 129-148. doi : 10.1016/S0169-7722(97)00056-9
- Hundal, L. S., Thompson, M. L., Laird, D. A. et Carmo, A. M. (2001). Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environmental Science and Technology*, 35(17), 3456-3461. doi : 10.1021/es001982a
- Hurst, D. T. (2000). Cadmium. Dans World Health Organization (dir.), *Air Quality Guidelines* (2^e éd., p. 1-11).
- Ismadji, S., Soetaredjo, F. E. et Ayucitra, A. (2015a). Introduction. Dans F. E. Soetaredjo, S. Ismadji, et A. Ayucitra (dir.), *Clay Materials for Environmental Remediation* (p. 1-4). Springer. doi : 10.1007/978-3-319-16712-1_1
- Ismadji, S., Soetaredjo, F. E. et Ayucitra, A. (2015b). Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents (p. 5-37). doi : 10.1007/978-3-319-16712-1_2
- İyim, T. B. et Güçlü, G. (2009 décembre). Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay. *Desalination*, 249(3), 1377-1379. doi : 10.1016/j.desal.2009.06.020
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B. et Beeregowda, K. N. (2014, 1 juin). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60-72. doi : 10.2478/intox-2014-0009
- Karapinar, N. et Donat, R. (2009 novembre). Adsorption behaviour of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto natural bentonite. *Desalination*, 249(1), 123-129. doi : 10.1016/j.desal.2008.12.046
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H. et Olama, Z. (2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50,

113-120. doi : 10.1016/j.egypro.2014.06.014

Kaya, E. M. Ö., Özcan, A. S., Gök, Ö. et Özcan, A. (2013). Adsorption kinetics and isotherm parameters of naphthalene onto natural- and chemically modified bentonite from aqueous solutions. *Adsorption*, 19, 879-888. doi : 10.1007/s10450-013-9542-3

Khan, M. A., Khan, S., Khan, A. et Alam, M. (2017 décembre). Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments. *Science of The Total Environment*, 601-602, 1591-1605. doi : 10.1016/j.scitotenv.2017.06.030

Khan, T. A. et Singh, V. V. (2010 septembre). Removal of cadmium(II), lead(II), and chromium(VI) ions from aqueous solution using clay. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 92(8), 1435-1446. doi : 10.1080/02772241003592930

Kumar, V., Parihar, R. D., Sharma, A., Bakshi, P., Singh Sidhu, G. P., Bali, A. S., ... Rodrigo-Comino, J. (2019). Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere*, 236, 124364. doi : 10.1016/j.chemosphere.2019.124364

Lagergren, S. Y. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakad. *Handlingar* 24, 1-39.

Lamichhane, S., Krishna, K. C. B. et Sarukkalige, R. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere*, 148, 336-353. doi : 10.1016/j.chemosphere.2016.01.036

Leoni, L., Saitta, M. et Sartori, F. (1989). Analisi mineralogica quantitative di rocce e sedimenti petroliferi mediante combinazione di date diffrattometrici e dati chimici, 43. Récupéré de Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia

Li, H., Sheng, G., Teppen, B. J., Johnston, C. T. et Boyd, S. A. (2003 janvier). Sorption and Desorption of Pesticides by Clay Minerals and Humic Acid-Clay Complexes. *Soil Science Society of America Journal*, 67(1), 122-131. doi : 10.2136/sssaj2003.1220a

- Li, J., Hu, J., Sheng, G., Zhao, G. et Huang, Q. (2009). Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 349(1-3), 195-201. doi : 10.1016/j.colsurfa.2009.08.018
- Li, P., Lang, M., Wang, X.-X. et Zhang, T.-L. (2016 novembre). Sorption and Desorption of Copper and Cadmium in a Contaminated Soil Affected by Soil Amendments. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 44(11), 1547-1556. doi : 10.1002/clen.201500555
- Lin, H. Y., Chuang, T. J., Yang, P. T., Guo, L. Y. et Wang, S. L. (2021). Adsorption and desorption of Thallium(I) in soils: The predominant contribution by clay minerals. *Applied Clay Science*, 205(March), 106063. doi : 10.1016/j.clay.2021.106063
- Lin, Y.-S., Caffrey, J. L., Chang, M., Dowling, N. et Lin, J. (2010, 9 décembre). Cigarette smoking, cadmium exposure, and zinc intake on obstructive lung disorder. *Respiratory Research*, 11(1), 53. doi : 10.1186/1465-9921-11-53
- Locat, J. et St-Gelais, D. (2014). Nature of Sensitive Clays from Québec. Dans J.-S. L'Heureux, A. Locat, S. Leroueil, D. Demers, et J. Locat (dir.), , 36 (p. 25-37). Dordrecht : Springer Netherlands. 36 vol. doi : 10.1007/978-94-007-7079-9_3
- Lukman, S., Essa, M. H., Mu'azu, N. D., Bukhari, A. et Basheer, C. (2013, 15 décembre). Adsorption and Desorption of Heavy Metals onto Natural Clay Material: Influence of Initial pH. *Journal of Environmental Science and Technology*, 6(1), 1-15. doi : 10.3923/jest.2013.1.15
- Lv, G., Li, Z., Jiang, W.-T., Chang, P.-H., Jean, J.-S. et Lin, K.-H. (2011). Mechanism of acridine orange removal from water by low-charge swelling clays. *Chemical Engineering Journal*, 174(2-3), 603-611. doi : 10.1016/j.cej.2011.09.070
- Mahmood, Q., Asif, M., Shaheen, S., Hayat, M. T. et Ali, S. (2019). Cadmium Contamination in Water and Soil. Dans *Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants* (p. 141-161). Elsevier. doi : 10.1016/B978-0-12-814864-8.00006-1

- Mahouachi, L., Rastogi, T., Palm, W.-U., Ghorbel-Abid, I., Ben Hassen Chehimi, D. et Kümmerer, K. (2020). Natural clay as a sorbent to remove pharmaceutical micropollutants from wastewater. *Chemosphere*, 258, 127213. doi : 10.1016/j.chemosphere.2020.127213
- Malima, N. M., Owonubi, S. J., Lugwisha, E. H. et Mwakaboko, A. S. (2021, 3 octobre). Thermodynamic, isothermal and kinetic studies of heavy metals adsorption by chemically modified Tanzanian Malangali kaolin clay. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(10), 3153-3168. doi : 10.1007/s13762-020-03078-0
- Mangun, C. L., Daley, M. A., Braatz, R. D. et Economy, J. (1998). Effect of pore size on adsorption of hydrocarbons in phenolic-based activated carbon fibers. *Carbon*, 36(1-2), 123-131. doi : 10.1016/s0008-6223(97)00169-3
- Mariangela, G., Kaykioglu, G., Belgiorno, V. et Lofrano, G. (2012). Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. Dans G. Lofrano (dir.), *Emerging Compounds Removal from Wastewater* (p. 15-37). Salerno : Springer.
- Martín-Pozo, L., Gómez-Regalado, M. del C., García-Córcoles, M. T. et Zafra-Gómez, A. (2022). Removal of quinolone antibiotics from wastewaters and sewage sludge. Dans *Emerging Contaminants in the Environment* (p. 381-406). Elsevier. doi : 10.1016/B978-0-323-85160-2.00015-9
- Meng, X., Zhang, C., Zhuang, J., Zheng, G. et Zhou, L. (2020 avril). Assessment of schwertmannite, jarosite and goethite as adsorbents for efficient adsorption of phenanthrene in water and the regeneration of spent adsorbents by heterogeneous fenton-like reaction. *Chemosphere*, 244, 125523. doi : 10.1016/j.chemosphere.2019.125523
- Muddemann, T., Haupt, D., Sievers, M. et Kunz, U. (2019 octobre). Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment. *ChemBioEng Reviews*, 6(5), 142-156. doi :

10.1002/cben.201900021

- Müller, S., Totsche, K. U. et Kögel-Knabner, I. (2007). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *European Journal of Soil Science*, 58(4), 918-931. doi : 10.1111/j.1365-2389.2007.00930.x
- Murray, H. H. (2006 juillet, juillet). Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. Dans *Applied Clay Mineralogy*. , 2 (p. 7-31). 2 vol. doi : 10.1016/S1572-4352(06)02002-2
- Myasnikov, S. K., Tikhonov, A. Y., Chipryakova, A. P. et Kulov, N. N. (2016). Removal of heavy metal ions from water by an combined sorption–crystallization process using activated clays. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 50(4), 366-382. doi : 10.1134/S0040579516040436
- Najafi, H., Farajfaed, S., Zolgharnian, S., Mosavi Mirak, S. H., Asasian-Kolur, N. et Sharifian, S. (2021 mars). A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 8-36. doi : 10.1016/j.psep.2020.09.028
- Najam, R. et Andrabi, S. M. A. (2016, 1 décembre). Removal of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by adsorption on walnut shell-Equilibrium and thermodynamic studies: treatment of effluents from electroplating industry. *Desalination and Water Treatment*, 1-11. doi : 10.1080/19443994.2016.1166350
- National Center for Biotechnology Information. (2022). *PubChem Annotation Record for NAPHTHALENE*. Récupéré de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/184>
- Ngulube, T., Gumbo, J. R., Masindi, V. et Maity, A. (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, 191, 35-57. doi : 10.1016/j.jenvman.2016.12.031
- Nkansah, M. A., Christy, A. A., Barth, T. et Francis, G. W. (2012 mai). The use of lightweight

- expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 360-365. doi : 10.1016/j.jhazmat.2012.03.038
- Nolasco Araujo, R. (2013). *Évaluation de la contamination actuelle de métaux lourds et certains composés organiques persistants chez des poissons d'intérêt sportif du fleuve Saint-Laurent à Québec*. . Université de Sherbrooke.
- Nordic Council of Ministers. (2003). *Cadmium Review*.
- Olu-Owolabi, B. I., Popoola, D. B. et Unuabonah, E. I. (2010, 23 septembre). Removal of Cu²⁺ and Cd²⁺ from Aqueous Solution by Bentonite Clay Modified with Binary Mixture of Goethite and Humic Acid. *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1-4), 459-474. doi : 10.1007/s11270-009-0315-2
- Orucoglu, E., Grangeon, S., Gloter, A., Robinet, J. C., Madé, B. et Tournassat, C. (2022). Competitive Adsorption Processes at Clay Mineral Surfaces: A Coupled Experimental and Modeling Approach. *ACS Earth and Space Chemistry*, 6(1), 144-159. doi : 10.1021/acsearthspacechem.1c00323
- Otunola, B. O. et Ololade, O. O. (2020). A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environmental Technology and Innovation*, 18, 100692. doi : 10.1016/j.eti.2020.100692
- Ouadjenia-Marouf, F., Marouf, R., Schott, J. et Yahiaoui, A. (2013 octobre). Removal of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solution by dam silt. *Arabian Journal of Chemistry*, 6(4), 401-406. doi : 10.1016/j.arabjc.2010.10.018
- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R. et Flores-Cano, J. V. (2013 juin). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal*, 225, 535-546. doi : 10.1016/j.cej.2013.04.011
- Patel, A. B., Shaikh, S., Jain, K. R., Desai, C. et Madamwar, D. (2020, 5 novembre). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches.

Frontiers in Microbiology. doi : 10.3389/fmicb.2020.562813

Pelletier, M. et Blais, S. (2018). *Sediment quality in the St. Lawrence River in the Quebec sector in 2012 and its evolution since 1989*.

Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S., de Pinto, L. A. A. et Dotto, G. L. (2017). Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. Dans *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (p. 19-51). Cham : Springer International Publishing. doi : 10.1007/978-3-319-58136-1_2

Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A.-K., ... Wanner, H. (2011, 31 mars). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The Cd²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(5), 1163-1214. doi : 10.1351/PAC-REP-10-08-09

Prakash, N., Latha, S., Sudha, P. N. et Renganathan, N. G. (2013, 8 février). Influence of clay on the adsorption of heavy metals like copper and cadmium on chitosan. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(2), 925-938. doi : 10.1007/s11356-012-0935-8

Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H. et Lawal, D. U. (2021, 8 décembre). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water*, 4(1), 36. doi : 10.1038/s41545-021-00127-0

Rader, K. J., Carbonaro, R. F., Hullebusch, E. D., Baken, S. et Delbeke, K. (2019, 24 juillet). The Fate of Copper Added to Surface Water: Field, Laboratory, and Modeling Studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38(7), 1386-1399. doi : 10.1002/etc.4440

Rangel-Mendez, J. R., Monroy-Zepeda, R., Leyva-Ramos, E., Diaz-Flores, P. E. et Shirai, K. (2009). Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 503-511. doi : 10.1016/j.jhazmat.2008.05.073

- Rankka, K., Andersson-sköld, Y., Hultén, C., Larsson, R., Leroux, V. et Dahlin, T. (2004). *Quick clay in Sweden*. (Vol. 65).
- Rao, R. A. K. et Kashifuddin, M. (2016 novembre). Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: Comparison with other natural clays. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1233-S1241. doi : 10.1016/j.arabjc.2012.01.010
- Rehman, M., Liu, L., Wang, Q., Saleem, M. H., Bashir, S., Ullah, S. et Peng, D. (2019, 3 juin). Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(18), 18003-18016. doi : 10.1007/s11356-019-05073-6
- Renugopal, L., Kow, K. W., Kiew, P. L., Yeap, S. P., Chua, H. S., Chan, C. H. et Yusoff, R. (2019). Selective adsorption of copper and cadmium ions using nano-particles aligned in silica gel matrix. Dans *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2124, p. 1-8). AIP Publishing. doi : 10.1063/1.5117061
- Rhodes, S., Farwell, A., Hewitt, L. M., MacKinnon, M. et Dixon, D. G. (2005 mars). The effects of dimethylated and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons on the embryonic development of the Japanese medaka. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 247-258. doi : 10.1016/j.ecoenv.2004.08.002
- Rumble, J. R. (dir.). (2017). Properties of the elements and inorganic compounds. Dans *Handbook of Chemistry and Physics* (98^e éd., p. 1-141). CRC Press.
- Sabah, E. et Ouki, S. (2017). Adsorption of pyrene from aqueous solutions onto sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 65(1), 14-26. doi : 10.1346/CCMN.2016.064046
- Saha, P. et Chowdhury, S. (2011 janvier, janvier). Insight Into Adsorption Thermodynamics. Dans *Thermodynamics* (p. 349-364). InTech. doi : 10.5772/13474
- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F. et Najafi, B. (2006). Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions:

- Isotherm hysteresis. *Chemosphere*, 65(11), 2178-2184. doi : 10.1016/j.chemosphere.2006.06.002
- Simonin, J.-P. (2016 septembre). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263. doi : 10.1016/j.cej.2016.04.079
- Soubaneh, Y. D., Gagné, J., Lebeuf, M., Gouteux, B., Nikiforov, V. et Awaleh, M. O. (2014 novembre). Sorption behaviors of a persistent toxaphene congener on marine sediments under different physicochemical conditions. *Chemosphere*, 114, 310-316. doi : 10.1016/j.chemosphere.2014.05.016
- Soubaneh, Y. D., Gagné, J. P., Lebeuf, M., Nikiforov, V., Gouteux, B. et Osman, A. M. (2015 juillet). Sorption and competition of two persistent organic pesticides onto marine sediments: Relevance to their distribution in aquatic system. *Chemosphere*, 131, 48-54. doi : 10.1016/j.chemosphere.2015.02.039
- Soubaneh, Y. D., Lebeuf, M., Gouteux, B., Xie, H., Nikiforov, V. et Gagné, J. (2008). Investigations on the sorption of a toxaphene model congener , the B7-1450 , on marine sediments. *Chemosphere*, 71, 1019-1027. doi : 10.1016/j.chemosphere.2008.01.008
- Sun, Y., Miller, C. A., Wiese, T. E. et Blake, D. A. (2014, 25 octobre). Methylated phenanthrenes are more potent than phenanthrene in a bioassay of human aryl hydrocarbon receptor (AhR) signaling. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(10), 2363-2367. doi : 10.1002/etc.2687
- Tan, K. L. et Hameed, B. H. (2017 mai). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48. doi : 10.1016/j.jtice.2017.01.024
- Tang, R., Dai, C., Li, C., Liu, W., Gao, S. et Wang, C. (2017). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Agricultural Residue Walnut Shell: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemistry*, 2017, 1-10. doi :

10.1155/2017/8404965

U.S. Geological Survey. (2021). *Mineral Commodity Summaries*. doi : doi.org/10.3133/mcs2021

Uddin, M. K. (2017 janvier). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. doi : 10.1016/j.cej.2016.09.029

United State Environmental Protection Agency. (2016). *Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria Update for Cadmium-2016*.

United States Environmental Protection Agency. (2014). *Priority Pollutant List*.

US-EPA. (2021). *Types of Drinking Water Contaminants*. Récupéré de <https://www.epa.gov/ccl/types-drinking-water-contaminants>

USGS. (2018). *A visit to a Wastewater Treatment Plant*. Récupéré de <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/visit-wastewater-treatment-plant>

Van Olphen, H. et Fripiat, J. . (dir.). (1979). *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals: providing those involved in clay research and industrial application with sets of authoritative data describing the physical and chemical properties and mineralogical composition of the ava*. Oxford : Pergamon Press.

Verschueren, K. (2001). *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals* (4th éd.). (s. l.) : Wiley.

Vítězová, M., Vítěz, T. et Nitayapat, N. (2016, 26 novembre). Effects of De-icing Salts on the Respiration of the Microorganisms of Activated Sludge. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(11), 1-7. doi : 10.1007/s11270-016-3119-1

Vondráček, J., Švihálková-Šindlerová, L., Pěnčíková, K., Marvanová, S., Krčmář, P.,

- Ciganek, M., ... Machala, M. (2007). Concentrations of Methylated Naphthalenes, anthracenes, and phenanthrenes occurring in Czech river sediments and their effects on toxic events associated with carcinogenesis in rat liver cell lines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(11), 2308-2316. doi : 10.1897/07-161R.1
- Wang, Q., Zhu, S., Xi, C. et Zhang, F. (2022). A Review: Adsorption and Removal of Heavy Metals Based on Polyamide-amines Composites. *Frontiers in Chemistry*, 10(March), 1-15. doi : 10.3389/fchem.2022.814643
- Worch, E. (dir.). (2012, 16 août, 16 août). Adsorption dynamics in fixed-bed adsorbers. Dans *Adsorption Technology in Water Treatment* (p. 169-196). DE GRUYTER. doi : 10.1515/9783110240238.169
- Worch, E. (dir.). (2012, 16 août, 16 août). Adsorption equilibrium I: General aspects and single-solute adsorption. Dans *Adsorption Technology in Water Treatment* (p. 41-76). Berlin,Boston : DE GRUYTER. doi : 10.1515/9783110240238.41
- Yalkowsky, S. et He, Y. (2003). *Handbook of Aqueous Solubility Data*. Boca Raton, London, New York, Washington D.C. : CRC Press.
- Yan, L., Shan, X., Wen, B. et Owens, G. (2008 août). Adsorption of cadmium onto Al13-pillared acid-activated montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 499-508. doi : 10.1016/j.jhazmat.2007.12.045
- Zacaroni, L. M., Magriotis, Z. M., Cardoso, M. das G., Santiago, W. D., Mendonça, J. G., Vieira, S. S. et Nelson, D. L. (2015). Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. *Food Control*, 47, 536-544. doi : 10.1016/j.foodcont.2014.07.035
- Zhang, T., Wang, W., Zhao, Y., Bai, H., Wen, T., Kang, S., ... Komarneni, S. (2021 septembre). Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. *Chemical Engineering Journal*, 420, 127574. doi : 10.1016/j.cej.2020.127574

- Zhang, Yanhong, Zhu, C., Liu, F., Yuan, Y., Wu, H. et Li, A. (2019 janvier). Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review. *Science of The Total Environment*, 646, 265-279. doi : 10.1016/j.scitotenv.2018.07.279
- Zhang, Yuzhe, Zhao, M., Cheng, Q., Wang, C., Li, H., Han, X., ... Li, Z. (2021). Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review. *Chemosphere*, 279(March), 130927. doi : 10.1016/j.chemosphere.2021.130927
- Zhao, S., Huang, W. W., Wang, X. Q., Fan, Y. R. et An, C. J. (2019). Sorption of Phenanthrene onto Diatomite under the Influences of Solution Chemistry: A Study of Linear Sorption based on Maximal Information Coefficient. *Journal of Environmental Informatics*, 34(1), 35-44. doi : 10.3808/jei.201600329
- Zhu, D., Herbert, B. E., Schlautman, M. A., Carraway, E. R. et Hur, J. (2004). Cation – pi Bonding : A New Perspective on the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Mineral Surfaces. *Journal of Environmental Quality*, 1322-1330. doi : 10.2134/jeq2004.1322
- Zhu, N., Yan, T., Qiao, J. et Cao, H. (2016 décembre). Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization. *Chemosphere*, 164, 32-40. doi : 10.1016/j.chemosphere.2016.08.036

