

Synthèse de nanocomposites silice-Ag biosourcés et réaction d'amalgamation avec le mercure dans des solutions aqueuses

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 1, p. 77-92

Seitkhan Azat ; Elizabeth Arkhangelsky ; Thanasis Papatthanasiou ; Antonis A. Zorpas ; Askar Abirov ; Vassilis J. Inglezakis

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



Résumé

Cet article se concentre sur la synthèse d'un nouvel adsorbant nanocomposite d'argent dérivé de la balle de riz comme matière première. La synthèse est basée sur la chimie du triéthoxysilane et la réduction de l'argent sans l'aide de produits chimiques réducteurs. Les nanocomposites AgNPs @ SiO₂ dérivés sont entièrement caractérisés puis utilisés pour l'élimination du mercure (II) des solutions aqueuses. Les résultats ont démontré que l'affinité du composite pour le mercure est élevée et que le mécanisme d'élimination est une adsorption accompagnée d'une réaction redox entre le mercure et l'argent suivie de la formation de calomel et d'amalgames entre l'argent et le mercure. La réaction argent-mercure est complexe et sa stoechiométrie semble évoluer avec la teneur en argent. Outre l'importance des réactions de surface, la mise en œuvre réussie de la silice biosourcée pour l'élimination du mercure de l'eau est utile pour le développement de stratégies de valorisation des déchets agricoles et renforce le concept d'économie circulaire et de bioéconomie.

Points forts

- Silice biosourcée produite à partir de déchets de balle de riz
- Nanocomposites d'Ag synthétisés par chimie de l'hydrure de silicium
- Taux d'élimination élevés du Hg (II) de l'eau
- Réaction redox de surface entre Hg et Ag confirmée

1. Introduction

La contamination de l'eau est un problème mondial et probablement le défi le plus sérieux du 21^e siècle [1]. Les métaux lourds et en particulier le mercure sont les éléments les plus nocifs parmi les polluants anthropiques. Le mercure est largement répandu dans les produits chimiques industriels et dans une moindre mesure dans les eaux usées municipales et n'a aucune fonction biologique essentielle connue [2, 3]. Selon l'Agence américaine de protection de l'environnement (USEPA), la limite maximale admissible de concentration de mercure dans l'eau potable est de 2 ppb, alors que l'Organisation mondiale de la santé l'a fixée à 6 ppb [4]. Les rejets de mercure dans les sources d'eau ont augmenté en Asie, en Amérique du Sud et en Afrique en raison de l'utilisation du mercure dans les activités industrielles en expansion rapide [5].

Le Kazakhstan est vulnérable en termes de ressources en eau et la pollution de l'eau par le mercure est un problème identifié depuis de nombreuses années [6]. L'exemple le plus caractéristique est le réservoir technique Balkyldak, situé près du quartier industriel de la ville de Pavlodar au nord du Kazakhstan. Cette masse d'eau a été utilisée pour l'élimination des déchets industriels liquides de plusieurs usines à grande échelle à Pavlodar. Parmi eux, on trouve la Pavlodar Oil Chemical Refinery (POCR) LLP, la Pavlodar Chemical Plant «Caustic» JSC et une usine de production de chaleur électrique [7, 8]. Les effluents industriels rejetés dans le réservoir contenaient divers polluants tels que la pétrochimie, les métaux lourds, le chlore, les sulfates, etc. cette région reste le principal foyer de pollution au mercure au Kazakhstan. Les rejets de mercure dans le réservoir de Balkyldak ont été principalement causés par l'installation industrielle «Chimprom», qui a produit du chlore et du sodium par

électrolyse avec des cathodes de mercure entre 1973 et 1992. Pendant 14 ans, environ 1089 tonnes de mercure métallique ont été utilisées. En plus des petits rejets de mercure dans le plan d'eau au cours des opérations régulières de l'usine, il y a eu des fuites importantes pendant l'arrêt de l'usine. Les rejets de mercure dans le système aquatique du lac Balkyldak ont un impact négatif sur la flore et la faune de toute la région. L'analyse des poissons du lac a montré que la concentration de mercure dépasse la limite maximale admissible. La teneur maximale en mercure a été trouvée dans la perche, qui était égale à 5,6 fois la concentration maximale admissible [7], alors que la plage de concentration de mercure dans les échantillons d'eau a été évaluée à environ 10 à 100 ppb, avec une moyenne de 30 ppb, près de 15 fois plus élevée que la limite de l'EPA dans l'eau potable [8]. La principale préoccupation concerne la propagation de la pollution au mercure dans le fleuve Irtych, qui est l'une des plus grandes étendues d'eau du Kazakhstan. Dans les années 1950, la pollution au mercure provenant d'une usine chimique de la baie de Minamata a provoqué la contamination du poisson, qui était la principale source de nourriture pour les habitants d'un village modeste. À la suite de cette tragédie humaine, 2252 personnes ont été touchées et 1043 personnes sont mortes. Par conséquent, le développement de technologies efficaces de dépollution du mercure est un besoin urgent [9, 10].

Plusieurs méthodes ont été proposées pour éliminer le mercure de l'eau telles que la phytoremédiation [11], la bioremédiation [12], l'échange d'ions par utilisation de résines [13], l'adsorption sur charbon actif [14] et zéolithes naturelles [15], filtration sur membrane [16] et osmose inverse [4]. Un procédé doit être peu coûteux pour être considéré comme viable, et par conséquent, des matériaux à faible coût sont souhaitables, en particulier ceux qui ont une capacité et une capacité élevées à lier fortement le mercure dans leur structure. De nombreux chercheurs ont considéré l'adsorption comme la technique la plus avantageuse pour éliminer le mercure de l'eau [17]. Charbon actif [18], des nanotubes de carbone [19], des zéolites synthétiques [20], des nanocomposites de zéolite [21], des argiles et des silices mésoporeuses [22] ont été utilisés pour l'élimination des ions métalliques, y compris le mercure, de l'eau. La silice est un matériau polyvalent avec de nombreuses applications [23], particulièrement adapté aux procédés de traitement de l'eau en raison de sa biocompatibilité, de son insolubilité dans l'eau, de sa stabilité chimique, de sa résistance mécanique élevée et de son coût relativement faible. D'autres sources de silice telles que la balle de riz (RH) et la bagasse de canne à sucre ont été utilisées pour obtenir de la silice amorphe impliquant des produits chimiques coûteux et un lavage à l'acide à haute température [24, 25]. Par exemple, les cendres de balle de riz (RHA) contenant 87,5% de silice préparées par calcination directe de HR à 650 °C ont été utilisées pour synthétiser de la silice inorganique avec des ions Fe et Al, qui sont plus favorables à l'élimination des métaux lourds des eaux usées [26, 27]. Différentes approches d'optimisation ont été utilisées pour améliorer la capacité d'adsorption de la silice. Par exemple, Katok et al. [28] ont rapporté la synthèse de matériaux composites par immobilisation de nanoparticules d'argent sur la surface de silice fonctionnalisée avec des groupes hydrures. Ils ont examiné l'application potentielle des composites d'hydrure de silicium comme adsorbants pour le mercure provenant de systèmes aqueux. Ces nouveaux adsorbants ont démontré une réactivité et une capacité élevées et peuvent être des matériaux candidats efficaces pour éliminer les ions mercure.

En général, en raison des propriétés du mercure, l'adsorption physique sur des adsorbants conventionnels n'est pas efficace. Dans la majorité des cas, la surface de l'adsorbant doit être modifiée pour permettre l'adsorption chimique [29, 30, 31]. Il a été rapporté que plusieurs métaux, tels que le palladium, le platine, le rhodium, le titane, l'or, le zinc, l'aluminium, le cuivre et l'argent, sont capables de former des amalgames avec le mercure [32, 33, 34, 35, 36]. De plus, ces amalgames métalliques formés avec du mercure ont une faible solubilité, ce qui implique une libération négligeable de mercure après adsorption. L'argent-mercure a la plus faible solubilité et il a été préféré pour la modification de plusieurs adsorbants [2, 33, 37]. Comme les potentiels de réduction de l'argent ($\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$) et du mercure ($\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}^0$) sont respectivement de 0,8 V et 0,85 V, la réaction redox entre les métaux en vrac ne devrait pas se produire. L'argent est relativement bon marché et facile à utiliser dans la modification des matériaux [38]. Cependant, l'argent à l'échelle nanométrique s'est avéré plus réactif en raison d'une diminution du potentiel de réduction lorsque les nanoparticules d'argent sont plus petites, conduisant à Hg^0 , qui réagit avec Ag^0 pour former un amalgame [2, 39]. Le procédé d'immobilisation des nanoparticules d'argent sur la surface de la silice modifiée, qui est utilisé dans le présent travail, présente plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques car il a un coût relativement faible car il nécessite de petites quantités de solution de nitrate d'argent et aucun réducteur et la silice ne peuvent être synthétisés en utilisant la RH comme matière première [25].

Le présent article a exploré la préparation et la caractérisation d'un nouveau nanocomposite efficace préparé à partir de silice biosourcée provenant de déchets agricoles pour éliminer les ions mercure aqueux des solutions aqueuses. L'utilisation de la silice comme adsorbant contribue non seulement à la solution d'un problème de contamination de l'eau pressante, mais élargit également la possibilité de transformer un sous-produit agricole en une ressource précieuse. Les matériaux biosourcés et dérivés de déchets agricoles utilisés pour des applications environnementales sont une solution prometteuse pour la gestion durable des déchets et la préservation de l'environnement [40, 41, 42], et les nanocomposites offrent des opportunités pour l'utilisation de divers substrats

[43]. La réaction de fusion Hg – Ag a été rarement observée à l'échelle nanométrique [39]. La présente étude vise à contribuer à ce nouveau domaine de recherche avec des preuves supplémentaires du phénomène et un mécanisme plus robuste d'interaction Hg-Ag basé sur des preuves expérimentales.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériaux et produits chimiques

Le triéthoxysilane (TES, Sigma Aldrich, 390143, 95%), l'acide acétique (glacial), le nitrate d'argent et le chlorure de mercure ont été achetés auprès de Sigma Aldrich et utilisés sans autre purification. L'enveloppe brute a été utilisée comme matière première pour synthétiser la silice du sud du Kazakhstan. De l'eau ultrapure (UP) de résistivité 18,3 M Ω .cm a été utilisée pour toutes les solutions.

2.2. Synthèse de nanocomposites

2.2.1. Synthèse de silice

Les échantillons de RH ont été préalablement lavés avec de l'eau pour la purification de la composition à partir de substances étrangères. Les matières premières ont été séchées dans le four de paille de laboratoire à la température de 90 °C pendant 2 h pour une évaporation complète de la teneur en eau. Tous les échantillons séchés (50 g) ont été calcinés à 600 °C pendant 4 h dans un four à moufle (série AAF, Carbolite) pour produire des cendres de balle de riz blanc (WRHA). Après la fin de la calcination, tous les composés organiques de l'HR sont complètement brûlés. Le WRHA a été mélangé avec 100 ml de NaOH 2 M à 90 °C sous agitation vigoureuse continue pendant 2 h pour extraire la silice solide dans du silicate de sodium soluble dans l'eau. La solution de silicate de sodium a ensuite été filtrée sur membrane en acétate de cellulose de 0,45 μ m pour éliminer les résidus insolubles. Après filtration, la solution de silicate de sodium (le filtrat) a été convertie en acide silicique insoluble par réaction avec HCl concentré pendant 30 minutes, sous agitation continue. L'oxyde de silice précipité a été lavé abondamment sur un filtre avec de l'eau jusqu'à pH neutre UP, séché dans le banc four pendant 8 h à 105 °C et l'échantillon résultant a été appelé RH-SiO₂. Plus de détails sur la synthèse de la silice peuvent être trouvés ailleurs [25].

2.2.2. Silica modification by TES

Au total, 3 g du RH-SiO₂ échantillon a été ajouté dans un ballon à fond rond équipé d'un condenseur à reflux. Le ballon a été placé dans un bain-marie à température constante (90 °C) et 0,46 ml de TES dans 60 ml d'acide acétique glacial a été ajouté sous agitation continue. Après 2 h de réaction, le mélange a été refroidi à température ambiante et filtré. Le solide obtenu a été séché à 90 °C. Les échantillons de silice modifiée résultants ont été utilisés pour l'imprégnation de nanoparticules d'argent. Cet échantillon a été nommé TES-SiO₂. La concentration du groupe hydrure de silicium (SiH) a été mesurée par titrage iodométrique [44].

2.2.3. Imprégnation de nanoparticules d'argent

Des échantillons de silice modifiée (1,1 g chacun) ont été immergés dans différents volumes (11, 22, 33, 44 ml) d'une solution aqueuse de nitrate d'argent (10 mmol/L) à température ambiante. La modification a été effectuée dans l'obscurité pour éviter l'oxydation du nitrate d'argent. Des nanoparticules d'argent sont formées à la surface de la silice par réduction chimique des ions argent à l'état de valence zéro suite à une réaction avec des groupes hydrure de silicium. Les échantillons obtenus ont été filtrés et séchés pendant 12 h à 105 °C dans l'étuve de paille.

De plus, afin d'examiner la stabilité des groupes hydrure de silicium dans l'eau, le TES-SiO₂ a été immergé dans l'eau pendant 24 h et analysé par titrage iodométrique.

2.3. Expériences d'élimination du mercure

Les nanocomposites AgNPs @ SiO₂ et le TES-SiO₂ parent ont été testés pour l'élimination du mercure d'une solution de chlorure de mercure (HgCl₂) à une concentration de 100 mg/L. Dans toutes les expériences, 0,1 g du

nanocomposite a été ajouté dans un ballon conique contenant une solution de 10 ml. Le mélange a été agité en continu à température ambiante pendant 1,5 h puis centrifugé et la solution a été analysée pour le mercure. Les expériences cinétiques ont été réalisées en triple.

2.4. Caractérisation des matériaux et méthodes d'analyse

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés sur les technologies Agilent, spectromètre FTIR Cary série 600 en mode transmission (T) à une gamme de nombres d'onde de 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . La poudre a ensuite été dispersée et les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été enregistrés en utilisant le système de diffraction Rigaku (SmartLab® X-ray) avec une source de rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) à une vitesse de balayage de 0,02 $^\circ \theta \cdot \text{s}^{-1}$ dans la plage 2 θ de 5 à 90 $^\circ$. Les caractéristiques d'adsorption des échantillons ont été obtenues à partir de N 2 isothermes d'adsorption/désorption à basse température à l'aide d'un analyseur de sorption de gaz automatisé Autosorb-iQ. Les isothermes ont été enregistrées dans la plage de pressions relatives, p/p_0 , de 0,005 à 0,991. Les échantillons ont été dégazés pendant 10 h à 150 $^\circ\text{C}$ avant les mesures pour éliminer toute humidité ou contaminants adsorbés. Le logiciel Autosorb-iQ a été utilisé pour calculer les surfaces spécifiques d'échantillons BET (S_{BET}) et BJH (S_{BJH}) en appliquant l'équation BET/BJH aux données d'adsorption. Les propriétés thermiques des échantillons ont été mesurées par analyse thermogravimétrique à l'aide d'un instrument TG/DSA 6000 (analyseur thermique simultané Perkin Elmer 6000) dans la plage de chauffe de 50 à 950 $^\circ\text{C}$ à une vitesse de chauffage de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Un microscope électronique à transmission (JEOL JEM-2100 LaB6) a été utilisé pour étudier la morphologie et la taille des nanoparticules d'argent synthétisées. La distribution granulométrique des échantillons a été analysée sur l'instrument Mastersizer 3000 (Malvern). La concentration de mercure dans les échantillons aqueux a été analysée par l'analyseur de mercure RA-915M (Lumex-Ohio) avec dispositif de pyrolyse (PYRO-915 +).

Tableau 1. Résultats de porosimétrie

Échantillon	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{BJH} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{P}^{a} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$d_{\text{max}}^{\text{b}}$ (nm)
RH-SiO ₂	980	418	1.086	3.055
TES-SiO ₂	285	166	0.895	4.723
0.4 mmol/g AgNPs@SiO ₂	310	160	0.863	5.072

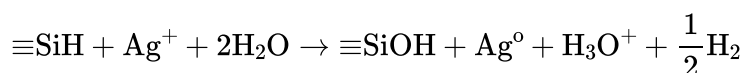
^a V_{P} représente le volume cumulatif des pores de désorption BJH dans la plage de diamètres maximum de 1,7 à 300 nm.

^b d_{max} est la taille maximale des pores de la distribution des pores dérivée de la branche d'adsorption.

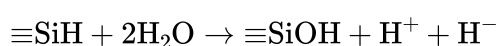
3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation des matériaux

Les groupes hydrure de silicium ancrés à la surface des particules de silice possèdent de faibles propriétés réductrices, qui sont suffisantes pour générer de l'argent zéro-valent chimiquement pur par la réduction du cation argent selon la réaction suivante [39]:



Lors de l'addition de Ag^+ , formation de bulles a été observée, ce qui indique la libération de H₂ gazeux. Le titrage iodométrique a montré une concentration de groupes SiH égale à $0,73 \pm 0,03 \text{ mmol/g}$ ($n = 3$). La concentration de groupes SiH s'est avérée suffisante pour l'élimination complète de l'Ag de la solution, et sur la base des conditions expérimentales, les différentes concentrations de nanoparticules d'argent sur substrat de silice étaient de 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4 mmol Ag/g SiO₂. L'élimination complète de Ag^+ de la solution a été prouvée par un test AgCl. De plus, les groupes Si – H se sont avérés très réactifs car ils disparaissaient après contact avec l'eau. Cela est dû à la réaction suivante [28]:



3.1.1. Porosimétrie

Les échantillons RH-SiO₂ et TES-SiO₂ et l'échantillon d'argent avec la charge la plus élevée (0,4 mmol/g) ont été étudiés afin d'étudier le blocage potentiel des pores du substrat. Le tableau 1 montre les résultats de la porosimétrie d'adsorption d'azote à basse température.

Les échantillons TES-SiO₂ et AgNPs @ SiO₂ ont une surface spécifique beaucoup plus faible que l'échantillon initial de RH-SiO₂. Cela devrait être le résultat de la modification TES de l'échantillon, qui semble recouvrir partiellement la surface de la silice et bloquer les pores. La diminution du volume des pores des échantillons modifiés corrobore cette observation. La superficie de tous les échantillons est considérablement plus élevée que celles rapportées dans la littérature pour la silice biosourcée dérivée d'HR. Par exemple, Chaves et al. [45] ont rapporté des valeurs comprises entre 30 et 153 m²/g pour les silices non traitées et modifiées au silane.

Selon la classification IUPAC, les isothermes peuvent être classés en Type II ou Type III, indiquant des matériaux non poreux ou macroporeux [46]. La boucle d'hystérésis H3 indique que le matériau est composé d'agglomérats ou qu'il présente des pores en forme de fente [47]. Cependant, l'analyse de la distribution de la taille des pores a montré une certaine microporosité et mésoporosité pour l'échantillon RH-SiO₂ et une mésoporosité pour les échantillons TES-SiO₂ et AgNPs @ SiO₂ (Figure 1). La microporosité de RH-SiO₂ est également mise en évidence par la forme de l'isotherme dans la région basse pression ($P/P_0 \leq 0.1$), qui disparaît dans les échantillons modifiés. Cela peut être attribué au blocage des micropores pendant le processus de modification RH. Le diamètre moyen des pores BJH rapporté par Chaves et al. [45] est compris entre 21,2 et 21,8 nm pour les silices non traitées et modifiées au silane.

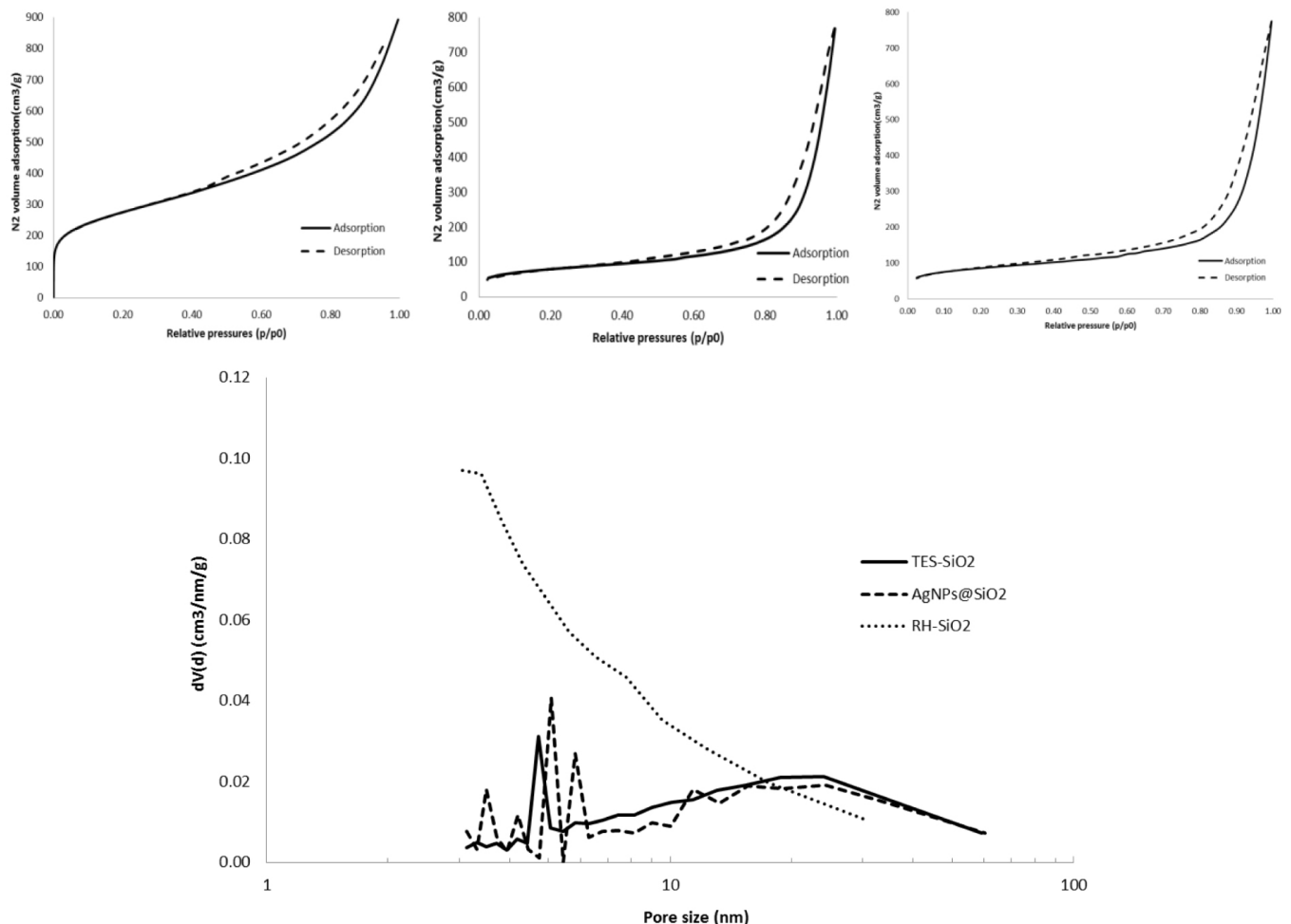


Figure 1. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de RH-SiO₂ (en haut à gauche), TES-SiO₂ (en haut au milieu) et 0,4 mmol/g AgNPs @ SiO₂ (en haut à droite) et distribution de la taille des pores des échantillons (en bas).

3.1.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique de l'échantillon de RH-SiO₂ est illustrée à la figure 2.

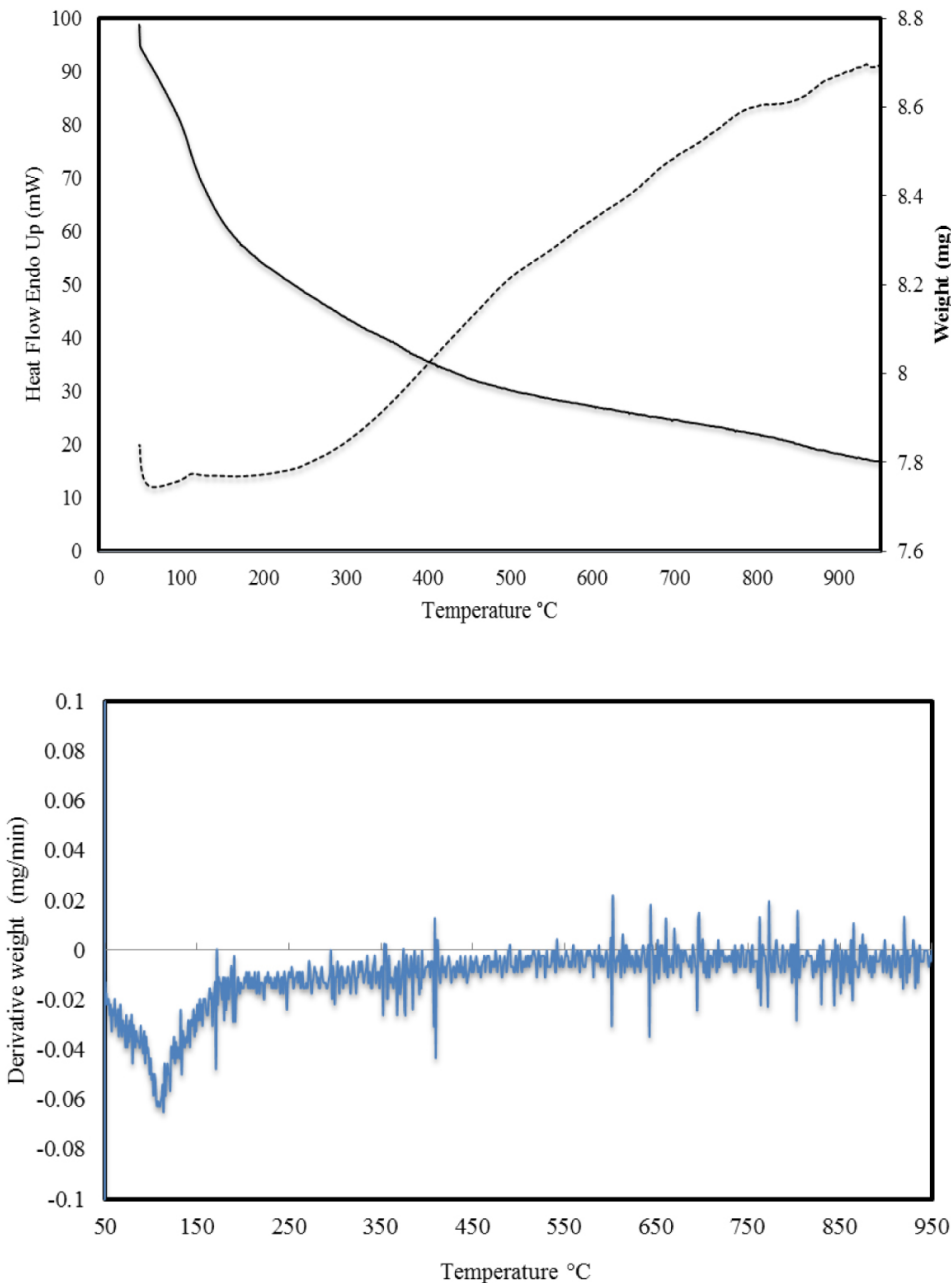


Figure 2. Thermographe de RH-SiO₂ .

D'après les résultats, il s'ensuit que lorsque l'échantillon a été chauffé à 950 °C, une perte de masse monotone s'est produite sur toute la plage de température. Dans la première section de chauffage jusqu'à 100 °C, l'échantillon perd 2% de la masse en raison de l'évaporation de l'eau de la structure de l'échantillon, ce qui est évident à partir de la courbe de consommation d'énergie (ligne pointillée) et de la courbe DTA (figure inférieure). Il y a une perte de masse progressive, mais à partir de 300 °C, une forte consommation d'énergie commence, ce qui indique la combustion du carbone restant dans la structure de la silice. On peut conclure que l'échantillon de RH-SiO₂ est relativement résistant à la chaleur et que la perte de poids totale est de 11,36%. Le TES-SiO₂ et les AgNPs 0,4 mmol/g Les échantillons de SiO₂ ont montré un comportement très similaire avec des pertes de poids de 15,87% et 12,44%, respectivement, ce qui indique que les modifications n'ont pas eu d'effet substantiel sur les propriétés thermiques des matériaux.

3.1.3. Résultats FTIR

Les spectres FTIR d'échantillons vierges, modifiés par TES et de 0,3 mmol/g AgNPs @ SiO₂ sont représentés sur la figure 3 .

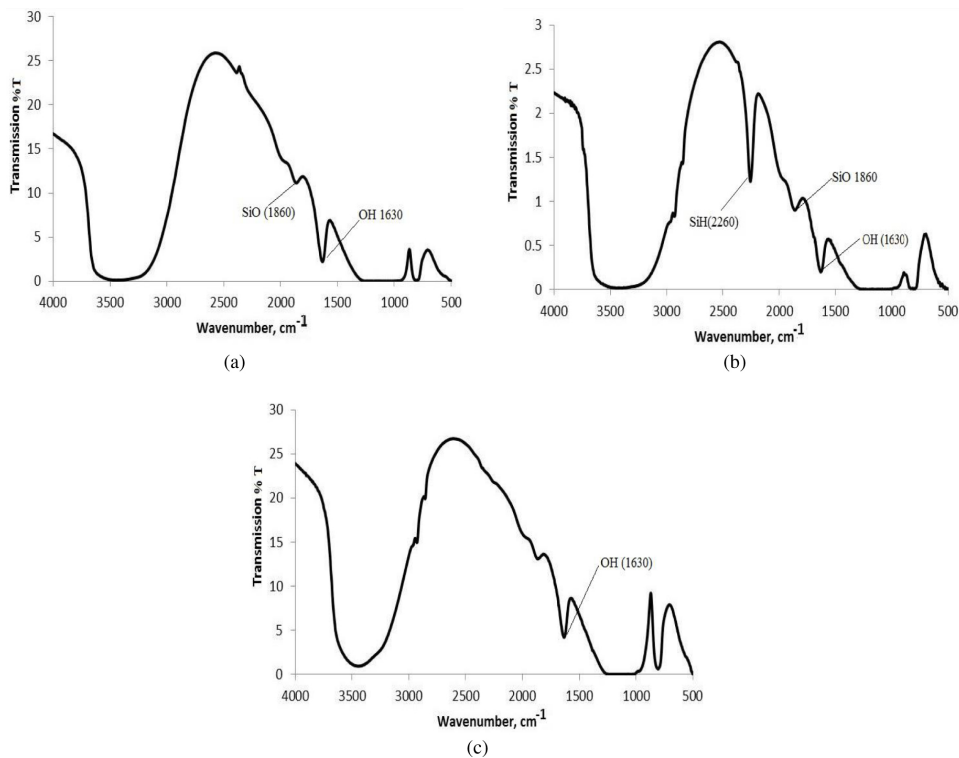


Figure 3. Spectres FTIR de (a) RH-SiO₂, (b) TES-SiO₂ et (c) AgNPs @ SiO₂ .

Les spectres FTIR des échantillons de silice sont caractérisés par la présence d'une large bande d'absorption à 3600–3000 cm⁻¹ correspondant aux vibrations O – H dans les molécules d'eau adsorbées et les groupes silanols de la surface de la silice et une bande très forte entre 1050 et 1200 cm⁻¹, qui peut être attribuée à la bande d'étirement du silanol. Des bandes supplémentaires de silanols peuvent être observées à 870, 1630 et 1860 cm⁻¹ [48]. Après la modification de la silice avec TES, la bande d'absorption SiH avec un maximum à 2260 cm⁻¹ apparaît dans les spectres (figure 3 b). Cette bande correspond aux vibrations d'étirement des liaisons Si – H [49] et disparaît après réaction avec le nitrate d'argent (figure 3 c).

3.1.4. Distribution granulométrique des échantillons de silice initiale et modifiée au silane

La figure 4 montre la distribution granulométrique des échantillons de RH-SiO₂ et TES-SiO₂ .

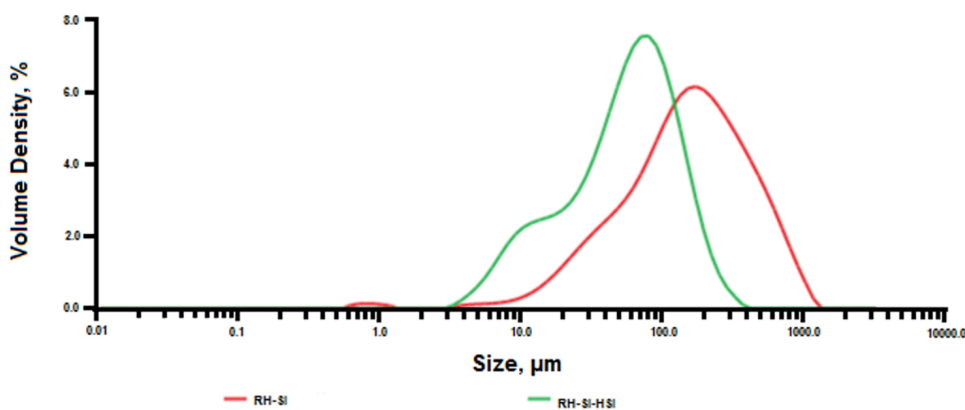


Figure 4. Distribution granulométrique des échantillons de RH-SiO₂ (courbe de droite) et de TES-SiO₂ (courbe de gauche).

D'après les données obtenues, il s'ensuit que dans l'échantillon initial, la granulométrie est comprise entre 10 et 1000 µm, avec un maximum à 200 µm . Cependant, lorsque l'échantillon initial a été modifié avec du TES, la taille des particules a été réduite avec un maximum à 70 µm, avec une distribution granulométrique allant de 3 à 400 µm . Ces changements étaient dus à la modification de l'échantillon initial à 90 °C, qui a finalement conduit soit à la désagrégation, soit à la fusion des particules de silice. Ceci corrobore la diminution drastique de la surface spécifique du TES-SiO₂ (tableau 1) due à une certaine perte de porosité.

3.1.5. Résultats XRD

L'analyse des nanocomposites AgNPs @ SiO₂ est présentée dans le tableau 2 et la figure 11 pour l'échantillon de 0,3 mmol/g. Les échantillons montrent les pics majeurs d'Ag⁰, ce qui confirme la formation réussie de nanoparticules d'argent qui ont une structure cristalline cubique à faces centrées. Le halo de maximum à 1 ° θ correspond à la silice amorphe. La taille des NP a été calculée à l'aide de l'équation Debye – Scherrer et se situait entre 43,08 et 56,63 nm sans aucune tendance pour différents échantillons d'Ag.

Tableau 2. Résultats XRD de 2-thêta (deg) d'AgNPs @ SiO₂ à différentes charges d'Ag

0,1 mmol / g	0,2 mmol / g	0,3 mmol / g	0,4 mmol / g	Nom de phase
21.50	22.12	21.96	21.10	Silice amorphe
38.13 ¹	38.21	38.01	38.00	Argent (1,1,1)
-	-	44.18	43.80 ¹	Argent (2,0,0)
64.10 ¹	64.30	64.38	64.80	Argent (2,2,0)
-	77.02	77.16	78.40	Argent (3,1,1)

¹ Pics très faibles

3.1.6. Résultats SEM et TEM

Une analyse SEM/EDX typique (microscopie électronique à balayage/spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) est présentée dans le tableau 3 et la figure 5 et confirme la présence d'argent sur la surface de la silice.

Table 3. Résultats de la microanalyse spectrale des rayons X à dispersion d'énergie de 0,4 mmol/g AgNPs @ SiO₂

Element	Wt %	At %
%		
C	3.02	6.42
O	29.20	46.60
Na	0.56	0.62
Al	0.90	0.85
Si	40.69	36.99
Cl	5.06	3.64
Ag	20.57	4.87

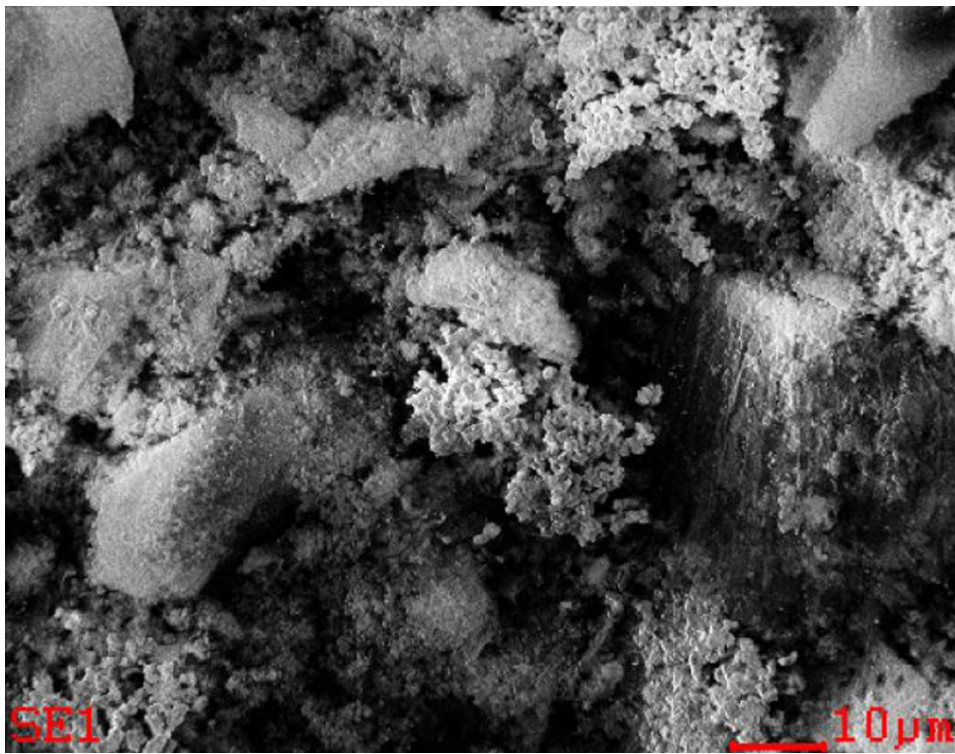


Figure 5. Image MEB de 0,4 mmol/g AgNPs @ SiO₂ .

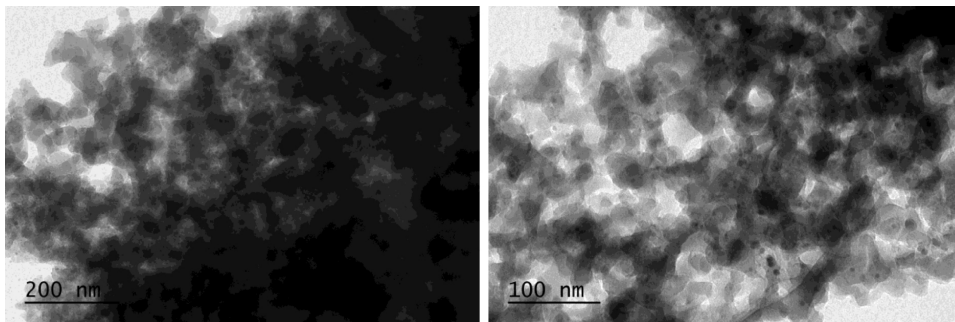
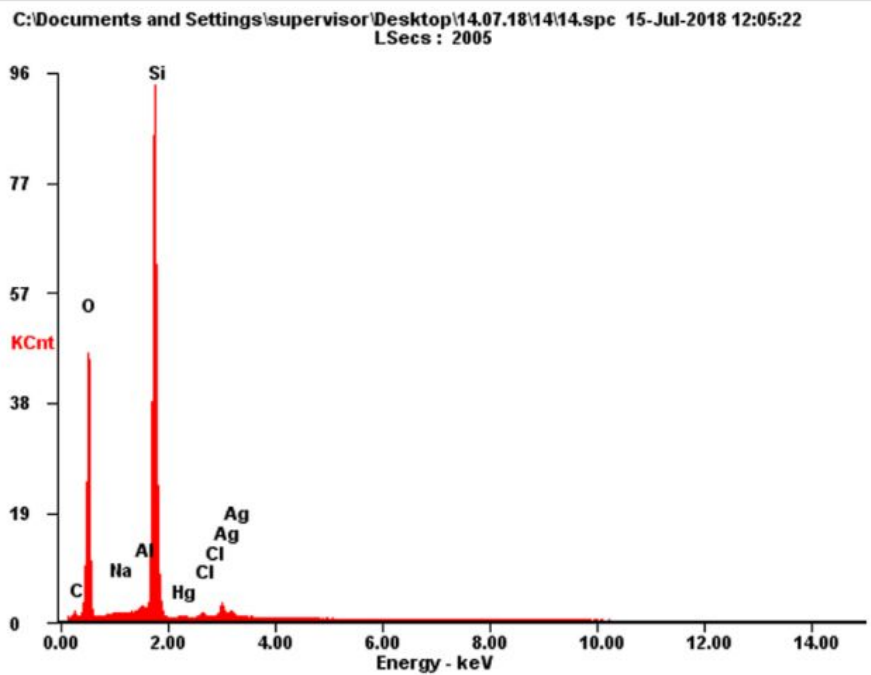


Figure 6. Images TEM de 0,2 mmol/g AgNPs @ SiO₂ après interaction avec Hg.

Tableau 4. Résultats de la microanalyse spectrale des rayons X à dispersion d'énergie de la silice décorée d'argent après interaction avec Hg (0,4 mmol/g AgNPs @ SiO₂)

Element	Wt %	At %
C	1.84	3.46
O	35.63	50.47
Na	0.16	0.16
Al	0.76	0.63
Si	53.77	43.38
Hg	0.67	0.08
Cl	0.70	0.45
Ag	6.48	1.36



La figure 7 montre des images TEM (microscopie électronique à transmission) caractéristiques des nanocomposites avec des NP de forme quasi sphérique et de tailles variables de 4 à 60 nm. On voit également sur les images que les particules ne sont pas agrégées mais étalées sur la surface de la silice. La raison en est que les AgNPs n'apparaissent que sur les sites où les groupes hydrure de silicium sont présents. De plus, la densité de surface des groupes SiH est faible, ce qui empêche également l'agglomération et la stabilité des nanoparticules générées.

3.2. Expériences d'élimination du mercure

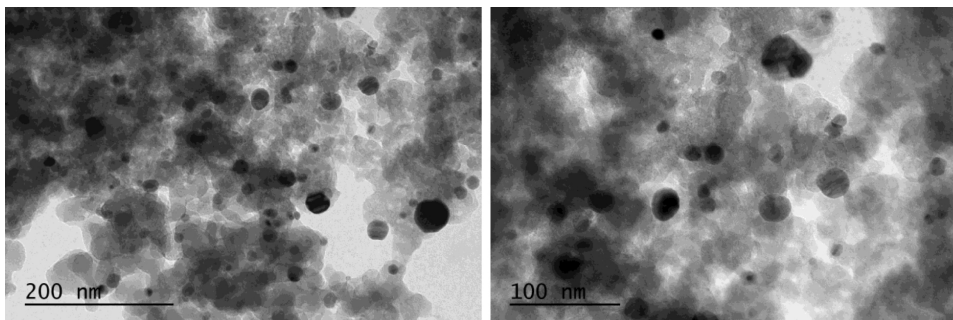


Figure 7. Images TEM de 0,2 mmol/g AgNPs @ SiO₂.

L'élimination du mercure obtenue par les échantillons TES-SiO₂ et AgNPs @ SiO₂ est représentée sur la figure 8 et le rapport molaire calculé Hg/Ag sur la figure 9. Le rapport molaire Hg/Ag basé sur le Hg²⁺ éliminé de la solution et l'Ag⁰ initial sur le matériau est compris entre 0,104 et 0,388. Les lignes pointillées indiquent les valeurs stoechiométriques théoriques attendues si des amalgames sont formés (0,31 et 0,375). Des rapports molaires Hg/Ag inférieurs aux valeurs stoechiométriques théoriques montrent que soit la totalité de l'Ag⁰ n'a pas réagi, soit la quantité de Hg²⁺ dans la solution n'était pas suffisante pour consommer tout l'Ag⁰.

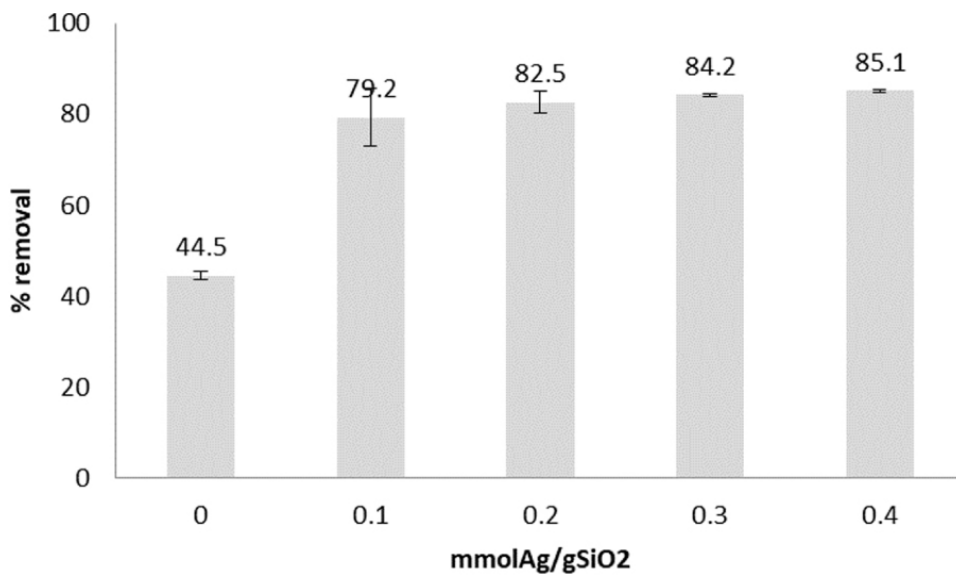


Figure 8. Élimination du Hg^{2+} (0 mmolAg/SiO₂ est l'échantillon TES-SiO₂).

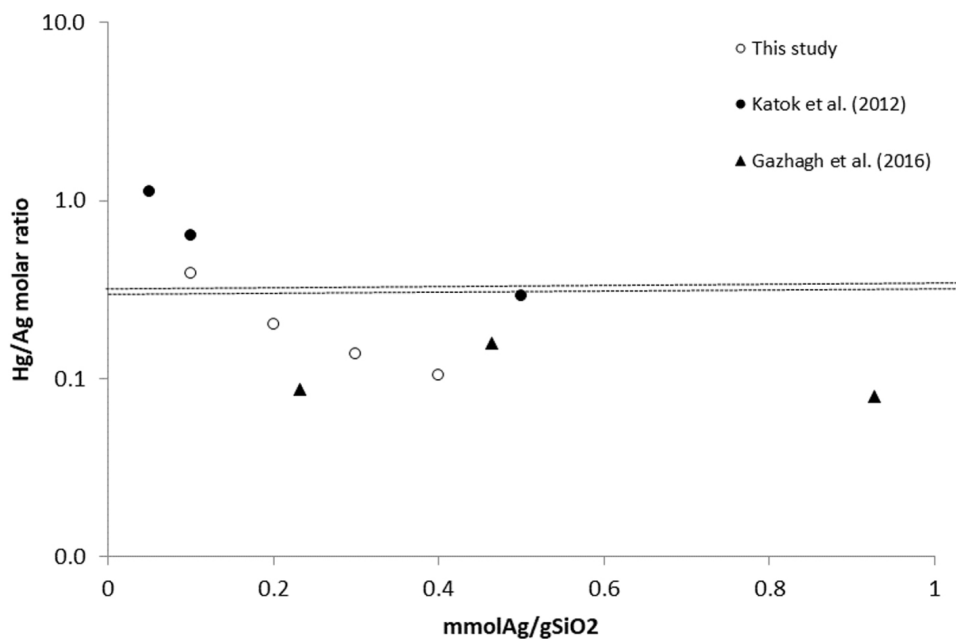
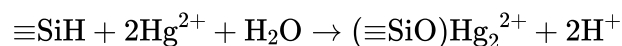


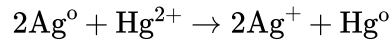
Figure 9. Rapport molaire Hg/Ag.

Comme il est évident, l'échantillon TES-SiO₂ élimine une quantité considérable de Hg. Cela n'est pas surprenant car l'interaction Hg – H a été rapportée dans des études précédentes et suit la réaction [28]:



Les groupes hydrure de silicium sont consommés lors de la modification de l'argent lorsqu'ils réagissent à la fois avec Ag^+ et H_2O . Comme le montre la figure 8, le rapport molaire Hg/Ag dépend de la teneur en Ag du matériau, indiquant que la stoechiométrie de la réaction de surface n'est pas constante. Il s'agit d'un résultat significatif, et il a été prouvé que la teneur en argent est proportionnelle à la taille des NP d'argent [39]. En tenant compte du fait que le temps d'adsorption (1,5 h) n'est probablement pas suffisant pour que le système atteigne l'équilibre, la charge ultime en Hg devrait être plus élevée et donc le rapport Hg/Ag pourrait être plus grand. Ganzarh et coll. [2] ont étudié l'élimination du mercure du HgCl_2 solutions avec des concentrations initiales de 50 à 200 ppm sur silice mésoporeuse modifiée au tétraéthylorthosilicate (SBA-15) imprégnée de nanoparticules d'Ag à 2,5, 5 et 10% p/p (0,23 à 0,93 mmol/g). La silice mésoporeuse modifiée au tétraéthylorthosilicate adsorbé 0,14 mmol Hg/g et le nanocomposite Ag jusqu'à 0,21 mmol Hg/g. Ainsi, la quantité réagissant avec Ag était jusqu'à 0,07 mmolHg/g, ce qui correspond à des rapports molaires Hg/Ag de 0,08 à 0,16. Le rapport Hg/Ag le plus élevé a été atteint pour l'échantillon à 5% p/p. Les auteurs soutiennent que les nanoparticules ont tendance à s'agréger et que leur réactivité est donc entravée et recommandent une quantité de nanoparticules d'argent entre 2,5 et 10% p/p (0,23 à 0,93 mmol/g).

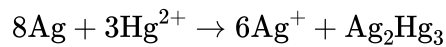
Selon Katok et al. [39], les ions mercure en solution interagissent avec l'argent métal (Ag^0) à un rapport stoechiométrique théorique Hg/Ag de 0,5, ce qui donne un mercure nul-valent [39]:



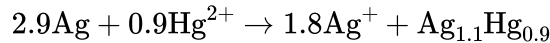
Sur la base de ce rapport stoechiométrique, Katok et al. décrit un effet hyperstoechiométrique, selon lequel le rapport molaire Hg/Ag change en fonction de la taille des AgNPs. Cependant, ce n'est qu'une partie du mécanisme global car l'oxydoréduction est suivie d'autres réactions, y compris la fusion. La réduction et la fusion de Hg^{2+} ont été observées par Henglein et Brancewicz [50] et Henglein [51], qui ont suggéré le mécanisme de réaction suivant entre Hg^{2+} et AgNPs:



Harika et coll. [52] ont étudié la réaction de fusion en faisant réagir par ultrasons du mercure liquide avec une solution aqueuse de nitrate d'argent. Bien que la formation et le rôle des nanoparticules d'argent ne soient pas discutés, les auteurs ont observé de la schachnérite et de la moschellandsbergite et des phases mixtes avec des rapports molaires Hg/Ag de 0,665 à 2. En supposant le rapport de 0,5 dans la réaction redox et la formation de moschellandsbergite, la réaction globale est :



Dans le cas de la schachnérite:



Ainsi, à condition que tout Ag^0 réagisse, l'adsorption physique est négligeable ou soustraite et l'une des réactions d'amalgame ci-dessus se produit, le rapport molaire stoechiométrique global Hg/Ag doit être compris entre 0,31 et 0,375 selon l'amalgame formé. Cependant, d'autres composés pourraient se former, tels que Hg_2Cl_2 et HgO , auquel cas le rapport molaire Hg/Ag peut aller jusqu'à 1. Indépendamment du mécanisme d'élimination du Hg et de la présence d'un effet d'hyperactivité, il semble y avoir une mise à l'échelle du rapport Hg/Ag avec la teneur en argent, et le phénomène nécessite une étude plus approfondie.

Il existe peu de publications sur la formation d'amalgames Hg – Ag à l'échelle nanométrique [52]. Outre la complexité de la réaction, un autre problème est que l'identification des amalgames par XRD en petites concentrations est difficile et seuls quelques pics faibles sont typiquement observés; voir par exemple Katok et al. [39], qui ont d'abord étudié l'hyperstoechiométrie dans un système similaire et identifié la schachnérite. Le même amalgame a été observé par Henglein et Brancewicz [50], mais la réaction s'est déroulée entre des solutions Ag^+ et Hg^{2+} en présence d'un réducteur. Une étude approfondie sur la formation d'amalgames entre les nanoparticules de Hg^0 en vrac et d'Ag est celle de Harika et coll. [52]. Les résultats ont montré qu'en fonction des rapports molaires initiaux Hg/Ag, aucun amalgame, schachnérite, moschellandsbergite et mélange schachnérite/moschellandsbergite ne peut se former.

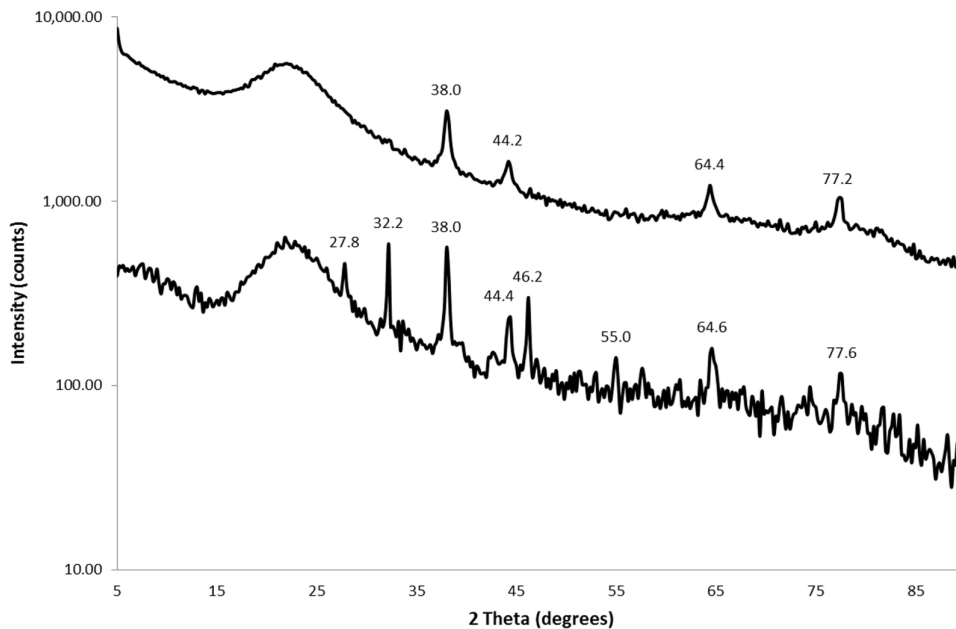


Figure 10. Diagrammes de diffraction des rayons X pour nanoparticules d'argent sur substrat de silice synthétisés à partir d'une concentration d'argent de 0,3 mmol Ag/g SiO₂ (courbe supérieure) et après interaction avec Hg (courbe inférieure).

Les spectres XRD d'un échantillon de nanocomposite AgNPs @ SiO₂ de 0,3 mmol/g après interaction avec le mercure sont présentés sur la figure 10, et les pics identifiés dans les autres échantillons de nanocomposites sont résumés dans le tableau 5. Une caractéristique commune à tous les échantillons est l'absence ou une diminution considérable des pics d'Ag⁰. Les résultats confirment la réaction redox entre AgNPs et Hg²⁺ de la solution. Les amalgames attribuables à ces pics sont la moschellandbergite (Ag₂Hg₃), l'alliage mercure-argent (Ag₂Hg₃) et la luanheite (Ag₃Hg). De plus, il est intéressant de noter l'existence de Hg¹⁺ (calomel, Hg₂Cl₂) et Ag²⁺ (AgO) en surface, ce qui indique l'oxydation progressive de Ag⁰ vers des états d'oxydation plus élevés et la réduction progressive de Hg²⁺. L'existence de Cl⁻ résiduel sur la surface est également confirmée par SEM-EDX (tableau 3), conduisant à la formation de Hg₂Cl₂ et AgCl. Enfin, la formation de HgO montre que le mercure peut être lié à la surface sous forme d'oxyde. Comme il est évident, des différences dans les pics identifiés ont été trouvées même pour le même échantillon traité dans les mêmes conditions (0,3 mmol/g). Ceci est le résultat des très petites quantités de composés formés et donc des pics faibles. De toute évidence, les résultats ne sont pas concluants, mais ils offrent des preuves solides de la formation d'amalgames.

Tableau 5. Pic de diffraction des rayons X d'échantillons AgNPs @ SiO₂ sélectionnés après interaction avec le mercure et le ou les composés identifiés les plus probables par ordre de probabilité

0.1 mmol/g Ag	0.2 mmol/g Ag	0.3 mmol/g Ag	0.3 mmol/g Ag
15.07	15.09	15.11	-
AgO	AgO	AgO	
21.96	22.42	22.31	21.9
SiO ₂ , Hg ₂ Cl ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂ , Hg ₂ Cl ₂
-	-	-	27.88
			AgCl
30.49	30.46	30.56	-
Ag ₂ Hg ₃ *	Ag ₂ Hg ₃ *	Ag ₂ Hg ₃ *	
31.55	31.31	-	-
Ag ₃ Hg	Ag ₃ Hg, Ag ₂ Hg ₃ , HgO		
32.26	32.27	-	32.08
AgCl, Ag ₃ Hg	AgCl, Ag ₃ Hg		AgO
-	-	34.03	-
		AgO, HgO	
-	-	-	38.01
			Ag ₂ Hg ₃ , Ag ⁰
-	-	-	44.39
			Ag ₂ Hg ₃ , Ag ⁰
-	-	46.65	46.27
		AgCl, Ag ₂ Hg ₃ , Hg ₂ Cl ₂	AgCl, Ag ₂ Hg ₃ , Hg ₂ Cl ₂
-	-	-	55.00
			Ag ₂ Hg ₃ , AgCl
-	-	-	64.27
			Ag ₂ Hg ₃ , Ag ⁰
-	-	-	77.9
			Ag ₂ Hg ₃ , Ag ⁰

* Il s'agit d'un alliage mercure-argent différent de l'amalgame moschellandsbergite, qui a la même formule chimique.

Les images SEM (Figure 11) et TEM (Figure 6) montrent clairement que AgNPs @ SiO₂ interagit avec les ions mercure. Ces images montrent que la morphologie de l'échantillon change radicalement; c'est-à-dire qu'après interaction avec le mercure, la surface devient hétérogène, des agglomérations se forment et les nanoparticules disparaissent.

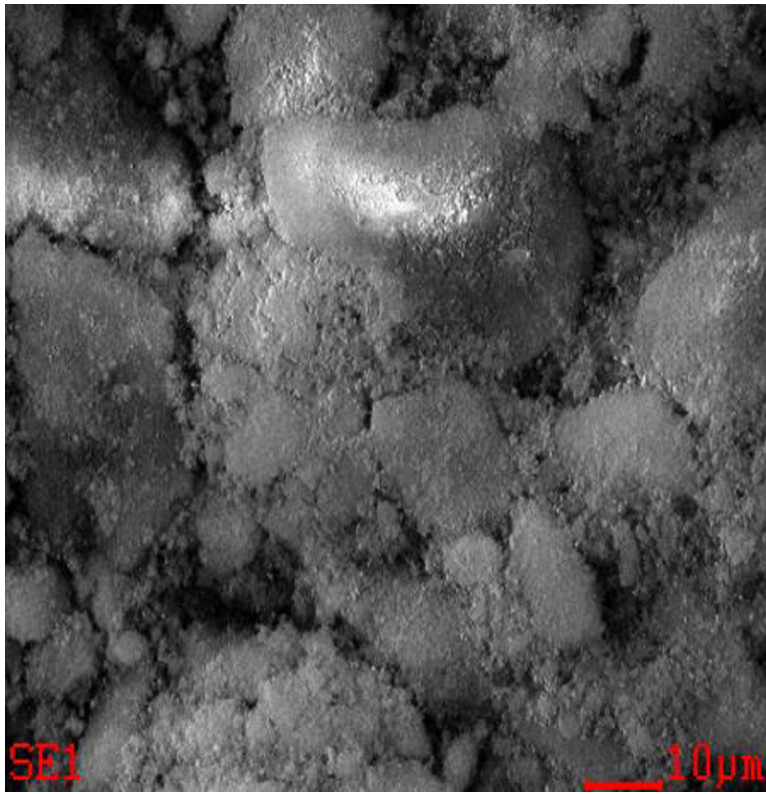


Figure 11. Image MEB de 0,4 mmol/g AgNPs @ SiO₂ après interaction du mercure.

4. Conclusions

La silice biosourcée a été synthétisée à partir de RH et utilisée comme substrat pour la formation de nanocomposites d'argent avec des teneurs en Ag de 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4 mmol/g de SiO₂. Les résultats ont démontré que l'affinité des nanocomposites AgNPs @ SiO₂ pour le mercure est élevée en raison d'une combinaison d'adsorption et de réactions argent-mercure et chlorure de mercure. Les mesures XRD indiquent que de la chlorargyrite, du calomel et des amalgames se forment à la surface du matériau. La stoechiométrie de la réaction de fusion semble évoluer avec la teneur en argent, mais aucune hyperstoechiométrie n'a été observée. L'observation de la réaction de fusion et de la mise à l'échelle de la réactivité sont prometteuses mais non concluantes, et des expériences et des caractérisations plus détaillées sont nécessaires.

Remerciements

Cette recherche a été financée par le projet de l' Université Nazarbayev ORAU Hyperstoichiometry Activité en métal Nanoparticule Interaction (HYPER Activ), SOE 2015 009 (2015-2018) et en partie financée par le projet de l' Université Nazarbayev ORAU nobles hyper-activité des métaux hétérogènes non catalytique et réactions catalytiques (HYPERMAT), SOE2019012 (2019-2021), Grant Number 110119FD4536.

Bibliographie

1. N. Nabbou; M. Belhachemi; M. Boumelik; T. Merzougui; D. Lahcene; Y. Harek; A. A. Zorpas; M. Jeguirim Removal of fluoride from groundwater using natural clay (kaolinite): Optimization of adsorption conditions, *Comptes Rendus Chim.*, Volume 22 (2019), pp. 105-112
2. M. A. A. Ganzagh; M. Yousefpour; Z. Taherian The removal of mercury (II) from water by Ag supported on nanomesoporous silica, *J. Chem. Biol.*, Volume 9 (2016), pp. 127-142
3. M. Coulibaly; D. Bamba; N. A. Yao; E. G. Zoro; M. El Rhazi Some aspects of speciation and reactivity of mercury in various matrices, *Comptes Rendus Chim.*, Volume 19 (2016), pp. 832-840
4. D. A. Atwood; M. K. Zaman *Developments in Mercury Science*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006
5. P. I. Girginova; A. L. Daniel-da-Silva; C. B. Lopes; P. Figueira; M. Otero; V. S. Amaral; E. Pereira; T. Trindade Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg from water, *J. Colloid Interface Sci.*, Volume 345 (2010), pp. 234-240
6. S. Heaven; M. A. Ilyushchenko; I. M. Kamberov; M. I. Politikov; T. W. Tanton; S. M. Ullrich; E. P. Yanin Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: II. Floodplain soils and riverbank silt

- deposits, *Sci. Total Environ.*, Volume 260 (2000), pp. 45-55
7. S. M. Ullrich; M. A. Ilyushchenko; I. M. Kamberov; T. W. Tanton Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant. Part I: Sediment and water contamination of Lake Balkyldak and the River Irtysh, *Sci. Total Environ.*, Volume 381 (2007), pp. 1-16
 8. A. V. Korobeinyk; V. J. Inglezakis; V. Yapiyev Assessment of total mercury content in water of the Balkyldak Lake-Assessment of total mercury content in water of the Balkyldak, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, Volume 167 (2018), 012006 pages
 9. W. H. Schroeder; J. Munthe; O. Lindqvist Cycling of mercury between water, air, and soil compartments of the environment, *Water. Air. Soil Pollut.*, Volume 48 (1989), pp. 337-347
 10. Q. Wang; D. Kim; D. D. Dionysiou; G. A. Sorial; D. Timberlake Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems - A literature review, *Environ. Pollut.*, Volume 131 (2004), pp. 323-336
 11. M. V. T. Gomes; R. R. de Souza; V. S. Teles; É. Araújo Mendes Phytoremediation of water contaminated with mercury using *Typha domingensis* in constructed wetland, *Chemosphere*, Volume 103 (2014), pp. 228-233
 12. K. Saranya; A. Sundaramanickam; S. Shekhar; S. Swaminathan; T. Balasubramanian Bioremediation of mercury by vibrio fluvialis screened from industrial effluents, *Biomed Res. Int.*, Volume 2017 (2017), pp. 1-6
 13. S. Chiarle; M. Ratto; M. Rovatti Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption, *Water Res.*, Volume 34 (2000), pp. 2971-2978
 14. F.-S. Zhang; J. O. Nriagu; H. Itoh Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge, *Water Res.*, Volume 39 (2005), pp. 389-395
 15. A. Chojnacki; K. Chojnacka; J. Hoffmann; H. Górecki The application of natural zeolites for mercury removal: From laboratory tests to industrial scale, *Miner. Eng.*, Volume 17 (2004), pp. 933-937
 16. A. Azimi; A. Azari; M. Rezakazemi; M. Ansarpour Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review, *ChemBioEng Rev.*, Volume 4 (2017), pp. 37-59
 17. M. Arshadi; F. Mousavinia; A. Khalafi-Nezhad; H. Firouzabadi; A. Abbaspourrad Adsorption of mercury ions from wastewater by a hyperbranched and multi-functionalized dendrimer modified mixed-oxides nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, Volume 505 (2017), pp. 293-306
 18. M. Goyal; M. Bhagat; R. Dhawan Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns, *J. Hazard. Mater.*, Volume 171 (2009), pp. 1009-1015
 19. B. Tawabini; S. Al-Khalidi; M. Atieh; M. Khaled Removal of mercury from water by multi-walled carbon nanotubes, *Water Sci. Technol.*, Volume 61 (2010), pp. 591-598
 20. Z. Tauanov; P. E. Tsakiridis; S. V. Mikhalovsky; V. J. Inglezakis Synthetic coal fly ash-derived zeolites doped with silver nanoparticles for mercury (II) removal from water, *J. Environ. Manage.*, Volume 224 (2018), pp. 164-171
 21. O. Fardmousavi; H. Faghihian Thiol-functionalized hierarchical zeolite nanocomposite for adsorption of Hg from aqueous solutions, *Comptes Rendus Chim.*, Volume 17 (2014), pp. 1203-1211
 22. C. He; L. Ren; W. Zhu; Y. Xu; X. Qian Removal of mercury from aqueous solution using mesoporous silica nanoparticles modified with polyamide receptor, *J. Colloid Interface Sci.*, Volume 458 (2015), pp. 229-234
 23. L. Salmon; L. Catala Spin-crossover nanoparticles and nanocomposite materials, *Comptes Rendus Chim.*, Volume 21 (2018), pp. 1230-1269
 24. S. Kumar; P. Sangwan; V. R. M. Dhankhar; S. Bidra Utilization of rice husk and their ash: a review, *J. Chem. Environ. Sci.*, Volume 1 (2013), pp. 126-129
 25. S. Azat; A. V. Korobeinyk; K. Moustakas; V. J. Inglezakis Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan, *J. Clean. Prod.*, Volume 217 (2019), pp. 352-359
 26. S. A. Abo-El-Enein; M. A. Eissa; A. A. Diafullah; M. A. Rizk; F. M. Mohamed Removal of some heavy metals ions from wastewater by copolymer of iron and aluminum impregnated with active silica derived from rice husk ash, *J. Hazard. Mater.*, Volume 172 (2009), pp. 574-579
 27. L. Sun; K. Gong Silicon-based material from rice husks and their applications, *Ind. Eng. Chem.*, Volume 40 (2011), pp. 5861-5877
 28. K. V. Katok; R. L. D. Whitby; F. Fayon; S. Bonnamy; S. V. Mikhalovsky; A. B. Cundy Synthesis and application of hydride silica composites for rapid and facile removal of aqueous mercury, *ChemPhysChem.*, Volume 14 (2013), pp. 4126-4133
 29. B. Li; M. Li; J. Zhang; Y. Pan; Z. Huang; H. Xiao Adsorption of Hg (II) ions from aqueous solution by diethylenetriaminepentaacetic acid-modified cellulose, *Int. J. Biol. Macromol.*, Volume 122 (2019), pp. 149-156
 30. Z. Shang; L. Zhang; X. Zhao; S. Liu; D. Li Removal of Pb (II), Cd (II) and Hg (II) from aqueous solution by mercapto-modified coal gangue, *J. Environ. Manage.*, Volume 231 (2019), pp. 391-396
 31. Z. Zhou; X. Liu; J. Xu; X. E. Cao; X. Zhu Elemental mercury removal over a novel starch-modified MnOx/bentonite composite, *Fuel Process. Technol.*, Volume 187 (2019), pp. 16-20

32. E. Y. Ionashiro; F. L. Fertonani (Thermogravimetry (TG) applied to the study of the reaction of mercury with platinum \pm rhodium alloy, 383 (2002))
33. R. Khunphonoi; P. Khamdahsag; S. Chiarakorn; N. Grisdanurak; A. Paerungruang; S. Predapitakkun Enhancement of elemental mercury adsorption by silver supported material, *J. Environ. Sci. (China)*, Volume 32 (2015), pp. 207-216
34. S.-I. Lo; P.-C. Chen; C.-C. Huang; H.-T. Chang Gold nanoparticle–aluminum oxide adsorbent for efficient removal of mercury species from natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, Volume 46 (2012), pp. 2724-2730
35. G. Luo; H. Yao; M. Xu; X. Cui; W. Chen; R. Gupta; Z. Xu Carbon nanotube-silver composite for mercury capture and analysis, *Energy and Fuels*, Volume 24 (2010), pp. 419-426
36. J. Arbiol; V. Puentes; I. Ojea-jime (Citrate-coated gold nanoparticles as smart scavengers for mercury (II) removal from polluted waters, (2012) 2253–2260)
37. M. S. Bootharaju; T. Pradeep Uptake of toxic metal ions from water by naked and monolayer protected silver nanoparticles: An x-ray photoelectron spectroscopic investigation, *J. Phys. Chem. C*, Volume 114 (2010), pp. 8328-8336
38. A. M. Fernández Solarte; J. Villarroel-Rocha; C. F. Morantes; M. L. Montes; K. Sapag; G. Curutchet; R. M. Torres Sánchez Insight into surface and structural changes of montmorillonite and organomontmorillonites loaded with Ag, *Comptes Rendus Chim.*, Volume 22 (2019), pp. 142-153
39. K. V. Katok; R. L. D. Whitby; T. Fukuda; T. Maekawa; I. Bezverkhyy; S. V. Mikhalovsky; A. B. Cundy Hyperstoichiometric interaction between silver and mercury at the nanoscale, *Angew. Chemie Int. Ed.*, Volume 51 (2012), pp. 2632-2635
40. K. Haddad; S. Jellali; M. Jeguirim; A. Ben Hassen Trabelsi; L. Limousy Investigations on phosphorus recovery from aqueous solutions by biochars derived from magnesium-pretreated cypress sawdust, *J. Environ. Manage*, Volume 216 (2018), pp. 305-314
41. Z. Belala; M. Jeguirim; M. Belhachemi; F. Addoun; G. Trouvé Biosorption of copper from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste, *Environ. Chem. Lett.*, Volume 9 (2011), pp. 65-69
42. A. Chouchene; M. Jeguirim; G. Trouvé Biosorption performance, combustion behavior, and leaching characteristics of olive solid waste during the removal of copper and nickel from aqueous solutions, *Clean Technol. Environ. Policy*, Volume 16 (2014), pp. 979-986
43. K. Frikha; L. Limousy; J. Bouaziz; S. Bennici; K. Chaari; M. Jeguirim Elaboration of alumina-based materials by solution combustion synthesis: A review, *Comptes Rendus Chim.*, Volume 22 (2019), pp. 206-219
44. T. R. Crompton Analysis of Organoaluminium and Organozinc Compounds, Pergamon, 1968
45. M. R. M. Chaves; E. R. Dockal; R. C. R. Souza; P. M. Büchler Biogenic modified silica as a sorbent of cadmium ions: Preparation and characterization, *Environ. Technol.*, Volume 30 (2009), pp. 663-671
46. D. D. Do Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, 1998
47. Z. A. Allothman A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials, *Materials (Basel)*, Volume 5 (2012), pp. 2874-2902
48. H. A. Benesi; A. C. Jones An infrared study of the water-silica gel system, *J. Phys. Chem.*, Volume 63 (1959), pp. 179-182
49. L. J. Bellamy The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, London, 1975
50. A. Henglein; C. Brancewicz Absorption spectra reactions of colloidal bimetallic nanoparticles containing mercury, *Chem. Mater.*, Volume 9 (1997), pp. 2164-2167
51. A. Henglein Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O, CCl, and some metal ions, *Chem. Mater.*, Volume 10 (1998), pp. 444-450
52. V. K. Harika; V. B. Kumar; A. Gedanken One-pot sonochemical synthesis of Hg–Ag alloy microspheres from liquid mercury, *Ultrason. Sonochem.*, Volume 40 (2018), pp. 157-165