

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
PAIX-TRAVAIL-PATRIE

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE

CENTRE DE RECHERCHE ET
DE FORMATION DOCTORALE
EN SCIENCES, TECHNOLOGIES
ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE
ET APPLICATIONS



REPUBLIC OF CAMEROON
PEACE-WORK-FATHERLAND

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF
INORGANIC CHEMISTRY

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCES

DOCTORATE RESEARCH UNIT
FOR CHEMISTRY AND
APPLICATIONS

LABORATOIRE DE CHIMIE-PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Applied Physical and Analytical Chemistry Laboratory

Équipe de recherche : Physico-Chimie de l'Environnement

**Élaboration assistée par plasma d'air humide des
composés hybrides organo-minéraux magnétiques à base
de *Eichhornia crassipes* (jacinthe d'eau) pour la
dépollution des effluents issus de l'industrie minière de la
Région de l'Est-Cameroun**

THESE DE DOCTORAT Ph.D

Rédigée par : MILOH Néhémie

Master en Chimie

Matricule : 14J2562

Co-Direction

MOUNTAPMBEME K. Patrick

Professeur (UMa)



ACAYANKA Elie

Maître de Conférences (UY I)

Année 2025

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
PALX-TRAVAIL-PATRIE

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

BP 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON
PEACE-WORK-FATHERLAND

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

B.O. Box 812 Yaoundé

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Attestation de correction du manuscrit de thèse de Doctorat/Ph.D

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **MILOH Néhémie**, Matricule **14J2562**, soutenance autorisée par la correspondance N°25--1371/UYI/VR-EPDTIC/DAAC/DA-AAC/DRD/SR/SR-A/AIc du 04 Avril 2025 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 21 Avril 2025 ont été réellement effectuées et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

En foi de quoi la présente attestation est établie et lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le... **28/04/2025**

Président du Jury

Pr LAMINSI Samuel

Rapporteurs

Pr ACAYANKA Elie

Pr MOUNTAPMBEME K. Patrick

Examineurs

Pr HAMBATE G. Valéry

Pr TCHAKOUTE K. Hervé

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix-travail-Patrie
UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTE DES SCIENCES
B.P. 812 Yaoundé,
Département de Chimie Inorganique
Tél: (237) 22 80 74 79



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace-work-Fatherland
UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE
P.O Box 812 Yaoundé
Department of Inorganic Chemistry
Tel: (237) 22 80 74 79

RAPPORT DE SOUTENANCE DE LA THÈSE DE DOCTORAT/Ph.D DE MONSIEUR MILOH NEHEMIE

Le Lundi 21 avril 2025 à 13H30min dans la salle S01/S02 du bloc pédagogique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, **Monsieur Miloh Nehemie**, matricule **14J2562**, étudiant de l'UFRD-Chimie et Applications (CFRD-STG) a soutenu une thèse de Doctorat/PhD sur le sujet : «Élaboration assistée par plasma d'air humide des composés hybrides organo-minéraux magnétiques à base de *Eichhornia crassipes* (jacinthe d'eau) pour la dépollution des effluents issus de l'industrie minière de la région de l'Est-Cameroun».

Le jury était composé de :

Président : LAMINSI SAMUEL, Professeur, Université de Yaoundé I

Rapporteurs : ACAYANKA ELIE, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I
MOUNTAPMBEME K. PATRICK, Professeur, Université de Maroua

Membres : HAMBATE NGOMDJE VALERIE, Professeur, Université de Maroua
TCHAKOUTE KOUAMO Hervé, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Pendant près de 40 minutes, le candidat a présenté de manière synthétique, en utilisant les outils modernes de communication, l'essentiel de son travail dont la qualité des résultats a été appréciée. L'exposé a démontré la maturité du candidat sur le plan pédagogique.

Cet exposé a été suivi d'un échange entre le jury et le candidat ; échange qui a mis en exergue la très bonne maîtrise du sujet par l'impétrant qui a donné des réponses satisfaisantes à la plupart des questions posées par le jury.

Le travail de **Monsieur Miloh Nehemie** est original et s'inscrit dans une démarche scientifique cherchant à apporter des solutions durables aux problèmes épineux d'eutrophisation et de pollution minière en Afrique subsaharienne en général et dans la région de l'Est-Cameroun en particulier. Le mérite de cette thèse tient tout d'abord au choix des matériaux locaux notamment la jacinthe d'eau qui est une plante envahissante dangereuse ayant d'énormes impacts négatifs sur les écosystèmes aquatiques en raison de sa croissance rapide et incontrôlable et de son éradication difficile. D'autre part, la cire d'abeille (Cera Alba) qui est un déchet de nid d'abeille abandonné après l'extraction du miel. Les résultats concluants ont été obtenus avec une capacité d'élimination de 47,20 mg/g et 36,99 mg/g respectivement pour les organo-minéraux de Mercure et de Fer.

Eu égard à ce qui précède, le jury, à l'unanimité de ses membres a décidé de décerner à **Monsieur Miloh Nehemie**, le diplôme de **Doctorat/PhD** en Chimie de l'Université de Yaoundé I, Spécialité Chimie Inorganique, Option Physico-Chimie de l'Environnement, avec la mention **Très Honorable**.

Le Président

Pr. LAMINSI SAMUEL

Les Rapporteurs

Pr. ACAYANKA ELIE

Pr. MOUNTAPMBEME K. PATRICK

Les Membres

Pr. HAMBATE N. VALERIE

Pr. TCHAKOUTE K. Hervé

« Élaboration assistée par plasma d'air humide des composés hybrides organo-minéraux magnétiques à base de *Eichhornia crassipes* (jacinthe d'eau) pour la dépollution des effluents issus de l'industrie minière de la Région de l'Est-Cameroun »

“Plasma-assisted wet air development of magnetic organo-mineral hybrid compounds based on *Eichhornia crassipes* (water hyacinth) for the decontamination of effluent from the mining industry in the East-Cameroon region”

Présentée et soutenue publiquement par M. MILOH Néhémie le 21 Avril 2025 à 13h30 dans la salle S01/S02 du bloc pédagogique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

Jury :

Président du jury : **LAMINSI Samuel**, *Professeur*, Université de Yaoundé I,


Rapporteurs : **ACAYANKA Elie**, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I,

MOUNTAPMBEME K. Patrick, *Professeur*, Université de Maroua

Membres : **HAMBATE GOMDJE Valery**, *Professeur*, Université de Maroua,

TCHAKOUTE K. Hervé, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I,

Liste protocolaire

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I FACULTE DES SCIENCES Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques		THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I FACULTY OF SCIENCE Division of Programming and Follow-up of Academic Affairs
LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS		LIST OF PERMANENT TEACHING STAFF

ANNÉE ACADEMIQUE 2025

(Par Département et par Grade)

ADMINISTRATION

DOYEN : OWONO OWONO Luc Calvin, *Professeur*

VICE-DOYEN / DPSAA : NDJIGUI Paul-Désiré, *Professeur*

VICE-DOYEN / DSSE : NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*

VICE-DOYEN / DRC : NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*

Ch ef Division Administrative et Financière : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal,
Maître de Conférences

Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Sclolarité DAARS :
AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (43)

N°	NOMS ET PRÉNOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste
7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste

9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10.	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
11.	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
12.	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	<i>Chef DAF / FS</i>

Liste protocolaire

13.	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste
14.	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
15.	DJUIDJE NGOUNOU Marceline	Maître de Conférences	En poste
16.	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
17.	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	<i>VD/FS/Univ Ebwa</i>
18.	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
19.	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
20.	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
21.	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
22.	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
23.	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	<i>Doyen FS / UDs</i>
24.	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
25.	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
26.	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
27.	PECHANGOU NSANGO Sylvain	Maître de Conférences	En poste
28.	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste

29.	AKINDEH MBUH NJI	Chargé de Cours	En poste
30.	BEBEE Fadimatou	Chargée de Cours	En poste
31.	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargé de Cours	En poste
32.	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
33.	FOUPOUAPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
34.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
35.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargé de Cours	En poste
36.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
37.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste

38.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Assistant	En Poste
39.	ELLA Fils Armand	Assistant	En Poste
40.	EYENGA Eliane Flore	Assistant	En Poste
41.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Assistant	En Poste
42.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Assistant	En Poste
43.	WOGUIA Alice Louise	Assistant	En Poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (49)

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	<i>DAARS/FS</i>
2.	DIMO Théophile	Professeur	En Poste

Liste protocolaire

3.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En Poste
4.	DZEUFLET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En Poste
5.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeur	<i>CD et Vice Doyen/FMSB/UIYI</i>
6.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	<i>Chef de Département(a.i)</i>
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	<i>Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE</i>
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste

12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	<i>Vice Doyen/ Uté Ebwa</i>
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste
16.	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épouse FOTSING	Maître de Conférences	En poste
17.	JATSA BOUKENG Hermine épouse MEGAPTCHÉ	Maître de Conférences	En Poste
18.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste
20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MEGNEKOU Rosette	Maître de Conférences	En poste
23.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
24.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
25.	MONY Ruth épouse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
26.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEGUIM TSOFAK Florence	Maître de Conférences	En poste
28.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste

31.	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargé de Cours	En poste
32.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
33.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
34.	FEUGANG YOUNSSI François	Chargé de Cours	En poste
35.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargé de Cours	En poste
36.	GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste
37.	KOGA MANG DOBARA	Chargé de Cours	En poste
38.	LEME BANOCK Lucie	Chargé de Cours	En poste
39.	MAPON NSANGO Indou	Chargé de Cours	En poste

Liste protocolaire

40.	METCHI DONFACK MIREILLE FLAURE EPSE GHOUMO	Chargé de Cours	En poste
41.	NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
42.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	<i>Chef Div. Uté Bamenda</i>
43.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
44.	TADU Zephyrin	Chargé de Cours	En poste
45.	YEDE	Chargé de Cours	En poste
46.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste

47.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste
48.	NDENGUE Jean De Matha	Assistant	En poste
49.	ZEMO GAMO Franklin	Assistant	En poste

3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (32)

1.	AMBANG Zachée	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste
3.	MBOLO Marie	Professeur	En poste
4.	MOSSEBO Dominique Claude	Professeur	En poste
5.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste
6.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste

7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	BIYE Elvire Hortense	Maître de Conférences	En poste
9.	MAHBOU SOMO TOUKAM. Gabriel	Maître de Conférences	En poste
10.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
11.	MBARGA BINDZI Marie Alain	Maître de Conférences	<i>DAAC /UDla</i>
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	<i>CT / MINRESI</i>
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA JEAN MICHEL	Maître de Conférences	En poste

17.	DJEUANI Astride Carole	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE CHRISTELLE	Chargé de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargé de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargé de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL ANNIE CLAUDE	Chargé de Cours	<i>En détachement/UNESCO MALI</i>
24.	GODSWILL NTSOMBOH	Chargé de Cours	En poste

Liste protocolaire

	NTSEFONG		
25.	KABELONG BANAHO Louis-Paul-Roger	Chargé de Cours	En poste
26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargé de Cours	En poste
31.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Assistant	En poste
32.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste

4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (27)

1.	GHOGOMU Paul MINGO	Professeur	<i>Ministre Chargé de Mission PR</i>
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	<i>CT MINRESI</i>
4.	NENWA Justin	Professeur	En poste
5.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	<i>Vice Chancellor/UB</i>
6.	NJIOMOU C. épse DJANGANG	Professeur	En poste
7.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste

1.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
2.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
3.	KAMGANG YOUBI Georges	Maître de Conférences	En poste
4.	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
5.	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
6.	MBEY Jean Aime	Maître de Conférences	En poste
7.	NDI NSAMI Julius	Maître de Conférences	<i>Chef de Département</i>
8.	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	<i>Sénatrice/SENAT</i>
9.	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
10.	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
11.	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
12.	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	<i>Chef Service/ ENS Bertoua</i>
13.	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
14.	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste

1.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste
2.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste
3.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste
4.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste

Liste protocolaire

5.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste
6.	BOYOM TATCHEMO Franck W.	Chargé de Cours	En Poste
7.	LEKENE NGOUATEU Rene Blaise	Assistant	En Poste
8.	DANTIO NGUELA Christian Brice	Assistant	En Poste

6- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (34)

1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	<i>Vice-Doyen / DPSAA</i>
2.	DONGO Etienne	Professeur	<i>Vice-Doyen/FSE/UIYI</i>
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	<i>Chef de Département UDS</i>
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Recteur UBertoua/ Chef de Département</i>
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste

7.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conférences	En poste
8.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conférences	En poste
9.	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conférences	En poste
11.	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conférences	En poste
12.	KOUAM Jacques	Maître de Conférences	En poste
13.	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conférences	En poste
14.	NGO MBING Joséphine	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINRESI</i>
15.	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	<i>C.E.A/ MINESUP</i>
16.	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	<i>Dir ENS/Uté Bertoua</i>
17.	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
18.	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conférences	En poste
19.	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conférences	En poste
20.	OUAHOUE WACHE Blandine M.	Maître de Conférences	En poste
21.	ZONDEGOUNBA Ernestine	Maître de Conférences	En poste

22.	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
23.	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
24.	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
25.	NGOMO Orléans	Chargée de Cours	En poste
26.	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
27.	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
28.	SIELINOU TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
29.	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
30.	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste

Liste protocolaire

31.	TSAMO TONTSA Armelle	Chargé de Cours	En poste
32.	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste

33.	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste
-----	---------------------	-----------	----------

6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)			
	BODO Bertrand	Professeur	<i>Chef de Département</i>

7- DÉPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)			
--	--	--	--

1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	<i>Chef de Division des SI/ MINESUP</i>
2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	<i>Inspecteur Général Académique/ MINESUP</i>

3.	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste
4.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste

5.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Chargé de Cours	<i>Chef de Cellule MINFOPRA</i>
6.	AMINOU HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargé de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
11.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
12.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
13.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
14.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
15.	MONTHE DJIADEU Valery M.	Chargé de Cours	En poste
16.	NZEKON NZEKO'O ARMEL JACQUES	Chargé de Cours	En poste
17.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	<i>Directeur Adjoint ENSET Ebolowa</i>
18.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

19.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
20.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Assistant	En poste

Liste protocolaire

21.	MAKEMBE. S . Oswald	Assistant	<i>Directeur CUTI</i>
22.	NKONDOCK. MI. BAHANACK.N.	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (33)

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	<i>Chef de Département</i>
----	-----------------------	------------	----------------------------

2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	<i>Chef de Division/ENSPY</i>
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	<i>Chef de Département de modélisation et applications industrielles/ENSPY</i>
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	<i>VDRC/FS/UYI</i>
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	<i>Directeur/AIMS Rwanda</i>
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste

10.	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINEPAT</i>
11.	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	BITYE MVONDO Esther	Chargé de Cours	En poste
13.	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
14.	DJIADEU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
15.	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
16.	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
17.	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
18.	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
19.	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
20.	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	<i>Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa</i>
21.	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
22.	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
23.	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
24.	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
25.	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	<i>En stage</i>

Liste protocolaire

26.	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Chargé de Cours	En poste
27.	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
28.	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste

29.	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
30.	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
31.	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
32.	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
33.	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste

9- DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)

1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeur	<i>VICE-DOYEN / DSSE</i>
3.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste

4.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
5.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
6.	BOYOMO ONANA	Maître de Conférences	En poste
7.	KOUITCHEU MABEKU Epse KOUAM Laure Brigitte	Maître de Conférences	En poste
8.	RIWOM Sara Honorine	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10.	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	<i>Chef de Service de la Scolarité</i>

11.	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste

Liste protocolaire

13.	MEYIN A EBONG Solange	Chargé de Cours	En poste
14.	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargé de Cours	En poste
15.	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
16.	NKOUÉ TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
17.	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargé de Cours	En poste
18.	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargé de Cours	En poste
19.	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste

20.	EZO'O MENGO Fabrice Télésfor	Assistant	En poste
21.	EHETH Jean Samuel	Assistant	En poste
22.	MAYI Marie Paule Audrey	Assistant	En poste
23.	NGOUE NAM Romial Joël	Assistant	En poste
24.	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Assistant	En poste

10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE(PHY) (42)

1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	<i>DG/HYDRO Mekin</i>
3.	DJUIDJE KENMOE épouse ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOUDA Henri Paul	Professeur	<i>Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré</i>
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOUDA Jean sire	Professeur	En poste
7.	HONA Jacques	Professeur	En poste
8.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
9.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	En poste
10.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	<i>Chef de Département</i>
11.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
12.	NOUAYOU Robert	Professeur	En poste
13.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
14.	SIMO Elie	Professeur	En poste

Liste protocolaire

15.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FSUniv/Bda</i>
16.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
17.	WOAFO Paul	Professeur	En poste
18.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste
19.	ENYEGUE A NYAM épouse BELINGA	Maître de Conférences	<i>Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY</i>
20.	FEWO Serge Ibraïd	Maître de Conférences	En poste
21.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	<i>Chef Cell/ MINADER</i>
22.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste
23.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
24.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
25.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste
26.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
27.	SIEWE SIEWE Martin	Maître de Conférences	En poste
28.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Maître de Conférences	En poste
29.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	<i>Directeur/ENS/UYI</i>
30.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	<i>En stage depuis février 2023</i>
31.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste
32.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste
33.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
34.	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
35.	EDONGUE HERVAIS	Chargé de Cours	En poste
36.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
37.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
38.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
39.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	<i>Directeur Unité de production des réactifs/IMPM</i>
40.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste

Liste protocolaire

42.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste
-----	----------------------	-----------	----------

11- DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (43)

1.	BITOM Dieudonné-Lucien	Professeur	<i>Doyen / FASA /Uds</i>
2.	EKOMANE Emile	Professeur	<i>Chef Div./Uté Ebolowa</i>
3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
4.	NDAM NGOUPAYOU Jules- Remy	Professeur	En poste
5.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
8.	NZENTI Jean-Paul	Professeur	En poste
9.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	<i>Chef de Département/Uté. Eb.</i>
10.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	<i>Chef Div. /MINTP</i>

11.	BISSO Dieudonné	Maître de Conférences	En poste
12.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
13.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
14.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	<i>Sec. D'Etat/MINMIDT(ai)</i>
15.	GHOGOMU Richard TANWI	Maître de Conférences	<i>Chef de Div. /Uté Bertoua</i>
16.	MBIDA YEM	Maitre de Conférences	En poste
17.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
18.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
19.	MOUNDI Amidou	Maître de Conférences	<i>CT/MINIMDT</i>
20.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
21.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Maître de Conférences	<i>CEA/MINRESI</i>
22.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
23.	NYECK Bruno	Maître de Conférences	En poste
24.	TCHAKOUNTE Jacqueline épse NUMBEM	Maître de Conférences	<i>Chef. Cell /MINRESI</i>
25.	TCHOUANKOUE Jean-Pierre	Maître de Conférences	En poste
26.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
27.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	<i>DG/ART</i>

28.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
-----	----------------------------	-----------------	----------

Liste protocolaire

29.	BEKOA Etienne	Chargé de Cours	En poste
30.	ESSONO Jean	Chargé de Cours	En poste
31.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Chargée de Cours	En poste
32.	MINYEM Dieudonné	Chargé de Cours	<i>Chef Serv./Uté Maroua</i>
33.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
34.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
35.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
36.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
37.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Chargé de Cours	En poste
38.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
39.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
40.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste

41.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Assistant	En poste
42.	NGO'O ZE ARNAUD	Assistant	En poste
43.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Assistante	En poste

Liste protocolaire

Répartition chiffrée des Enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

NOMBRE D'ENSEIGNANTS

DÉPARTEMENT	Professeurs	Maîtres de Conférences	de Chargés de Cours	de Assistants	Total
BCH	8 (01)	20 (12)	9 (04)	6 (05)	43 (22)
BPA	11 (01)	19 (09)	16 (05)	3 (02)	49 (17)
BPV	6 (01)	10 (02)	14 (08)	2 (00)	32 (11)
CI	7 (01)	14 (04)	5 (01)	1 (00)	27 (06)
CO	7 (01)	15 (05)	11 (05)	1 (00)	34 (11)
ER	1 (00)		/	/	1 (0)
IN	2 (00)	2 (00)	14 (01)	4 (00)	22 (01)
MAT	1 (00)	8 (00)	19 (02)	5 (01)	33 (03)
MIB	3 (01)	7 (03)	9 (05)	5 (02)	24 (11)
PHY	18 (01)	12 (04)	11 (01)	1 (00)	42 (06)
ST	10 (00)	17 (03)	13 (03)	3 (01)	43 (07)
Total	74 (07)	124 (42)	121 (35)	31 (11)	350 (95)

Soit un total de

350 (95) dont :

- Professeurs **74 (07)**
- Maîtres de Conférences **124 (42)**
- Chargés de Cours **121 (35)**
- Assistants **31 (11)**

() = Nombre de Femmes

95

DEDICACE

En témoignage de mon amour, ma reconnaissance et mon affection, je dédie ce travail à :

- Ma tante **AFOUO Suzanne**,

- Ma mère **MAPOH ABIA Élise**

REMERCIEMENTS

Les travaux de cette Thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie-Physique et Analytique Appliquée du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I, et ont nécessité l'apport de plusieurs personnes que nous tenons à remercier.

Je témoigne ma profonde gratitude au Professeur **NDI Julius NSAMI**, Chef de Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I pour toutes les facilités administratives et l'appui institutionnel sans lesquels cette thèse n'aurait pu être menée à son terme et présentée.

Je remercie le Professeur **LAMINSI Samuel** Chef de l'Équipe de Recherche de Physico-Chimie de l'Environnement au Laboratoire de Chimie-Physique et Analytique Appliquée qui n'a ménagé aucun effort pour nous accepter dans son équipe et pour son soutien scientifique constant durant ces années de thèse et qui nous a fait un grand honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici toute notre gratitude et nos sentiments de respect. Qu'il daigne accepter notre profonde reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur **ACAYANKA Elie** qui a accepté de diriger ce travail et a mis à ma disposition toutes les facilités me permettant d'évoluer dans ce travail. Je lui serai à jamais reconnaissant pour tout ce qu'il a fait pour l'aboutissement de cette Thèse et pour ma formation tant sur le plan académique que sur le plan personnel depuis le Master et même pour ses conseils. Son encadrement scientifique a été précieux ainsi que sa disponibilité et ses encouragements en permanence, qu'il veuille accepter toute notre reconnaissance.

Mes remerciements vont également à l'endroit du Professeur **MOUNTAPMBEME KOUOTOU Patrick** de l'Université de Maroua qui, malgré ses multiples occupations académiques et professionnelles a accepté de co-diriger ce travail.

Je témoigne ma gratitude au Professeur **KAMGANG YOUNI Georges** pour toute la diligence consentie tout au long de la préparation de cette Thèse, pour ses encouragements et ses précieux conseils.

J'adresse mes vifs remerciements aux Professeurs : **HAMBATE GOMDJE Valery**, (Université de Maroua) et **TCHAKOUTE KOUAMO Hervé** (UY I), qui ont bien voulu me

Remerciements

faire l'honneur et le privilège d'expertiser cette thèse et d'être membres du jury de soutenance de celle-ci. Chers Messieurs, je vous témoigne toute ma gratitude.

Je remercie également les Docteurs **BOYOM T. Franck, MBOUOPDA POUPI Albert, TARKWA Jean-Baptiste, MBAFOU Claude** pour les caractérisations, toutes les révisions et critiques scientifiques apportées dans l'accomplissement de ce Travail et pour leur soutien indéfectible. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance.

Je remercie tous les enseignants/chercheurs du Département de Chimie Inorganique pour leurs conseils et leur contribution à ma formation académique.

Je remercie les Aînés, Camarades et cadets du Laboratoire : **Dr TAKAM Brice, Dr SOP Berthelot, TSAPI METCHOP Vannelle, BELIBI Jean Rameaux, VOUFOUO Anne Suzie, SEUTSA Romaric, DIONMBETE Germain, TEBU Marie Jeanne, MINKOULOU Bernard, KENGNE KAMGA Verdiane, ETIZOCK EWANE Mael et NJIMAFO Wilfried** pour leur franche collaboration et pour l'attention que chacun d'eux a su m'apporter lors des manipulations.

J'adresse mes sincères remerciements à **AFOUO Flavie Carole, ASSOOU Rachelle, MPOUAL Me ANKEDJIM Eunice Roseline, ATSUELBOT ABATE Cyrille, YANGA LEBONG Gisèle, Mme BAD BEGNE Orelie, ZOCK Emmanuel Rodrigue, KOA NKEUH Ernest, MPOT Florine, APANE Jephté, ANGOUA MAZOH Léa, ANGOUA Cyrius et au Révérend Pasteur MBONG Emmanuel Osée**, et à tous mes proches pour leurs innombrables prières, leurs soutiens inconditionnels et leurs contributions multiformes pour l'aboutissement de cette œuvre. À tous ceux qui de près ou de loin ont contribué d'une manière directe ou indirecte à la réalisation de ce travail, je dis énormément merci.

SOMMAIRE

LISTE PROTOCOLAIRE	i
DEDICACE.....	xv
REMERCIEMENTS.....	xvi
SOMMAIRE	xviii
LISTE DES ABREVIATIONS	xxii
LISTE DES FIGURES.....	xxiv
LISTE DES TABLEAUX.....	xxvii
RESUME.....	xxviii
ABSTRACT	xxix
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	3
I.1. GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L’EAU PAR LES METAUX LOURDS.....	3
I.1.1. Définitions de la pollution de l’eau.....	3
I.1.2. Exploitation minière comme source de pollution des eaux par les métaux lourds.....	3
I.1.3. Exploitation minière dans la Région de l’Est-Cameroun.....	5
I.1.4. Impact de l’exploitation minière.....	7
I.2. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES.....	10
I.2.1. Méthodes de synthèse des composés organométalliques.....	10
I.2.2. Propriétés des composés organométalliques.....	11
I.2.3. Utilisation des composés organométalliques.....	12
I.3. PLANTES AQUATIQUES ENVAHISSANTES : UN DANGER POUR L’EQUILIBRE DES MILIEUX AQUATIQUES.....	13

Sommaire

I.3.1. Quelques familles de plantes aquatiques envahissantes.....	14
I.3.2. Causes de la proliférations des plantes aquatiques envahissantes.....	17
I.3.3. Méthodes de lutte contre les plantes aquatiques invasives.....	17
I.3.4. Impacts des plantes aquatiques invasives sur l'environnement.....	18
I.3.5. Cas spécifique de la jacinthe d'eau.....	18
I.4. GENERALITES SUR LES COMPOSITES HYBRIDES.....	19
I.4.1. Généalogie et intérêt des composites hybrides.....	20
I.4.2. Structures des composites hybrides.....	21
I.4.3. Méthodes d'élaboration des hybrides de taille nanométrique.....	22
I.4.4. Propriétés et applications des composites hybrides.....	23
I.4.5. Cas spécifique des composites hybrides à base de magnétite et des amphiphiles auto-flottants.....	24
I.5. LES TECHNIQUES DE DEPOLLUTION DES EAUX USEES.....	26
I.5.1. Techniques classiques de traitement des eaux usées.....	27
I.5.2. Techniques innovantes de dépollution des eaux usées : les Procédés d'Oxydation.....	28
Conclusion.....	42
CHAPITRE II : MATERIEL ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	43
II.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	43
II.1.1. Réactifs chimiques.....	43
II.1.2. Dispositif expérimental et principe du plasma Glidarc.....	44
II.1.3. Prétraitement de la biomasse et protocoles expérimentaux d'élaboration des hybrides.....	45
II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ET D'ANALYSES.....	47
II.2.1. Point de charge nulle.....	47
II.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	48
II.2.3. Diffractométrie des Rayons X.....	48
II.2.4. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse de la composition	

chimique par spectroscopie à dispersion d'énergie	49
II.2.5. Mesure de l'aimantation.....	49
II.2.6. Analyse des solutions d'organométalliques au spectrophotomètre.....	49
II.3. ÉTUDES CINÉTIQUES ET THERMODYNAMIQUES.....	50
II.3.1. Études cinétiques.....	50
II.3.2. Etudes thermodynamiques.....	51
II.4. TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE ET METHODE D'EXPRESSION DES RESULTATS.....	52
II.4.1. Prélèvement et conservation de l'échantillon minier.....	52
II.4.2. Mode d'expression des résultats.....	52
Conclusion.....	53
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	54
III.1. ELIMINATION EN MILIEU AQUEUX DE LA MERBROMINE ET DU VERT NAPHTOL B A L'AIDE DES HYBRIDES AMPHIPHILES.....	54
III.1.1. Résultats de la caractérisation des hybrides amphiphiles.....	54
III.1.2. Elimination en milieu aqueux de la merbromine et du vert naphtol B.....	62
III.1.3. Cycle de réutilisation du composite hybride avec la merbromine.....	75
III.2. ETUDE DE LA DEGRADATION DE LA MERBROMINE ET DU VERT NAPHTOL B PAR LE PROCEDE FENTON HETEROGENE EN MILIEU PLASMA A L'AIDE DU COMPOSITE HYBRIDE A BASE DE MAGNETITE.....	76
III.2.1. Résultats de caractérisation des hybrides magnétiques.....	77
III.2.2. Dégradation par le procédé Fenton hétérogène en milieu plasma des organométalliques (merbromine et vert naphtol B) à l'aide des composites hybrides organo-minéraux magnétiques.....	83
III.3. ETUDE DE LA DEPOLLUTION D'UN EFFLUENT MINIER.....	95
III.3.1. Effluent synthétique.....	95

Sommaire

III.3.2. Effluent minier réel du site de KOLOMINE	96
Conclusion.....	97
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	99
REFERENCES	101
LISTE DES PUBLICATIONS.....	121
ANNEXE.....	122

LISTE DES ABREVIATIONS

ADN : Acide **D**ésoxyderibose**N**ucléique

BRG : **B**ureau de **R**echerche **G**éologique

BRGM : **B**ureau de **R**echerches **G**éologiques et **M**inières

CAPAM : **C**adre d'**A**ppui et de **P**romotion à l'**A**rtisanat **M**inier

CMC : **C**omposites à **M**atrice **C**éramique

CMM : **C**omposites à **M**atrice **M**étallique

CMO : **C**omposites à **M**atrice **O**rganique

COT : **C**arbone **O**rganique **T**otal

C-PAW : **C**omposite obtained with **P**lasma **A**ctivated **W**ater

ERA : **E**spèces **R**éactives de l'**A**zote

ETL : **É**quilibre **T**hermodynamique **L**ocal

FEICOM : **F**onds **S**pécial d'**É**quipement **I**nter **C**ommunal

FMP : **F**ibres **M**odifiées par **P**lasma

FN : **F**ibres **N**aturelles

Glidarc : **P**lasma d'**A**rc **G**lissant

GNB : **G**reen **N**aphtol **B**

MB : **M**erbromine

MEB : **M**icroscopie **É**lectronique à **B**alayage

NQE : **N**ormes de **Q**ualité **E**nvironnementale

PNUD : **P**rogramme des **N**ations **U**nies pour le **D**éveloppement

POA : **P**rocédés d'**O**xydation **A**vancée

Liste des abréviations

RNS : Espèces Azotées Réactives

ROS : Espèces Réactives de l'Oxygène

URSS : Union des Républiques Socialistes et Soviétiques

VSM : Vibrating Sample Magnetometer

XRD : X-Ray Diffractometry

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 : Quelques sites miniers de l'Arrondissement de Bétaré-Oya (12°97'- 14° 58' de longitude Est et 5°06' — 6°04' de latitude nord) [29].....</i>	<i>7</i>
<i>Figure 2 : Aperçu de l'étendu de la destruction de l'environnement par l'exploitation minière dans l'arrondissement de Bétaré-Oya [29].....</i>	<i>10</i>
<i>Figure 3 : Algues filamenteuses d'aquarium d'eau douce.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure 4 : Quelques macrophytes hydrophytes (a) Glyceria maxima, (b) Ludwigia peploïdes, (c) Pistia stratiotes.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure 5 : Plantes rivulaires.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 6 : Lac envahi par les plantes de Jacinthe d'eau.....</i>	<i>19</i>
<i>Figure 7 : Architecture générale d'un composite hybride.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure 8 : Processus de formation des nanoparticules par les méthodes Top-down et Bottom-up.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 9 : Structure cristallochimique de la magnétite.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 10 : Structure générale d'un composite amphiphile.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure 11 : Positions des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs à pH = 0 sans illumination.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure 12 : Mécanisme général de la photocatalyse.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 13 : Spéciation des espèces de Fer en fonction du pH.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure 14 : Dispositif expérimental de création du plasma type « Glidarc » [134]... </i>	<i>36</i>
<i>Figure 15 : Différents types de plasma [134].....</i>	<i>37</i>
<i>Figure 16 : Profil des électrodes et évolution de l'arc glissant.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 17 : Différentes transformations des espèces réactives azotés en milieu plasma [136].....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 18 : Schéma des différentes formes d'espèces réactives oxygénées.....</i>	<i>41</i>
<i>Figure 19 : Dispositif expérimental du plasma glidarc [140].....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 20 : Mécanisme d'élaboration du composite hybride magnétique.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 21 : Mécanisme globale d'élaboration et d'utilisation en biosorption du composite amphiphile.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure 22 : Courbes d'étalonnages des polluants cibles : (a)-merbromine, (b)-vert</i>	

Liste des figures

<i>naphtol B</i>	50
<i>Figure 23 : Point de charge nulle des fibres naturelles (FN), des fibres modifiées par plasma (FMP) et du Composite amphiphile</i>	55
<i>Figure 24 : Spectre IR du composite biface (a), des fibres naturelles et fibres modifiées par plasma (b)</i>	56
<i>Figure 25 : Diffractogramme des Rayons X des fibres naturelles, fibres modifiées par plasma et du composite amphiphile</i>	58
<i>Figure 26 : Micrographes des fibres naturelles (a, b) et des fibres modifiées par plasma (c, d)</i>	59
<i>Figure 27 : Spectres EDXS des matériaux fibres naturelles (a), fibres modifiées par plasma (b) et du Composite amphiphile (c)</i>	61
<i>Figure 28 : Influence du pH sur l'élimination de la Merbromine (a) et du Vert Naphtol B (b)</i>	62
<i>Figure 29 : Influence de la taille des particules (a) et de la masse de biosorbant (b)</i>	64
<i>Figure 30 : Cinétique d'élimination GNB (25 et 50 mg/L) à température ambiante (pH=3, masse de biosorbant=0,25 g, volume de la solution=100 mL, taille des fibres 80-200 µm)</i>	65
<i>Figure 31 : Cinétique d'élimination de MB (30 et 50 mg/L) à température ambiante (pH=3, masse de biosorbant=0,25 g, volume de la solution=100 mL, taille des fibres 80-200 µm)</i>	66
<i>Figure 32 : Isothermes d'adsorption du GNB et MB sur le composite amphiphile entre 298 et 323 K</i>	71
<i>Figure 33 : Courbes $\ln(K_e^*) = f(1/T)$ du Vert Naphtol B et de la Merbromine</i>	75
<i>Figure 34 : Etude du cycle de réutilisation du composite amphiphile avec la merbromine</i>	76
<i>Figure 35 : Point de charge nulle des hybrides à base de particules de magnétite</i>	77
<i>Figure 36 : Spectre IR de hybrides organo-minéraux à base de particule de magnétite</i>	78
<i>Figure 37 : Mécanisme d'élaboration des composites hybrides organo-minéraux à base de particules de magnétite</i>	79
<i>Figure 38 : Diffractogramme des Rayons X du composite hybride</i>	80
<i>Figure 39 : Micrographes des particules de magnétite (a, c) et des composites hybrides obtenus avec l'eau activée par plasma (b, d)</i>	81

Liste des figures

<i>Figure 40 : Spectres EDX des composites hybrides organo-minéraux.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure 41 : Test de magnétisation des hybrides organo-minéraux entre -6 et 6 T.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 42 : Influence du pH sur la dégradation en milieu plasma (a) et sur l'élimination (b) du GNB et MB à l'aide du composite C-PAW.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure 43 : Influence de la concentration initiale sur la dégradation plasma assistée des solutions de merbromine et vert naphтол B.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 44 : Influence de temps de traitement sur la dégradation plasma assistée du vert naphтол B (a) et de la merbromine (b).....</i>	<i>86</i>
<i>Figure 45 : Influence de la dose du composite C-PAW.....</i>	<i>86</i>
<i>Figure 46 : Evolution spectrale de la merbromine et du vert naphтол B lors du couplage plasma/fenton hétérogène avec le composite hybride magnétique C-PAW.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 47 : Cinétique d'ordre 1 (a) et d'ordre 2 (b).....</i>	<i>89</i>
<i>Figure 48 : Cinétique de décroissance de la concentration initiale des organométalliques (a, c) et modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (b, d).....</i>	<i>91</i>
<i>Figure 49 : Expérience de piégeage et mécanisme de dégradation par le procédé fenton en milieu plasma du vert naphтол B (a) et merbromine (b).....</i>	<i>93</i>
<i>Figure 50 : Cycle de réutilisation des composites C-PAW en milieu plasma avec la merbromine et spectre IR avant et après utilisation.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 51 : Spectre UV-visible de l'effluent synthétique traité avec le composite amphiphile.....</i>	<i>96</i>

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I :	<i>Gisements miniers retrouvés dans la Région de l'Est-Cameroun.....</i>	6
Tableau II :	<i>Réactifs chimiques utilisés.....</i>	43
Tableau III :	<i>Propriétés physico-chimiques des polluants cibles.....</i>	44
Tableau IV :	<i>Bandes d'absorption caractéristique du composite amphiphile.....</i>	57
Tableau V :	<i>Composition élémentaires des matériaux.....</i>	61
Tableau VI :	<i>Paramètres de la cinétique d'adsorption du MB et GNB à l'aide du composite amphiphile.....</i>	68
Tableau VII :	<i>Paramètres cinétiques de MB.....</i>	69
Tableau VIII :	<i>Paramètres cinétiques de GNB.....</i>	70
Tableau IX :	<i>Paramètres des isothermes du vert naphtol B et de la merbromine de 298 à 323 K.....</i>	72
Tableau X :	<i>Comparaison de la capacité d'adsorption du composite amphiphile.</i>	74
Tableau XI :	<i>Paramètres thermodynamiques du vert naphtol B et de la merbromine avec le composite amphiphile.....</i>	74
Tableau XII :	<i>Bandes d'absorption caractéristique des composites hybrides.....</i>	78
Tableau XIII :	<i>Composition élémentaire des hybrides organo-minéraux.....</i>	82
Tableau XIV :	<i>Comparaison de l'efficacité des hybrides organo-minéraux magnétiques (C-PAW) sur la dégradation des polluants organique...</i>	88
Tableau XV :	<i>Constantes de vitesse de premier ordre pendant le couplage plasma/catalyse.....</i>	90
Tableau XVI :	<i>Constantes cinétiques apparentes du model de Langmuir-Hinshelwood.....</i>	92
Tableau XVII :	<i>Composition de l'échantillon minier avant et après traitement.....</i>	96
Tableau XVIII :	<i>Paramètres physico-chimiques de l'effluent minier.....</i>	97

RESUME

La présente étude vise à résoudre d'une part le problème épineux d'eutrophisation et d'autre part les problèmes liés à la pollution minière dans la Région de l'Est-Cameroun. De façon spécifique, il a été question d'élaborer des hybrides organo-minéraux magnétiques et amphiphiles bifaces à base des fibres d'*Eichhornia crassipes* (jacinthe d'eau) grâce au plasma d'air humide. Les différents matériaux élaborés ont été caractérisés par Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ainsi qu'une étude des propriétés magnétiques. La biosorption de deux polluants cibles (Merbromine et Vert Naphtol B) s'est avérée être exothermique avec une capacité maximale d'adsorption variant de 47,2 à 39,1 mg/g et de 36,9 à 30,1 mg/g pour la Merbromine et le Vert Naphtol B respectivement entre 298 et 323 K selon le modèle thermodynamique de Liu. Le modèle cinétique pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux les données obtenues expérimentalement. Les taux d'élimination de 97,8 et 75,1 % ont été obtenus pour la Merbromine et le Vert Naphtol B pour un temps de contact de 60 minutes. La dégradation par le procédé Fenton hétérogène des solutions de Merbromine et de Vert Naphtol B a donné des taux de dégradation de 97,1 % (Merbromine) et de 99,7 % (Vert Naphtol B) après 60 minutes. L'étude de la dégradation plasma assistée de ces organométalliques montre que l'adsorption des molécules polluantes à la surface du composite hybride magnétique est l'étape limitant le processus de dégradation selon la cinétique de Langmuir-Hinshelwood. L'étude du mécanisme de dégradation a montré que les radicaux hydroxyles (HO°) générés concomitamment par le plasma et la réaction de Fenton sont les espèces qui contribuent majoritairement à la dégradation des organométalliques utilisés comme polluants modèles. En accord avec l'objectif général de la thèse, une application à un effluent minier réel a été faite et les résultats obtenus indiquent une élimination de tous les ions (Hg^{2+} , Pb^{2+} , CN^- , Fe^{3+} et As^{5+}) initialement présents prouve que le composite élaboré est efficace.

Mot clés : Hybrides magnétiques, composites amphiphiles, organométalliques, plasma d'air humide, Fenton Hétérogène, *Eichhornia crassipes*, Biosorption.



ABSTRACT

This study deals with the mining pollution in the Eastern region of Cameroon and to the general concern of water eutrophication. Specifically, it is a question of developing bifacial magnetic and amphiphilic organo-mineral hybrids based on the fibers of *Eichhornia crassipes* (water hyacinth) using humid air plasma. The different materials developed were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared Spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) as well as a study magnetic properties. The results of the biosorption of two target pollutants (Merbromine and Green Naphthol B) were found to be exothermic with a maximum adsorption capacity varying from 47.2 to 39.1 mg/g and from 36.9 to 30.1 mg/g for Merbromine and Naphthol Green B between 298 and 323 K respectively, according to Liu's thermodynamic model. The pseudo-second order kinetic model is the one that best describes the data obtained experimentally. The elimination rates of 97.8 and 75.1 % were obtained for Merbromine and Naphthol Green B for a contact time of 60 minutes. Degradation by the heterogeneous Fenton process of solutions of Merbromine and Naphthol Green B gave degradation rates of 97.1 % (Merbromine) and 99.7 % (Naphthol Green B) after 60 minutes. The study of the plasma-assisted degradation of these organometallics shows that the adsorption on the surface of the magnetic hybrid composite is the step limiting the degradation process according to Langmuir-Hinshelwood kinetics. The study of the degradation mechanism showed that hydroxyl radicals (HO°) generated concomitantly by plasma and the Fenton reaction are the species which mainly contribute to the degradation of organometallics used as model pollutants. In accordance with the general objective of the thesis, an application to a real mining effluent was made and the results obtained indicate an elimination of all the ions (Hg^{2+} , Pb^{2+} , CN^- , Fe^{3+} et As^{5+}) initially present, proof that the composite developed is effective.

Keywords : *Magnetic hybrids, amphiphilic composites, organometallics, moist air plasma, Fenton Heterogeneous, Eichhornia crassipes, Biosorption*

INTRODUCTION GENERALE

La production et l'utilisation des métaux et composés organométalliques dans divers domaines d'activités a un impact considérable et non négligeable sur l'environnement. La pollution de l'eau destinée à la consommation humaine qu'elle soit souterraine ou superficielle par ces métaux contribue au déséquilibre des écosystèmes [1]. L'activité minière aurifère en particulier génère généralement des complexes de mercure avec les ions cyanure et les ions thiocyanates ; le mercure étant utilisé dans l'enrichissement de l'or et en présence des composés organiques forme des organo-mercuriques [2]. Ces composés peuvent se retrouver facilement dans les eaux constituant ainsi un danger pour la santé de l'homme et des êtres vivants. Le phénomène de concentration des métaux dans les organismes vivants (bioaccumulation) peut alors survenir [3]. L'une des principales voies d'entrée du mercure dans la chaîne alimentaire s'effectue par ingestion de ce dernier par les organismes inférieurs et les poissons. Cette voie a notamment été à l'origine de la catastrophe de Minamata au Japon dans les années 1950 [4]. La nécessité de dépolluer les effluents issus des industries minières avant leur rejet dans la nature devient ainsi une préoccupation majeure.

Dans leur quête d'adsorbants alternatifs aux charbons actifs qui sont coûteux à l'échelle industrielle pour l'élimination tant des composés inorganiques qu'organiques, les chimistes environnementalistes ont implémentés l'utilisation de la biomasse sous sa forme native ou modifiée. Plusieurs résultats concluants ont été obtenus dans ce sens, nous pouvons citer l'utilisation des feuilles de mangrove pour l'adsorption du chrome par Elangovan et al., [5] obtenant une quantité adsorbée de 6,54 mg/g. Dans le même ordre d'idée, Ghodbane et al., [6] ont utilisé les écorces d'eucalyptus pour adsorber le cadmium avec une quantité maximale adsorbée égale à 20,58 mg/g. Un examen transversal de ces résultats fait ressortir deux difficultés. Premièrement la quantité adsorbée est faible, deuxièmement la difficulté liée à la régénération pour une éventuelle réutilisation du biosorbant. Dès lors, l'objectif majeur de cette thèse est d'élaborer des composites hybrides (amphiphiles bifaces et magnétiques) à base des fibres de biomasse modifiées par plasma. Le caractère magnétique ou amphiphile va résoudre le problème de séparation et de récupération après utilisation des adsorbants traditionnels tels que les charbons actifs et les biomasses naturelles [7-9]. La facile récupération après usage des hybrides magnétiques en utilisant un aimant ou un électroaimant justifie l'utilisation sans cesse croissante en adsorption et en catalyse au détriment des adsorbants traditionnels comme les charbons actifs et certains photocatalyseurs [10-12]. La singularité de notre approche réside sur le fait que la jacinthe d'eau sera utilisée d'une part comme support catalytique puis combinée à un oxyde magnétique pour obtenir un composite

Introduction Générale

magnétique aux propriétés oxydantes et adsorbantes et d'autre part les fibres de jacinthe d'eau seront dispersées sur la cire d'abeille pour obtenir un composite amphiphile. Vu sous un autre angle, cette étude offre la possibilité de combiner à la fois les préoccupations de base d'un pays en développement (valorisation de ressources naturelles locales, mise au point de systèmes analytiques simples et peu coûteux, lutte contre l'eutrophisation, prise en compte de la protection de l'environnement) avec une recherche scientifique de niveau internationale (préparation, caractérisation et application des matériaux hybrides, nouveaux procédés de dépollution) [13, 14].

Ce travail est subdivisé en trois principaux chapitres. Le premier chapitre traite de la revue de la littérature sur les généralités. Les techniques expérimentales et les méthodes d'analyses utilisées sont présentées dans le chapitre deux. Le troisième chapitre présente d'une part les résultats de la caractérisation des hybrides magnétiques et amphiphiles, et d'autre part les résultats sur leurs performances à éliminer en milieu aqueux par le procédé fenton hétérogène et par biosorption la merbromine et le vert naphthol B pris comme polluants modèles. Les conditions opératoires optimales (pH, dose de composite, concentration du polluant, effet de la température, effet du temps d'exposition/temps de contact) seront menées afin d'étudier la cinétique de dégradation et de biosorption de ces organométalliques.

En accord avec les objectifs initialement fixés, une application des composites amphiphiles à la dépollution par biosorption des effluents miniers simulés et réels a été réalisée.

REVUE DE LA LITTERATURE

Ce chapitre traite des généralités sur la pollution de l'eau par les métaux lourds, des généralités sur les composés organométalliques, de l'impact environnemental des plantes aquatiques envahissantes, des généralités sur les composites hybrides et des généralités sur les techniques de dépollution des eaux usées.

I.1. GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS

La pollution de l'environnement est un problème majeur reconnu par la communauté scientifique car un large éventail de contaminants a été retrouvé dans l'environnement aquatique à des niveaux de ng/L à µg/L. En l'an 2000, une stratégie a été définie pour identifier les substances prioritaires concernant les écosystèmes aquatiques, suivie par la définition de normes de qualité environnementale (NQE) en 2008 [15].

I.1.1. Définition de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau est la modification de ses propriétés physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques par l'ajout des substances indésirables dans l'eau qui modifient ainsi les qualités naturelles de celle-ci. Les substances qui contribuent à la pollution de l'eau peuvent provenir des activités humaines ou naturelles. De façon générale, l'on rencontre deux formes de pollution : les pollutions ponctuelles dont les sources sont immédiates et identifiables (rejets domestiques ou industriels, effluents d'élevage) et les pollutions diffuses dont les sources ne sont pas ponctuelles (épandages des pesticides et d'engrais sur les terres agricoles) [16]. Les métaux lourds sont des polluants bien connus en raison de leur toxicité, de leur persistance dans l'environnement et de leur nature bioaccumulative. Ils peuvent provenir de l'altération des roches métallifères et les éruptions volcaniques, de l'exploitation minière et diverses activités industrielles et agricoles [17]. Les métaux lourds sont définis comme des éléments naturels ayant un poids et une densité atomiques élevés, au moins cinq fois supérieurs à celle de l'eau. Un certain nombre de métaux lourds figurent sur la liste de la directive sur les normes de qualité environnementale, notamment le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le zinc (Zn), le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), l'argent (Ag), le chrome (Cr), le fer (Fe) et le platine (Pt) sont des éléments du groupe qui sont mis en évidence comme substances prioritaires pour l'évaluation de la qualité de l'eau [18].

I.1.2. Exploitation minière comme source de pollution des eaux par les métaux lourds

L'eau est une ressource primordiale et nécessaire pour la présence de la vie sur terre et l'accès à une eau dite de bonne qualité est devenue une priorité majeure pour tous les pays. Au cours des dernières décennies, la qualité de l'eau a été fortement impactée négativement à cause du boom démographique, une industrialisation excessive et rapide, une urbanisation croissante

et une utilisation négligente des ressources naturelles [19]. L'activité minière qu'elle soit artisanale ou industrielle contribue à la pollution des eaux. Par exemple dans l'exploitation de l'or, environ 5 à 30 % du mercure est perdu lors de l'amalgamation et déversé principalement dans la rivière environnante [20], ce qui constitue un réel danger pour les populations côtoyant les sites miniers.

I.1.2.1. Quelques substances indésirables retrouvés dans les eaux

Certaines substances comme les nutriments, les produits pharmaceutiques et de soins personnels, les substances poly et perfluoroalkyles, les biocides, les métaux lourds, les colorants, les radionucléides, les plastiques, les nanoparticules et les agents pathogènes figurent parmi les polluants les plus préoccupants [21]. Parmi ces contaminants, les métaux lourds sont particulièrement inquiétants car sont les plus rejetés par l'exploitation minière [22]. Ces éléments métalliques toxiques sont rejetés quotidiennement dans l'eau à partir de diverses sources naturelles et anthropiques à l'instar de l'industrie minière. Dans plusieurs endroits du monde, les concentrations moyennes de chrome (Cr), manganèse (Mn), fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), arsenic (As) et cadmium (Cd) trouvées dans les masses d'eau de surface sont bien supérieures aux valeurs maximales autorisées pour l'eau potable [23]. Cela représente une préoccupation publique.

I.1.2.2. Caractère non biodégradable des métaux lourds

Les métaux lourds ne sont pas biodégradables, ils ont tendance à se bioaccumuler dans les organismes vivants [24]. Ils sont également persistants et peuvent affecter directement ou indirectement divers organismes en raison de la bioamplification. De nombreux ions de métaux lourds sont toxiques ou cancérogènes. Même à de très faibles concentrations, ils peuvent induire des lésions de plusieurs organes affectant les poumons, les reins, le foie, la prostate, l'œsophage, l'estomac et la peau, et peuvent également provoquer des troubles et des maladies neurodégénératives telles que les maladies d'Alzheimer et de Parkinson [25]. Les métaux peuvent également affecter les organismes aquatiques (phytoplancton, zooplancton et poissons), s'accumulant dans plusieurs organes et provoquant des dommages oxydatifs, des perturbations endocriniennes et une dépression du système immunitaire, qui peuvent également affecter la survie et la croissance [18]. Ces effets, ainsi que les impacts écologiques potentiels des métaux lourds, nécessitent le développement de technologies pour les éliminer efficacement de l'eau.

I.1.2.3. Apport de l'industrie minière sur la pollution des eaux

L'activité minière qu'elle soit industrielle ou artisanale génère de grandes quantités d'eaux usées généralement très concentrés en métaux lourds en raison du contact entre l'eau et

divers types de minéraux. Les processus constituant les différentes phases de l'exploitation minière génèrent des effluents très concentrés en métaux lourds. Les ressources minérales constituent une importante source de revenus dans les zones minières et peuvent impulser par conséquent le développement socio-économique de ces localités [26]. Ces métaux contenus dans les effluents miniers continuent de persister dans l'environnement même après cessation d'activité. Le drainage minier acide qui se produit lorsque des matériaux sulfurés sont exposés à l'oxygène et à l'eau est très toxique pour la santé humaine de même que pour la faune aquatique [27]. Le problème environnemental causé par les activités minières est critique car la plupart des mines sont abandonnées sans réhabilitation ni traitement des effluents qui s'y trouvent. Les mines abandonnées sont une préoccupation pour les riverains car elles peuvent affecter le circuit de distribution d'eau et impacter l'habitat aquatique [28]. L'Enrichissement des métaux inclut des techniques de séparation physique ou chimique comme la concentration par gravité, la séparation magnétique, la séparation électrostatique, la flottation, l'extraction par solvant, l'extraction par voie électrolytique, la lixiviation (impliquant l'utilisation de cyanure pour des minerais d'or, d'argent et de cuivre), la précipitation et l'amalgamation (impliquant l'utilisation du mercure).

1.1.2. Exploitation minière dans la Région de l'Est-Cameroun

Avec une superficie de 109 002 km², la Région de l'Est-Cameroun est la plus vaste de tout le pays car elle couvre environ 1/3 du territoire national. Elle est aussi la Région avec la plus faible densité démographique avec en moyenne 7,4 habitants/km² d'après une étude menée par le **FEICOM** en 2013 [29]. C'est donc un vaste territoire vide de population, même si les caractéristiques de la répartition de cette dernière présentent globalement des points de concentration et de vastes espaces vides. Ceci laisse parfois l'impression que les activités minières peuvent s'y déployer sans nécessairement susciter des controverses socio-environnementales. Par arrêté N°064/PM du 25 juillet 2003, le **Cadre d'Appui et de Promotion à l'Artisanat Minier (CAPAM)** dont l'objectif est de canaliser la production minière artisanale du Cameroun du secteur informel vers le secteur formel a été créé. Le Cameroun a par ailleurs, adhéré au Processus de Kimberley afin de garantir une meilleure transparence et traçabilité dans l'exploitation et la commercialisation du diamant.

1.1.2.1. Inventaire des minerais exploités dans la région de l'Est-Cameroun

Les inventaires miniers dans la Région de l'Est-Cameroun ont vu le jour avec la colonisation allemande et se sont intensifiés avec la tutelle française et l'accession du Cameroun à l'indépendance. Plus tard, des travaux plus détaillés sont entrepris avec le

partenariat du Programme des Nations Unies pour le Développement (PNUD), du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) français et du Bureau de Recherche Géologique (BRG) allemand. Les données de terrains obtenues ont permis de mettre en évidence la richesse et le potentiel du sol et du sous-sol de la Région de l'Est-Cameroun. Le tableau I illustre quelques Gisements miniers retrouvés dans la Région de l'Est-Cameroun.

Tableau I : Gisements miniers retrouvés dans la Région de l'Est-Cameroun

Minerai	Estimation des réserves
Cobalt, Nickel, Manganèse	54 000 000 tonnes
Fer	25 000 000 000 tonnes
Or	70 000 tonnes
Diamant	700 000 000 carats
Cobalt	55 000 000 tonnes
Manganèse	17 000 000 tonnes
Bismuth, Plomb, molybdène	20 000 tonnes

Source : MINEPAT-DSCE, 2009

L'inventaire des gisements miniers de la région de l'Est-Cameroun permet d'observer que le cobalt, le fer, l'or, le diamant, le manganèse, le bismuth, le nickel et le plomb peuvent être exploités. Cependant, ces éléments tellement prisés par l'industrie font partie des métaux lourds et ont des effets sur la santé et sur l'environnement bien que pouvant constituer potentiellement une source de revenu pour les populations.

I.1.2.2. Quelques entreprises implantées et sites miniers en cours d'exploitation dans la Région de l'Est-Cameroun

Selon les données de la délégation régionale des mines de l'Est, 72 autorisations d'exploitation artisanale semi-mécanisée de mines d'or ont été accordées. Ces autorisations ont été référencées comme appartenant à 37 compagnies minières aurifères [29] parmi lesquelles : Cam Rural Mines, Camruralmines Corp, Muyuka Mining Company, Mbalam Mining SARL, Bekora Miners Incorporation, BC Corporation Sarl, ABS Holding, LC Exploration Ltd, Cameroon Minerals & Resources Sarl, Southland Mining Cameroun, Cameroon Extraction Ltd, Naina Cameroun Sarl, Cameroon Emergence Corp, Global ABS Engineering, LC Minerals Ltd, Su Yang, Eufrasia Cameroun. Si les Chinois ne sont pas les seuls exploitants miniers de la zone, les guides locaux assurent que ce sont eux qui possèdent le plus grand nombre d'entreprises minières.

Plusieurs sites miniers ont été répertoriés dans la Région de l'Est notamment les sites de la localité de Bétaré-Oya, Kambélé, Batouri, Guarigombo, Kolomine... etc. La Figure 1 donne un aperçu des activités menées dans la localité de Bétaré-Oya et l'impact de cette activité sur la qualité des eaux du fleuve Lom.



Figure 1 : Quelques sites miniers de l'Arrondissement de Bétaré-Oya (12°97'- 14° 58' de longitude Est et 5°06' — 6°04' de latitude nord) [29].

I.1.3. Impact de l'exploitation minière

L'industrie minière est une source de génération de richesses et d'emplois pour les pays au sol et au sous-sol riche. Cependant, lorsqu'elle est mal encadrée elle peut être dangereuse non seulement pour l'environnement mais aussi pour les populations environnantes. La responsabilité sociale des entreprises et la durabilité sont deux des nombreux termes utilisés pour décrire les contributions et les conséquences sociales et environnementales de l'activité minière. La notion de développement durable s'inscrit donc en progrès dans trois dimensions : le développement économique, la protection de l'environnement et la cohésion sociale. Comme toute activité anthropique, l'exploitation minière qu'elle soit artisanale ou industrielle a un impact social, sanitaire et environnemental.

I.1.3.1. Impact social et sanitaire

Les impacts sociaux qui se produisent dans l'environnement immédiat d'une exploitation minière peuvent être différenciés selon les phases de développement de l'exploitation. Lorsqu'une entreprise démarre son activité, l'interaction avec la population locale est marquée par la génération d'attentes et l'établissement de relations non transparentes avec les différents groupes d'habitants [30]. Fréquemment, l'annonce de l'implantation d'une

industrie minière dans une localité entraîne l'apparition de mouvements de résistance et de conflits. Dans un tel contexte, les entreprises doivent obtenir l'accord des populations locales pour travailler sur leur territoire. Les promesses d'emploi et de développement local sont les avantages plus fréquemment énoncés pour obtenir l'adhésion des populations locales au projet pendant que l'engagement à utiliser des technologies propres figure lui parmi les éléments dissuasifs contre les critiques [31]. Bien que les écoles et hôpitaux soient construites pour les populations, il faut souligner la désertion des classes par les écoliers pour les mines, la prostitution, le partage inégale des revenus de la chaîne de valeur et la discrimination de certaines classes de population. Le drainage minier acide, la contamination et le lessivage par les métaux lourds, la pollution par les produits chimiques de traitement, l'érosion et la sédimentation sont susceptibles de se produire au cours de l'exploitation minière et avoir des conséquences sur la santé des populations et des animaux [32]. Bien que certaines séquelles ne soient visibles qu'après de longues années passées dans les mines, les maladies respiratoires, le cancer du poumon et la tuberculose sont des maladies couramment contractées par les mineurs [33].

I.1.3.2. Impact environnemental

L'exploitation minière, qu'elle soit artisanale ou industrielle a un certain degré d'impact sur l'environnement. L'ampleur des dommages dépendant en grande partie de l'extraction et de la méthode de transformation utilisée. Chaque année, les opérations minières génèrent d'importants volumes de déchets miniers de toutes natures.

La production mondiale estimée de déchets solides provenant de la production primaire de matières premières minérales est supérieure à 100 milliards de tonnes par an et peut aller de plusieurs fois la masse de l'élément précieux, comme les minerais de fer et d'aluminium, jusqu'à des millions de fois pour certains éléments rares comme le minerai d'or [34]. Cette grande quantité de déchets miniers peut avoir des impacts environnementaux majeurs et nécessite des stratégies de gestion appropriées à court et à long terme [35]. De plus, la demande croissante de métaux essentiels conduit à l'extraction et au développement de gisements complexes à faible teneur en grains plus fins. S'ils ne sont pas gérés correctement, les déchets miniers peuvent générer une pollution importante, à la fois par les voies atmosphériques (émissions de poussières) et par lessivage de l'eau (drainage minier acide) [36]. De plus, l'absence de gestion peut entraîner des conséquences catastrophiques coûteuses. Des événements récents, tels que la rupture du barrage de résidus de Brumadinho au Brésil, ont attiré l'attention de l'industrie et de la société sur les impacts des déchets miniers en cas de défaillance des systèmes de gestion des

résidus. Les impacts environnementaux, économiques et sociaux des déchets miniers indiquent que l'industrie minière doit repenser la gestion des déchets. Cette refonte nécessitera l'expertise de nombreuses disciplines pour apporter un changement transformationnel à la façon dont l'industrie minière et ses parties prenantes gèrent et utilisent les déchets miniers dans les opérations actuelles et les projets futurs. Les solutions potentielles devraient s'appuyer sur les approches existantes, telles que la production plus propre, les sous-produits des déchets, la réingénierie des processus, les systèmes en boucle fermée et la gestion responsable des produits.

Sur les sites miniers non contrôlés, il est remarqué la déforestation, la destruction des cours d'eau, la dégradation des terres et la destruction de plusieurs écosystèmes [37]. Les mineurs laissent derrière eux des paysages lunaires constitués de tas instables de déchets, des fouilles abandonnées et de vastes étendues de terres arides. Les fosses excavées sont généralement laissées non remplies et abandonnées devenant ainsi des réceptacles à eau. De telles zones deviennent le lieu de reproduction des moustiques, danger potentiel aux humains et aux animaux. De vastes étendues agricoles sont également détruites en raison de l'enlèvement excessif de la végétation et de la perturbation de la structure du sol. Les rivières et les ruisseaux sont pollués par des suspensions solides qui sont couramment rejetés dans les plans d'eau pendant le processus d'éclusement et d'amalgamation.

Une étude menée par Felaniaina et al., en 2018 sur l'influence des activités d'extraction de l'or sur la qualité de l'eau dans l'arrondissement de Bétaré-Oya a montré que la qualité de l'eau du fleuve Lom ainsi que celle des rivières environnantes était impactée par l'exploitation minière dans cette localité le Fer, le Manganèse, le Plomb, le Cadmium et le Chrome ayant été identifiés comme les polluants prédominants dans ces eaux [38]. La Figure 2 donne un aperçu (image satellitaire) de l'étendue de la destruction de l'environnement par l'exploitation minière dans l'arrondissement de Bétaré-Oya.



Figure 2 : Aperçu de l'étendu de la destruction de l'environnement par l'exploitation minière dans l'arrondissement de Bétaré-Oya [29].

I.2. GENERALITES SUR LES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

De façon générale, un composé organométallique est un composé chimique comportant au moins une liaison covalente ($M^{\delta+}-C^{\delta-}$) entre un atome de carbone et un métal. L'atome de carbone lié au métal peut appartenir à un groupe hydrocarbure tel que les groupes éthyle, propyle et butyle. Parmi les composés organométalliques, on compte aussi les métallocènes de formule $(C_5R_5)_2M$ utilisés couramment en synthèse organique comme catalyseur [39]. Le premier composé répondant à la définition des organométalliques est un complexe de platine obtenu par le pharmacien danois Zeise en 1825. On peut le préparer en faisant barboter de l'éthène dans une solution de tétrachloroplatinate (II) de potassium [40].

I.2.1. Méthodes de synthèse des composés organométalliques

L'évolution de la chimie inorganique et le regain d'intérêt que connaît la chimie de coordination sont dus à l'importance croissante du métal en biologie et en médecine ainsi qu'à l'immense développement des matériaux inorganiques [41]. Dans la seconde moitié du XX^e siècle, de nombreux efforts ont été investis dans la préparation de composés organométalliques polaires hautement réactifs. La synthèse de molécules cibles de plus en plus complexes et la volonté d'éviter les étapes fastidieuses de protection-déprotection ont conduit inévitablement à l'utilisation de réactifs organométalliques fonctionnalisés en rétrosynthèse. Au cours des quinze dernières années, la génération des dérivés organiques de nombreux métaux et métalloïdes (Li, Mg, B, Zn, Sn) a été étudiée [42]. On distingue les composés organométalliques de type σ (la

liaison entre carbone et métal fait intervenir une ou plusieurs liaisons σ) et les composés organométalliques de type II (la liaison entre carbone et métal fait intervenir une ou plusieurs liaisons Π). Les approches traditionnelles de synthèse des composés organométalliques sont généralement basées sur des techniques écologiquement dangereuses (utilisation des chlorures métalliques toxiques), des conditions difficiles, l'emploi de réactifs coûteux et souvent associés à de faibles rendements et à la formation de divers sous-produits.

Il existe de nombreuses voies de synthèse des composés organométalliques :

- **Réaction directe entre une poudre métallique et un composé organique :** L'une des principales méthodes de synthèse des composés organométalliques consiste à provoquer une réaction entre un métal pur et des molécules organiques spécifiques. Cette méthode est notamment employée pour synthétiser deux types de réactifs organométalliques parmi les plus fréquemment utilisés : les organolithiens et les organomagnésiens qui se forment en faisant réagir le métal avec un halogénure d'alkyle ou d'aryle.
- **Décomposition :** Dans les réactions à double décomposition, les halogénures métalliques réagissent avec les réactifs alkylants pendant que le monoxyde de carbone réagit avec les métaux de transition pour former des organométalliques.
- **Décarboxylation :** La décarboxylation d'un composé métallo-organique entraîne la formation d'un composé organométallique.
- **L'hydrométallation :** l'hydrométallation est une méthode de synthèse au cours de laquelle une molécule à liaison métal-azote réagit avec une molécule organique contenant une liaison double, formant un composé organométallique avec une liaison métal-carbone.

I.2.2. Propriétés des composés organométalliques

Les composés organométalliques possèdent des propriétés physico-chimiques remarquables, assez uniques et d'un grand intérêt dans un contexte de chimie médicinale.

I.2.2.1. Propriétés oxydantes et réductrices

De nombreux complexes organométalliques subissent facilement des réactions de transfert d'électrons, c'est le cas de nombreuses enzymes et cofacteurs. Par exemple, le remplacement du phényle avec des fragments de métallocène produit une série de dérivés du célèbre médicament anticancéreux tamoxifène [43] alors que la plupart des produits dérivés étaient plutôt inactifs. Le tamoxifène est utilisé dans le traitement de première intention du cancer du sein. Le médicament se lie en compétition avec le récepteur des œstrogènes, réprimant ainsi la transcription de l'ADN par l'estradiol dans les cellules tumorales.

I.2.2.2. Propriétés catalytiques

Une propriété physico-chimique des composés organométalliques certainement jusqu'à présent sous-estimée pour son potentiel en chimie médicinale et la biologie chimique est la capacité de ces dérivés à catalyser des réactions chimiques. Dans cette optique de la conception de médicaments catalytiques des complexes d'arènes de ruthénium en demi-sandwich a été réalisé avec succès [44] constituant définitivement un pas en avant dans ce domaine. Le mécanisme d'action de ces composés a été associée à une augmentation des espèces oxydantes réactives (ROS). Dougan et al., en 2008 ont proposé un mécanisme catalytique redox impliquant une attaque du glutathion sur la liaison azoïque de l'azopyridine coordonnée pour expliquer l'effet cytotoxique de ces Complexes de Ru [45]. Il convient de noter que le ligand azopyridine seul est difficile à réduire. Cependant, sur coordination au centre Ru, le potentiel de réduction de ce ligand devient biologiquement accessible.

I.2.2.3. Échange de ligands

La capacité des complexes métalliques à subir un échange de ligand à des fins médicinales est notoire, un exemple palpable est le cisplatine [46]. Cette aptitude à échanger de ligands ne se limite pas seulement aux complexes de coordination, les composés organométalliques pouvant subir un échange de ligand similaire. En effet, plusieurs organométalliques exercent au moins partiellement, leur activité antiproliférative par un mécanisme d'échange de ligands [47].

I.2.3. Utilisation des composés organométalliques

Les organométalliques ont un large éventail d'applications, allant des domaines agricoles et biologiques à la catalyse homogène, où les produits cibles comprennent différents types de polymères des produits pharmaceutiques et de nombreux autres composés pratiquement importants.

I.2.3.1. Utilisation des organométalliques dans le domaine médical

Dans le domaine médical, les organométalliques sont utilisées comme antimicrobiens, antipaludéens, antiseptiques et anticancéreux contenant du ferrocène et comme des complexes catalytiques anticancéreux [48]. Le Bimarsen est par exemple utilisé pour le traitement de la neurosyphilis en raison de sa faible toxicité, effet tonique et facilité d'administration, bien que les rechutes soient plus fréquentes, qu'avec d'autres complexes organoarsenic [49]. D'autres composés contenant de l'arsenic comme Amibiarsen, Stovarsol, Gynoplax ou Collusulfar ont été utilisés pour traiter les infections causées par *Entamoeba histolytica* (amibiase), *Trichomonas vaginalis* bien qu'ayant été retirés du marché dès les années 1990 [50].

Au cours des dernières décennies, il y a eu un intérêt croissant pour la préparation de médicaments dérivés du fer, notamment sous forme de ferrocène. Le ferrocène étant un métallocène compact qui possède une faible toxicité et une stabilité dans des milieux non oxydants. Sa capacité à subir des réactions redox réversibles contribue à son activité antiparasitaire et antitumorale. La Ferrocerone est le premier composé dérivé du ferrocène à avoir été approuvé pour une utilisation clinique dans les années 1971 dans l'ex-URSS [51]. Il a d'abord été préparé par le Russe, Alexander Nikolaevich Nesmeyanov pour traiter l'anémie ferriprive chez les enfants. Les organométalliques à base de Ru(II), Ir(III) et Os(II), se sont également avérés être capables de tuer efficacement les cellules cancéreuses [52]. Les organomercuriques comme le mercurochrome sont couramment utilisés dans les formations hospitalières comme antiseptique [53].

I.2.3.2. Utilisation des organométalliques dans le domaine de la catalyse

L'emploi d'interactions intermoléculaires faibles en chimie offre une approche alternative pour projeter des environnements chimiques artificiels comme les sites actifs d'enzymes. Les architectures moléculaires discrètes avec des formes et des géométries définies sont devenues un domaine de recherche révolutionnaire ces dernières années en raison de leur porosité intrinsèque et de leur facilité de synthèse utilisant des interactions dynamiques non covalentes/covalentes [54]. La catalyse est actuellement utilisée dans la plupart des applications de la chimie en industrie, en synthèse organique et même dans l'assainissement de l'environnement. Par exemple les catalyseurs organométalliques sont utilisés en synthèse organique pour ce qui est des réactions d'hydrogénation asymétriques et des réactions de déshydrogénation [55]. L'aptitude des composés organométalliques à activer les substrats organiques et créer différentes interactions justifie leur utilisation en synthèse organique comme catalyseurs car ils ont la capacité d'établir des liaisons π et σ avec d'autres fragments, ce phénomène est appelé capacité de liaison [56]. L'aptitude des métaux de transitions à changer rapidement d'états d'oxydation tout au long de la catalyse à l'aide des composés organométalliques est un avantage permettant d'avoir une large gamme de réaction pouvant être potentiellement catalysés par ces derniers.

I.3. PLANTES AQUATIQUES ENVAHISSANTES : UN DANGER POUR L'EQUILIBRE DES MILIEUX AQUATIQUES

Une plante envahissante ou plante invasive au sens large est une plante généralement eurycène et problématique par sa capacité de colonisation de vastes espaces qu'ils soient

aquatiques ou non. Les plantes invasives peuvent être autochtone ou allochtone au lieu où elles se trouvent ayant la capacité de coloniser rapidement et de façon définitive une zone en se propageant très loin des plants parents. Elles représentent une menace réelle pour les cours d'eau car elles contribuent considérablement à la diminution de la qualité de l'eau des retenues.

I.3.1. Quelques familles de plantes aquatiques envahissantes

Plusieurs espèces de macrophytes peuvent être considérées comme espèces à risque de prolifération. Les plantes aquatiques envahissantes existent en plusieurs variétés et peuvent être classés en fonction de leurs caractéristiques intrinsèques. Les peuplements des milieux marins par les macrophytes a une influence considérable sur l'équilibre des écosystèmes aquatiques. Ces végétaux ont la particularité d'être à la fois des producteurs primaires d'habitats pour d'autres organismes et des éléments interférant avec le fonctionnement hydrologique et les usages de ces milieux.

I.3.1.1. Macro-algues filamenteuses

Les algues filamenteuses sont généralement formées de cellules allongées et visibles regroupées en chaînes, fils ou filaments. Ces filaments s'entrelacent formant un tapis qui ressemble à de la laine mouillée. Les algues filamenteuses d'aquarium d'eau douce sont un vrai fléau, elles apparaissent sur les feuilles des plantes aquatiques, sur le décor, et modifient l'esthétique du bac tout en créant des problèmes fonctionnels aux plantes. Il existe de nombreuses espèces d'algues filamenteuses et souvent plus d'une espèce seront présentes à la fois dans l'étendue d'eau. Les algues filamenteuses concernent essentiellement les espèces du genres *Spirogyra*, *Anabaena*, *Cladophora*, *Oscillatoria* (algues oscillaires), *Lyngbya* et *Pithophora*. Les algues peuvent être utilisées dans le traitement des eaux usées constituant ainsi une approche prometteuse pour l'élimination efficace des nutriments contaminants et leur conversion en produits utiles [57]. La Figure 3 donne l'image des algues filamenteuses d'aquarium d'eau douce



Figure 3 : Algues filamenteuses d'aquarium d'eau douce

I.3.1.2. Macrophytes

Les macrophytes sont des végétaux aquatiques des zones humides continentales (habituellement gorgées ou inondées d'eau douce) et littorales (eau salée ou (saumâtre) visible à l'œil nu par opposition au microphyte. Il peut s'agir de phanérogames (plantes à fleur), de bryophytes (mousses et hépatiques), de ptéridophytes (prêles, fougères), d'algues macroscopiques ou en colonies macroscopiques (des rhodophytes ou algues rouges, des chlorophytes ou algues vertes, des Xanthophycées ou algues jaunes), des bacillariophytes (diatomées) ou des Characées. Producteurs primaires de matière organique, les macrophytes sont à la base des réseaux trophiques et du fonctionnement écologique des milieux aquatiques et font partie d'un écosystème complexe avec d'autres organismes comme les invertébrés benthiques (vers, mollusques, crustacés, insectes, etc.), les champignons aquatiques, les poissons et les oiseaux d'eau. Les macrophytes ont un rôle fonctionnel dans les hydrosystèmes et sont utilisés comme bioindicateurs de la qualité des milieux aquatiques [58]. On distingue les macrophytes héliophytes, les macrophytes pleustophytes et les macrophytes hydrophytes. La Figure 4 illustre quelques macrophytes hydrophytes.

- **Les macrophytes héliophytes** : Une plante héliophyte est une espèce hygrophile (espèce qui croissent dans les zones humides), se développant dans les substrats gorgés d'eau mais dont les bases des tiges sont le plus souvent non immergées. Elles se distinguent des hydro-héliophytes, plantes semi-aquatiques dont les tiges feuillées et les fleurs sont au-dessus de l'eau. Parmi les macrophytes héliophytes on rencontre : *Glyceria maxima*, *Phalaris arundinacea*, *Phragmites australis*, *Scirpus lacustris*, *Sparganium erectum*, *Typha latifolia...etc.*
- **Les macrophytes pleustophytes** : Les pleustophytes sont des plantes qui ne possèdent aucun système de fixation sur le substrat. Il est fréquent que les tapis de pleustophytes

constituent des formations pionnières dans la dynamique de la végétation aquatique des eaux calmes. Les plans d'eau eutrophes stagnantes sont souvent dominés par les pleustophytes qui flottent librement en surface. Les formes fixées sont des hydrophytes, les formes amphibies sont des amphiphytes. Les pleustophytes sont parfois appelés des macrophytes libres, ils sont constitués des : lentilles d'eau, *Lemna minor*, *Spirodela polyrhiza*, fougères *Azolla filiculoides...etc.*

- **Les macrophytes hydrophytes :** les plantes hydrophytes sont un type de plante qui vit en partie ou totalement immergée dans l'eau. La composition chimique des feuilles d'hydrophytes diffère de celle des plantes terrestres. Les hydrophytes contiennent la même proportion d'azote, mais moins de carbone. Les acides organiques y sont présents en faible quantité, contrairement aux composés minéraux abondants. La quantité d'hydrates de carbone non structuraux est la même pour les hydrophytes et les plantes terrestres, mais en proportions différentes. Parmi les macrophytes hydrophytes on rencontre : *Elodea canadensis*, *Lagarosiphon major*, *Egeria densa*, les jussies, *Ludwigia peploïdes...etc.*



Figure 4 : *Quelques macrophytes hydrophytes (a) Glyceria maxima, (b) Ludwigia peploïdes, (c) Pistia stratiotes*

I.3.1.3. Espèces rivulaires

La Végétation rivulaire comprend la végétation (semi) aquatique et la végétation de berge. La Végétation rivulaire présente de nombreux intérêts en remplissant plusieurs fonctions profitables pour le milieu naturel. Malgré que les plantes rivulaires gênent quelque peu les activités des pêcheurs, elles restent essentielles à la bonne dynamique des populations de poissons et au fonctionnement des cours d'eau. Elle joue tout d'abord le rôle de protection thermique et ceci est particulièrement essentiel sur les cours d'eau à truite, compte tenu des

exigences de cette espèce d'eau froide. Comme plantes rivulaires on peut avoir *Fallopia japonica* et *Impatiens glandulifera*, la Figure 5 donne une vue des plantes rivulaires.



Figure 5 : Plantes rivulaires

I.3.2. Causes de la proliférations des plantes aquatiques envahissantes

L'eutrophisation de l'eau des lacs est devenue l'un des principaux facteurs qui peuvent entraver le développement durable de plusieurs pays. Bien que certaines espèces envahissantes ne soient que très peu sensibles à la qualité du milieu hydrique, la dégradation de la qualité de l'eau peut être à l'origine de la prolifération d'espèces aquatiques envahissantes. En effet, la présence d'éléments nutritifs en grande quantité dans les eaux ou dans les sédiments favorise le développement et la croissance des végétaux. Il est donc important de prendre en compte ce facteur et de chercher à préserver, voire à améliorer la qualité de l'eau des cours et plans d'eau. Le mécanisme de l'eutrophisation des lacs et cours d'eau varie en fonction de certains paramètres tels que la géographie, milieu naturel, l'écosystème aquatique et les propriétés physico-chimiques des polluants qui se retrouvent dans l'eau. Des nutriments tels que l'azote et le phosphore provoquent la formation d'algues et d'autres micro-organismes, ce qui épuise l'oxygène dans l'eau [59]. L'accumulation des nutriments est un processus essentiel pour l'eutrophisation de l'eau des lacs, ces nutriments sont issus principalement de sources externes comme l'épandage des engrais azotés [60].

I.3.3. Méthodes de lutte contre les plantes aquatiques invasives

Plusieurs méthodes existent pour prévenir l'eutrophisation et lutter contre la prolifération des plantes aquatiques dites envahissantes. Cependant, le contrôle de la quantité d'éléments minéraux dans l'eau (nitrates et phosphates) et la vérification permanente des paramètres physico-chimiques (pH ; Température ; DCO ; DBO₅) de l'eau permet d'anticiper sur ce phénomène. Les techniques de lutte et/ou élimination des plantes aquatiques invasives comprennent jusqu'à ce jour l'application d'herbicides chimiques, les méthodes de lutte biologique et l'élimination physique [61]. D'autres options prometteuses comme l'élaboration

des adsorbants à base de biomasse aquatiques ont été explorées, puisque la plupart des macrophytes ont dans leur composition lignocellulosique des structures riches en groupements carboxyles, hydroxyles et phénoliques qui sont capables d'interagir avec différentes classes de polluants [62].

I.3.4. Impacts des plantes aquatiques invasives sur l'environnement

La menace de certaines plantes aquatiques sur l'environnement hydrique peut atteindre des taux alarmants surtout dans les régions tropicales où l'eau chaude favorise la croissance des plantes. Le problème est aggravé par l'enrichissement croissant des masses d'eau par de mauvaises pratiques d'utilisation des terres et autres effluents d'origine humaine et industrielle. Bien qu'à l'origine perçu comme un problème pratique pour la pêche et la navigation, des recherches récentes indiquent que les plantes aquatiques sont désormais également considérées comme une menace pour la diversité biologique affectant la faune ichthyologique, la diversité végétale et autres formes de vie [63]. La surpopulation des macrophytes flottants et l'émergence des mauvaises herbes entraîne l'exclusion de la lumière de la basse couche d'eau, entraînant ainsi la réduction de la production primaire et affectant les caractéristiques physico-chimiques de l'eau [64]. La présence des plantes aquatiques invasives dans les régions infestées des pays tropicaux et subtropicaux a provoqué de graves conséquences économiques et écologiques, les plantes grâce aux hauteurs et de vastes superficies qu'elles peuvent occuper provoquent l'asphyxie des eaux déséquilibrant ainsi l'écosystème aquatique [65].

I.3.5. Cas spécifique de la jacinthe d'eau

Eichhornia crassipes encore appelé jacinthe d'eau est une plante aquatique envahissante de la famille des pontédériacées (*Pontederiaceae*) avec des taux élevés de reproduction et de croissance originaire d'Amazonie (Brésil), on la retrouve couramment dans les rivières et lacs à débit lent [66]. Elle a été répandue par l'homme par le biais de l'horticulture dans les régions tropicales et subtropicales. La jacinthe d'eau aurait été introduite en Afrique au 20^{ième} siècle dans le bassin du Congo comme plante ornementale des étangs par les colons Belges. Mais ce n'est qu'au cours des 20 dernières années que son expansion s'est considérablement accrue. La jacinthe d'eau est donc une mauvaise herbe nuisible en raison de sa propagation rapide et de sa croissance congestionnée, ce qui entraîne de graves problèmes de navigation, d'irrigation et de production d'électricité [67].

Cependant, il semble clair que la jacinthe d'eau est une ressource précieuse avec plusieurs propriétés uniques. En conséquence, les activités de recherche concernant la lutte (en particulier la lutte biologique) et l'utilisation (en particulier le traitement des eaux usées ou

phytoremédiation) de la jacinthe d'eau ont connues un essor ces dernières décennies [68]. Les enquêtes sur la production de biogaz/composte à partir de la jacinthe d'eau ont également été très bien menées, principalement par quelques groupes de recherche en Inde [69]. Bien que la jacinthe d'eau soit utilisable pour la production de biogaz et pour la fabrication des adsorbants et charbons actifs, il est souhaitable d'identifier une stratégie de gestion afin que sa croissance excessive puisse être contrôlée et que la plante puisse être utilisée de manière bénéfique. En milieu rural, la jacinthe d'eau pourrait être utilisée de manière intégrée pour des systèmes décentralisés de traitement des eaux usées et la production de compost couplés au biogaz à partir de la biomasse résultante [70]. Il est nécessaire de déterminer la viabilité technico-économique de tels systèmes modèles intégrés. La Figure 6 donne l'image d'un lac envahi par les plantes de jacinthe d'eau.



Figure 6 : Lac envahi par les plantes de Jacinthe d'eau

La plante fraîche de jacinthe d'eau contient 95,5 % d'humidité ; 0,04 % azote ; 1,0 % de cendres ; 0,06 % de P_2O_5 ; 0,20 % de K_2O et 3,5 % de matière organique. Sur une base sans humidité elle contient 75,8 % de matière organique ; 1,5% d'azote et 24,2 % de cendres. La cendre contient 28,7 % K_2O ; 1,8% Na_2O ; 12,8 % CaO ; 21,0 % Cl et 7,0 % P_2O_5 [71]. Pour l'élaboration des composites hybrides biodégradables, respectueux de l'environnement et peu coûteux les plantes de jacinthe d'eau ont été utilisées malgré leur faible durabilité [72]. Une façon d'améliorer les mauvaises propriétés mécaniques des fibres naturelles consiste à développer des composites hybrides en combinant des fibres naturelles à une partie minérale.

I.4. GENERALITES SUR LES COMPOSITES HYBRIDES

De manière générale, les composites hybrides sont des matériaux constitués de plusieurs éléments différents, qui conjuguent leurs propriétés pour améliorer les performances d'un objet. Un matériau composite est un assemblage ou un mélange hétérogène d'au moins deux

composants, non miscibles mais ayant une forte capacité d'interpénétration et d'adhésion, dont les propriétés mécaniques se complètent. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés avantageuses que les composants seuls ne possèdent pas. Bien que le terme composite soit moderne, de tels matériaux ont été inventés et abondamment utilisés bien avant l'Antiquité, comme les torchis pour la construction de bâtiments. Il existe aussi des composites naturels tels que l'os et le bois.

I.4.1. Généalogie et intérêt des composites hybrides

Le phénomène d'assemblage, qui permet d'améliorer la qualité de la matière pour une certaine utilisation (légèreté, rigidité mécanique, etc.) explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans de nombreux secteurs industriels [73]. Bien que la description exacte des matériaux hybrides soit complexe à cause de leur non-homogénéité, le développement de l'informatique au cours du XX^e siècle a permis le calcul précis des propriétés mécaniques et le champ d'utilisation de ces matériaux artificiels [74].

D'énormes résidus de biomasse, de foresterie et d'agriculture existant dans la nature sont utilisés comme ressource potentielle de matériaux pour les énergies renouvelables dans différents secteurs de l'industrie. De nombreuses plantes, cultures et gousses d'origine agricole sont considérées comme une source importante de matières premières de charges naturelles viables pour les industries des composites polymères. La recherche, le développement et les progrès de ces matériaux biosourcés pourraient directement soutenir l'écosystème, conduisant au développement socio-économique de la culture, de l'agriculture et des zones reculées ou rurales dans de nombreux pays en développement et sous-développés. Depuis longtemps, les fibres naturelles ou lignocellulosiques sont largement utilisées dans l'élaboration et la préparation des composites [75]. Les fibres naturelles ont suscité l'intérêt en raison de leurs avantages spécifiques par rapport aux fibres conventionnelles ou synthétiques du passé [76].

Les fibres naturelles présentent des interactions fibre/matrice comparativement médiocres, une résistance à l'eau et une durabilité relativement plus faible. Les liaisons interfaciales ou d'adhérence plus faibles entre les fibres naturelles hautement hydrophiles et la matrice polymère hydrophobe non polaire entraînent une diminution considérable des propriétés des composites et, par conséquent, entravent considérablement leur utilisation et leur production industrielles [77]. Cependant, plusieurs approches et schémas ont été établis pour combler ce manque de compatibilité, y compris l'introduction d'agents de couplage et/ou diverses techniques de modification de surface [78]. La surface des fibres naturelles est

modifiable et cela peut être réalisé par des moyens physiques, mécaniques et/ou chimiques. Pour tout composite, les circonstances d'un renforcement substantiel et de propriétés vertueuses sont la distribution homogène du composant de renforcement, l'orientation, une bonne adhérence et un rapport d'aspect relativement élevé.

I.4.2. Structures des composites hybrides

Les matériaux composites peuvent être d'origine naturelle ou artificielle et se composent généralement d'une matrice, d'un renfort et plus ou moins d'une charge et/ou additif. La matrice est un matériau qui permet d'assurer la tenue chimique et la cohésion du composite tout en donnant la forme souhaitée au produit final. La matrice entoure et protège le renfort, lorsque le composite est à matrice organique, cette dernière est appelée résine. On distingue les CMO (Composites à Matrice Organique), les CMC (Composites à Matrice Céramique) et les CMM (Composites à Matrice Métallique). Le renfort constitue l'ossature de la pièce et assure l'essentiel des propriétés mécaniques. En général, les renforts sont des fibres comme la fibre de verre (qui est la plus répandue), la fibre de carbone, la fibre d'aramide ou encore la fibre végétale (qui est renouvelable). Le renfort peut également prendre la forme de particules. Lorsque le matériau composite est non endommagé, les renforts et la matrice sont parfaitement liés et il ne peut pas y avoir ni glissement ni séparation entre les différentes phases. Les renforts se présentent sous forme de fibres continues ou discontinues [79]. Le rôle du renfort est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts. La Figure 7 illustre l'architecture générale d'un composite hybride.

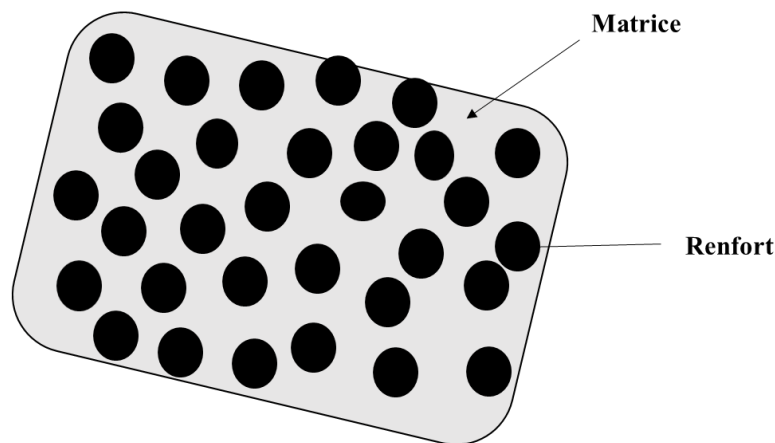


Figure 7 : Architecture générale d'un composite hybride

Selon leur utilisation, les composites sont classés en deux grandes classes : les composites à grande diffusion et les composites haute performance [80].

- **Les composites à grande diffusion :** Ils occupent une portion de 95 % des composites utilisés. Ce sont en général des plastiques armés ou des plastiques renforcés. Dans 90 % des cas, l'anisotropie n'est pas maîtrisée car les renforts sont des fibres courtes. Les principaux constituants de bases sont les résines polyesters avec des fibres de verre.
- **Les composites à haute performance :** Ils sont principalement utilisés dans l'aéronautique et sont d'un coût élevé. Les renforts sont plutôt des fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50 %, et ce sont les renforts qui influent sur le coût. Les propriétés mécaniques (résistance mécanique et rigidité) sont largement supérieures à celles des métaux, contrairement aux composites à grande diffusion.

I.4.3. Méthodes d'élaboration des hybrides de taille nanométrique

De nombreuses techniques d'élaboration des hybrides ont été développées ces dernières décennies. Dans la littérature scientifique plusieurs méthodes comme la co-précipitation, la décomposition thermique, la microémulsion, le procédé sol-gel et la synthèse hydrothermale ont été présentées comme étant les méthodes de préparation des nanomatériaux [81, 82]. Il y a une règle évidente en raison du fort rapport surface sur volume induit par la taille nanométrique, auquel cas l'interaction entre les atomes de surface et le milieu extérieur ne peut pas être négligeable. Contrôler la taille de particule et maîtriser l'interface des particules devient un critère important dans le choix de la technique d'élaboration des nanohybrides. Il existe plusieurs techniques de classification selon les conditions de synthèse : procédé en phase gazeuse, procédé en phase liquide et procédé en phase solide. Selon la méthode de synthèse : méthode physique, méthode physico-chimique et méthode chimique. En résumé, il y a deux sens d'approche : «Bottom-up » et «Top-down » [83]. L'approche Top-down est faite à partir d'un matériau massif qui a une dimension supérieure au micromètre, et en revanche l'approche Bottom-up est faite à partir d'atomes ou molécules qui constituent les nanoparticules par différents processus. La Figure 8 montre les processus de formation des nanoparticules par les méthodes Top-down et Bottom-up.

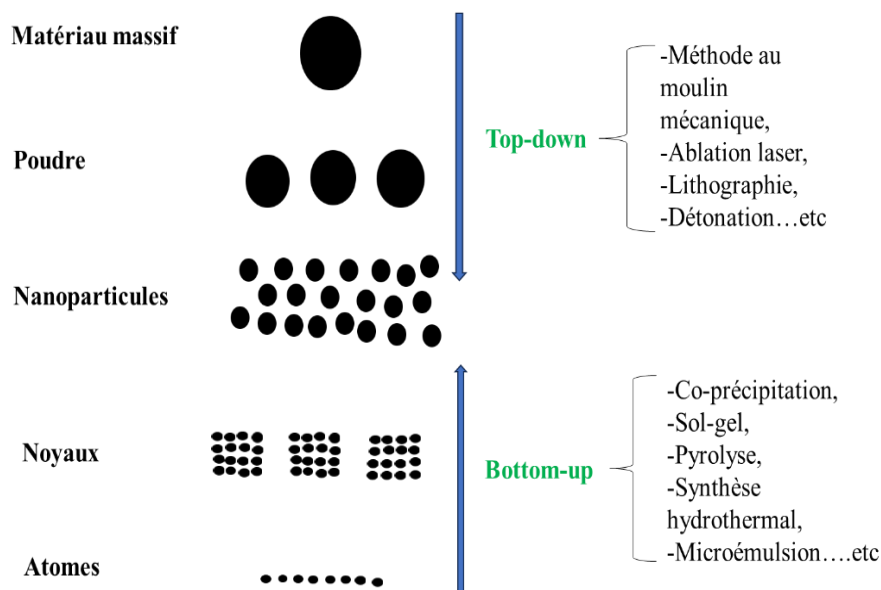


Figure 8 : Processus de formation des nanoparticules par les méthodes Top-down et Bottom-up.

L'approche Top-down permet d'obtenir des nanomatériaux en grande quantité mais souvent la qualité du produit est mal contrôlée (distribution de taille des particules large, défauts structuraux, etc.). L'approche Bottom-up est bien plus étudiée en laboratoire et permet de mieux contrôler la qualité des nanomatériaux (distribution de taille des particules, morphologie, pureté), mais le point faible par rapport à l'approche Top-down est en général la quantité faible de production.

1.4.4. Propriétés et applications des composites hybrides

Les hybrides fonctionnels sont des matériaux nanocomposites situés à l'interface des domaines organique et inorganique, dont la grande polyvalence offre un large éventail de possibilités pour élaborer des matériaux sur mesure en termes de propriétés chimiques et physiques. Les composites hybrides peuvent avoir des applications et des propriétés (optiques, mécaniques, adsorbantes, catalytiques, ...etc) variées et multiples. Les recherches récentes ont prouvé que la résistance mécanique et la stabilité chimique peuvent être améliorées par l'ajout de particules inorganiques dans les matériaux organiques pour former des hybrides [84, 85]. Les matériaux hybrides organiques/inorganiques avec différentes combinaisons des deux composants, ont reçu de plus en plus d'attentions dans le monde entier et deviennent attractifs pour de nombreuses nouvelles applications électroniques, optiques, magnétiques ou catalytiques puisque leurs propriétés et/ou performances peuvent être améliorées, compte tenu de la possibilité de combiner les avantages des homologues organiques et inorganiques [86-88].

La conscience environnementale a attiré l'attention sur l'utilisation de fibres naturelles comme renfort pour des matrices polymères. Les composites constitués du même système de matériau de renforcement peuvent ne pas donner de meilleurs résultats car ils subissent différentes conditions de chargement au cours de leur durée de vie. Les composites à base de fibres naturelles offrent la possibilité d'applications dans des domaines tels que les biens de consommation, le logement à faible coût (logement écologique) et les structures civiles, et pour de nombreux autres domaines d'applications. Les composites de fibres naturelles ont été développés dans lesquels plusieurs fibres naturelles comme la ramie, le chanvre, le jute, le sisal, le bambou ; les fibres de banane, de palmier à huile, ...etc sont utilisées comme renforts à la place du verre. L'utilisation des fibres naturelles s'améliorent remarquablement du fait que le champ d'application s'améliore de jour en jour surtout dans l'industrie automobile [89, 90].

I.4.5. Cas spécifique des composites hybrides à base de magnétite et des amphiphiles auto-flottants

I.4.5.1. Hybrides à base de magnétite

La magnétite est un minéral ferromagnétique qui peut être trouvé naturellement sous forme de cristaux au sein de roches éruptives (magmatiques) ou métamorphiques. Elle est composée d'oxyde de fer(II, III), de formule Fe_3O_4 , avec des traces de magnésium (Mg), de zinc (Zn), de manganèse (Mn), de nickel (Ni), de chrome (Cr), de titane (Ti), de vanadium (V) et d'aluminium (Al) [91]. La formule générale du groupe de spinelle de la magnétite s'écrit XY_2O_4 où X représente un métal divalent (magnésium, fer, nickel, manganèse et/ou zinc) et Y un métal trivalent (aluminium, fer, chrome et/ou manganèse, titane). À une température de 580 °C (point de Curie), le magnétisme disparaît pour réapparaître avec le refroidissement. La rémanence est de l'ordre de 480 Gauss, la magnétite est un conducteur électrique. La figure 8 représente la structure cristallographique de la magnétite d'après Rakshit R. et al., [92].

Au cours de la dernière décennie, les hybrides à base de magnétite ont montré un grand potentiel en tant que catalyseur hétérogène alternatif pour le processus Fenton en raison de leurs caractéristiques structurales intéressantes [93]. En fait, la structure cristalline de la magnétite contient des ions Fe^{2+} occupant les sites octaédriques et les ions Fe^{3+} distribués à la fois dans les sites octaédriques et tétraédriques. L'ion Fe^{2+} joue un rôle important en tant que donneur d'électrons pour initier le processus de Fenton. L'hébergement de Fe^{2+} et Fe^{3+} sur les sites octaédriques permet aux espèces de fer d'être réversiblement oxydées et réduites alors que la structure reste inchangée. Pendant ce temps, ses propriétés magnétiques facilitent la séparation du catalyseur du milieu aqueux et simplifient sa récupération et réutilisation [94]. Cependant,

les nanoparticules magnétiques étant des matériaux hautement actifs les composites à base de magnétite peuvent être instables car le fer peut être oxydé à l'air affectant leur stabilité et magnétisme [95]. L'utilisation des biomasses (Jacinthe d'eau, chitosane, ...etc) comme support peut protéger les ferroparticules de l'oxydation et éviter leur agglomération en solution aqueuse [96]. Le principal avantage de la préparation des hybrides magnétiques avec les biomasses est la simplicité de la méthode utilisant la co-précipitation due aux fonctions hydroxyles qui peuvent réagir facilement avec les métaux de transition [97].

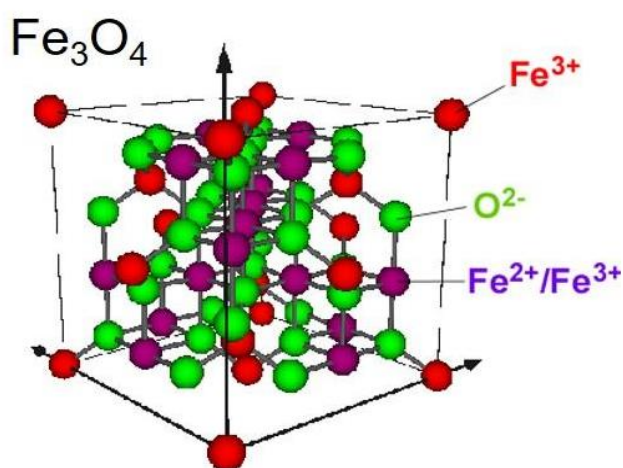


Figure 9 : Structure cristallochimique de la magnétite

I.4.5.2. Hybrides amphiphiles auto-flottants

Les hybrides amphiphiles sont des composites qui sont constitué d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, ils ont donc la propriété de rester à la surface d'un liquide et ne pas se déposer au fond. Cette aptitude leur permet d'avoir des utilisations diverses.

Dans leur quête d'une solution durable aux adsorbants commerciaux coûteux et pas toujours réutilisables, plusieurs types de matériaux naturels ou synthétiques ont été développés et utilisés pour leur capacité à éliminer divers types de contaminants des eaux usées [98]. La morphologie et la structure de l'adsorbant sont des facteurs clés qui contrôlent ses performances dans l'élimination en milieu aqueux des polluants. Ainsi, parmi les nombreux adsorbants existants et disponibles, les charbons actifs sont reconnus comme les plus performants pour leurs excellentes propriétés adsorbantes [99]. Jusqu'à présent, plusieurs adsorbants dérivés de la biomasse et ont été utilisés avec succès dans l'élimination des polluants en milieu aqueux [100, 101]. Cependant, leur utilisation nécessite presque toujours un prétraitement physique et/ou chimique, ainsi qu'une garantie de leur disponibilité en grande quantité et leur facilité de récolte et de préparation. Le processus de préparation pour l'activation et/ou la modification détermine

leurs caractéristiques telles que la chimie de surface, la rugosité et la régénération/réutilisation. Par conséquent, trois facteurs clés sont à prendre en compte lors de l'utilisation de matériaux issus de la biomasse : la surface spécifique (en adaptant la taille, la rugosité et porosité car plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est importante), les fonctions chimiques greffées à la surface des adsorbants et la capacité à régénérer le composite après usage (car bien que la biomasse soit abondante, son utilisation intensive peut entraîner des déséquilibres). Les composites amphiphiles (hydrophile et lipophile) grâce à leur aptitude à flotter facilitent sont récupérables après usage lorsqu'ils sont utilisés comme biosorbant. Les avantages de l'utilisation des composites à matrice organiques sont leur faible coût et leur température de traitement relativement basse, essentielle en raison de la faible stabilité thermique des fibres naturelles [102]. La Figure 10 présente de façon générale les parties d'un composite amphiphile.

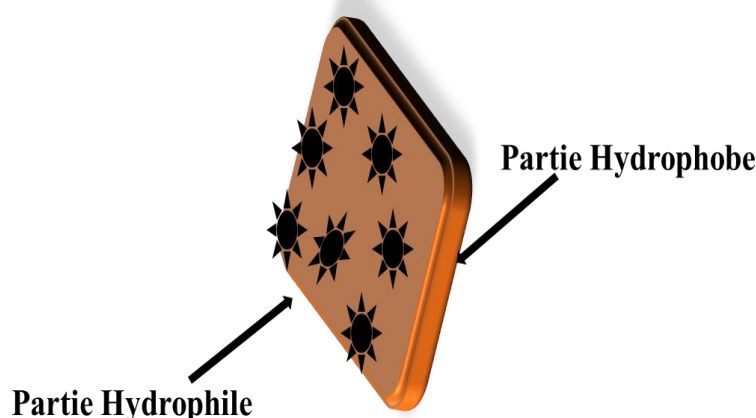


Figure 10 : Structure générale d'un composite amphiphile

I.5. TECHNIQUES DE DEPOLLUTION DES EAUX USEES

Le traitement des eaux usées est l'ensemble des procédés visant à dépolluer l'eau usée avant son retour dans le milieu naturel ou sa réutilisation. Les eaux usées sont les eaux qui à la suite de leur utilisation domestique, commerciale ou industrielle sont de nature à polluer les milieux dans lesquels elles seraient déversées. C'est pourquoi, dans un souci de protection des milieux récepteurs, des traitements sont réalisés sur ces effluents collectés par le réseau d'assainissement urbain ou privé. L'objectif des traitements est de minimiser l'impact des eaux usées sur l'environnement. Lorsque les eaux traitées sont réutilisées, on parle de recyclage des eaux usées. Il existe des techniques dites classiques (adsorption, coagulation-floculation,

décantation, ...etc) et de techniques innovantes (Procédés d'Oxydation Avancée) de dépollution des eaux usées.

I.5.1. Techniques classiques de traitement des eaux usées

L'élimination de la charge polluante d'un effluent peut se faire à l'aide des méthodes classiques de traitement des eaux. Celles-ci peuvent être biologiques ou physico-chimiques

I.5.1.1. Procédés biologiques de dépollution des eaux usées

Les procédés biologiques de traitement des eaux sont utilisés principalement pour traiter les eaux résiduaires urbaines. Ils peuvent être aérobies ou anaérobies. Ces procédés reposent sur l'utilisation des micro-organismes qui dégradent les polluants organiques. Ils sont utilisés généralement dans des bioréacteurs avec des conditions aérobies ou anaérobies. Ils ne sont pas applicables sur les effluents industriels en raison d'une forte teneur en polluants de toxicité élevée ou de faible biodégradabilité [103]. Diverses stratégies biologiques ont été conçues pour éliminer les contaminants des eaux usées. Cependant, les approches biologiques ont attiré l'attention du monde entier pour leur rapport coût-efficacité et leur nature respectueuse de l'environnement. La plupart des approches biologiques reposent sur l'utilisation de microbes qui ont le potentiel de dégrader et de décolorer les effluents contenant des colorants. Au cours des dernières années, plusieurs cultures microbiennes ainsi que des enzymes microbiennes ont été caractérisées et utilisées pour éliminer les colorants des eaux usées [104]. Certaines Enzymes bactériennes, à savoir l'azoréductase, la laccase et la peroxydase sont capables de dégrader le colorant azoïque dans des pourcentages élevés [105]. Cependant, la mise à l'échelle des technologies microbiennes et enzymatiques pour la décoloration des eaux usées brutes contenant des métaux/métalloïdes, des sels et d'autres composés toxiques présente encore de nombreux défis.

I.5.1.2. Procédés physico-chimiques de dépollution des eaux usées

Les procédés physico-chimiques de dépollution des eaux permettent un traitement de l'eau brute par élimination des particules au moyen soit de la filtration, de la décantation, de la coagulation-floculation et de l'oxydation chimique. Généralement, les substances polluantes se trouvent dans l'eau sous forme colloïdale, c'est-à-dire que la phase dispersée est constituée de particules de petites tailles (de l'ordre de quelques microns). La surface spécifique très importante des particules et l'existence d'une charge de surface sur ces colloïdes expliquent la prédominance des forces de surface sur les forces de volume, qui stabilisent les systèmes et suppriment toute possibilité d'élimination par décantation spontanée [106]. Dans certains cas, l'ajout de sels minéraux ou de composés organiques provoque l'agglomération de ces particules,

permettant leur élimination par décantation ou filtration [107]. Dans la plupart des stations d'épuration, la concentration minimale en coagulant et la turbidité résiduelle de l'eau sont déterminées par la technique du Jar-Test [108]. Cependant, cela entraîne souvent des problèmes d'excès ou d'insuffisance de coagulant, notamment lors des périodes de variations rapides de la qualité de l'eau. La compréhension de ces phénomènes nécessite de prendre en compte la nature physico-chimiques de l'eau à traiter [109]. Les techniques d'oxydation chimiques sont appliquées pour le traitement des composés organiques présents en faibles concentrations. Parmi les réactifs les plus couramment mis en œuvre dans le traitement et l'épuration des eaux, il y a principalement le chlore, les persulfates, l'ozone, le permanganate de potassium et le peroxyde d'hydrogène. Dans certains cas et pour des polluants dits réfractaires (recalcitrants), les méthodes physico-chimiques classiques de dépollution des eaux usées se sont avérées peu efficace pour des raisons de rapidité (cinétique lente), et constituent juste un transfert de pollution avec formation des boues inoxydables. Pour pallier à toutes ces limites, les technologies de dépollution dites innovantes basées sur la formation in situ d'espèces radicalaires oxydantes ont été développées et constituent une alternative notable aux procédés classiques de dépollution.

I.5.2. Techniques innovantes de dépollution des eaux usées : les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancés (POA) au sens large sont un ensemble de procédures de traitement physicochimique conçues pour détruire des matières organiques (et parfois inorganiques) en suspension ou en solution dans l'eau d'effluents domestiques, urbains ou industriels par oxydation via des réactions avec des radicaux hydroxyle (HO^\bullet) [110]. Dans le domaine de la chimie du traitement des eaux usées, cette expression désigne plus spécifiquement un sous-ensemble de processus chimiques fondés sur l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou bien la lumière UV et plus rarement sur les ultrasons (sonochimie) ; dans tous ces cas, on parle aussi d'oxydation chimique in situ [111]. Les POA offrent différentes possibilités de formation d'espèces radicalaires à fort potentielle d'oxydation par activation électrochimique et/ou photochimique.

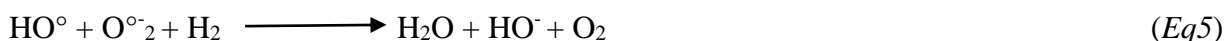
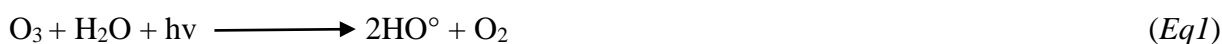
I.5.2.1. Procédés d'oxydation avancée photochimiques

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont d'excellents systèmes pour l'assainissement des eaux usées contaminées contenant des polluants organiques récalcitrants. Les POA les plus étudiés sont les procédés photochimiques (POAP), comme les UV/péroxyde d'hydrogène, la photocatalyse hétérogène, le procédé photo-Fenton, les UV/ O_3 et

la combinaison de ces technologies. Toutes les POA reposent sur la production d'espèces très réactives (notamment des radicaux hydroxyles) capables de dégrader ou de transformer des polluants chimiques, provoquant à terme une minéralisation totale.

➤ Photolyse de l'ozone (O₃/UV)

Les procédés d'oxydation avancés sont connus pour leur capacité à minéraliser une large gamme de composés organiques. L'ozone est un oxydant puissant ayant une réactivité et une sélectivité élevées vis-à-vis des composés organiques tels que les polyphénols. Parmi les POA, l'ozonation et l'ozonation en combinaison avec un rayonnement UV et/ou une peroxydation se sont révélées efficaces dans le traitement des eaux usées à teneur en polyphénols [112], pesticides [113], composés pharmaceutiques [114], colorants [115], nitrobenzène [116]. Un avantage majeur de l'application d'ozone (non décomposé, pH < 6) dans le traitement des eaux usées, repose sur la plus grande sélectivité de l'ozone moléculaire vis-à-vis des composés organiques par rapport à la réaction de ceux-ci avec des espèces radicalaires (par exemple, le radical hydroxyle). Les différences de sélectivité de l'ozone moléculaire et des radicaux pour les polyphénols sont associés au mécanisme d'oxydation différent de ces espèces, l'ozone suite à l'attaque électrophile des sites riches en électrons de la molécule cible [118] et les radicaux réagissant de manière non sélective avec toutes les espèces. D'autre part, le potentiel d'oxydation standard du radical hydroxyle ($E^0=2,80$ V/ESH) est bien supérieur à celle de l'ozone ($E^0=2,07$ V/ESH), donc la combinaison de l'ozone avec les UV et/ou H₂O₂ qui donne des radicaux hydroxyle, peroxyde et superoxyde devrait accélérer de manière synergique l'élimination de la matière organique des matrices complexes d'eaux usées [119]. Les équations 1-3 illustrent la formation d'espèces radicalaires par photolyse de l'ozone. Toutefois, dans le système (O₃/UV), certaines réactions parasites (Eq4) et (Eq5) peuvent se produire et affecter l'efficacité du procédé.



➤ Le procédé photo-Fenton

Les réactions de type Fenton et photo-Fenton peuvent être utilisées pour l'assainissement des eaux usées ou pour augmenter leur biodégradabilité dans le traitement biologique des eaux usées. Par exemple, la dégradation de l'amoxicilline par le procédé photo-Fenton qui utilise les espèces de fer comme catalyseurs (FeSO_4 et un complexe de ferrioxalate de potassium) et le rayonnement solaire réduit l'effet bactéricide de l'amoxicilline mais la toxicité peut persister, en raison des intermédiaires formés au cours du processus oxydatif [120]. Le procédé photo-Fenton (homogène) est limité par sa plage de pH de travail étroite (2,5 à 4) et nécessite la correction du pH de la solution pour la précipitation du fer pour une éventuelle séparation et récupération du catalyseur. Sinon, de grandes quantités de boues contenant des métaux peuvent se former et les métaux catalytiques peuvent être perdus dans ces boues [121].

Dans le procédé photo-Fenton hétérogène, différents catalyseurs contenant du fer peuvent être utilisés, tels que des catalyseurs massifs de fer (composés oxy-hydroxylés de fer : hématite, goéthite et magnétite) ou des catalyseurs supportés de fer (zéolithes, argiles, bentonite, verre, carbone et polymères) [122, 123]. Le procédé photo-Fenton hétérogène nécessite que le catalyseur ait une activité catalytique élevée et une grande stabilité dans le milieu réactionnel. À des concentrations élevées du catalyseur contenant du fer, une diminution importante de l'effet du rayonnement UV peut se produire en raison de la turbidité. Une fraction pertinente du rayonnement incident peut être perdue par diffusion, par conséquent il n'est plus disponible pour induire le processus photo-Fenton [124].



➤ La photocatalyse

Les procédés photocatalytiques en présence de lumière artificielle ou solaire comme la photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV) se sont avérés efficaces pour la dégradation de divers contaminants présents dans les eaux usées industrielles ou domestiques [125]. La photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Le mécanisme de réaction résultant est proche de celui de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. C'est l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite entre la

bande de valence et la bande de conduction qui permet de former une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Il y a émission d'un électron au niveau de la bande de conduction et formation d'un trou sur la bande de valence. Cette paire électron-trou permet la formation de radicaux libres qui vont soit réagir avec des composés présents dans le milieu, soit se recombinaison suivant divers mécanismes. Chaque semi-conducteur possède une différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence qui lui est propre. Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap. Souvent, ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc.) [126]. Les potentiels électrochimiques des semi-conducteurs et des couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ montre qu'une interaction entre ceux-ci est possible. En effet, les espèces radicalaires sont formées à partir d' O_2 (oxydation) et d' H_2O (réduction). La Figure 11 présente les différentes positions des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs à $\text{pH} = 0$ sans illumination

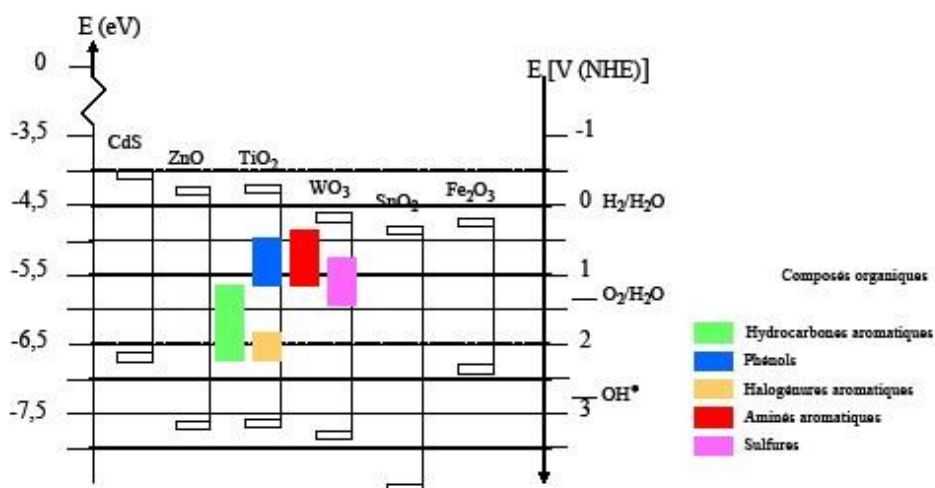


Figure 11 : Positions des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs à $\text{pH} = 0$ sans illumination

L'activation du catalyseur n'est possible que pour des photons d'énergies supérieures au gap du semi-conducteur, c'est-à-dire pour une longueur d'onde correspondant à l'ultraviolet pour le dioxyde de titane par exemple. Le photocatalyseur ne présente donc pas une grande activité sous irradiation solaire (pour l'oxyde de titane, le rayonnement solaire utile n'est que de 4 %). Des recherches visent donc à élargir la longueur spectrale de réponse du catalyseur, par exemple par dopage du semi-conducteur par des métaux de transition, la sensibilisation de la surface ou encore par empilements de semi-conducteurs [127]. La Figure 12 illustre le mécanisme général de la photocatalyse.

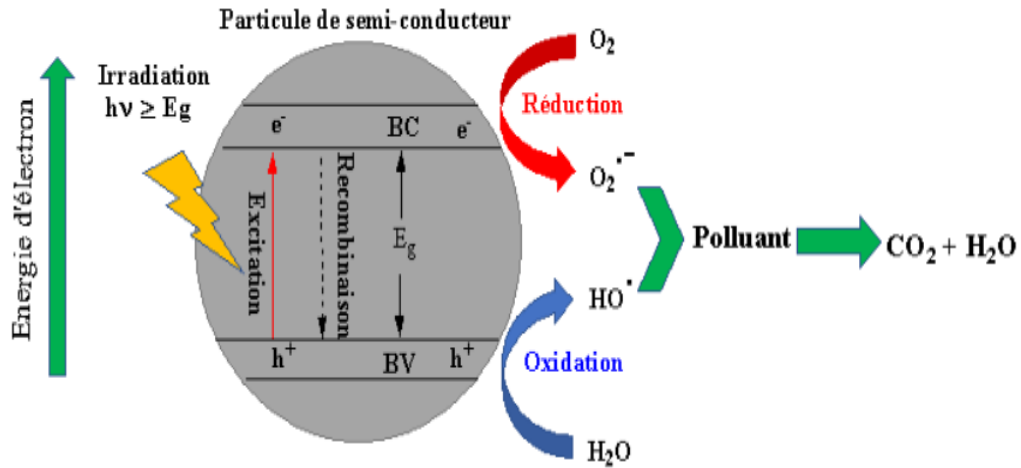


Figure 12 : Mécanisme général de la photocatalyse.

Les étapes de la photocatalyse sont les suivantes :

- i. Diffusion des réactifs (l'eau ; l'oxygène ; les polluants...) de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur,
- ii. Adsorption des réactifs sur la surface du photocatalyseur,
- iii. La Réaction photocatalytique en phase adsorbée,
- iv. Désorption des produits adsorbés,
- v. Diffusion des produits de l'interface (solide / fluide) vers la phase fluide.

➤ **La photolyse directe**

On appelle photolyse toute réaction chimique dans laquelle un composé est décomposé par la lumière. Le processus direct est défini comme l'interaction d'un photon inter-réagissant avec une molécule cible. La « photodissociation » ou « photodécomposition » est une forme de photolyse. La photolyse se produit également dans l'atmosphère en tant qu'élément d'une série de réactions dans lesquelles des polluants primaires comme les hydrocarbures et les NOx réagissent pour former des polluants secondaires comme les nitrates de peroxyacétyle. Le mécanisme de la photolyse s'avère être complexe dans les eaux naturelles et dépend du type de substrat et peut être schématisé par les principales étapes suivantes :





Avec $h\nu$: photon, poll^* : polluant dans un état électrique excité, X : solvant, polluant ou autre molécule présente dans la solution. Les photoproduits peuvent être ensuite totalement ou partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation [128]. La photolyse n'est pas limitée à la lumière visible par définition comprise entre 400 et 800 nm. Tout photon avec suffisamment d'énergie peut affecter les liaisons d'un composé chimique. Comme l'énergie d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde, les ondes électromagnétiques avec l'énergie de la lumière visible ou plus élevée, telles que l'ultraviolet, les rayons X et les rayons gamma, sont habituellement impliquées dans de telles réactions.

I.5.2.2. Procédés d'oxydation avancée non photochimiques

➤ La réaction de Fenton : Couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

La réaction de Fenton est une réaction d'oxydation avancée qui consiste à amorcer des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques afin de générer des espèces radicalaires (HO° , HO°_2 , etc.). Dans la majorité des cas, on aboutit à la formation du radical hydroxyle HO° qui est le deuxième oxydant le plus puissant présent dans la nature après le fluor. Au cours de la réaction, le peroxyde d'hydrogène oxyde le fer ferreux (Fe^{2+}) suivant une réaction d'oxydoréduction. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par Haber et Weiss en 1934 [129]. Le mélange fer ferreux et peroxyde d'hydrogène est appelé « réactif de Fenton » et constitue un très bon oxydant pour de nombreux composés organiques. En catalyse homogène, les couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène, suivant l'équation 12. Parmi ces couples, le fer est l'espèce la plus utilisée pour la réaction de fenton en raison de son efficacité à produire les radicaux hydroxyles en présence du peroxyde d'hydrogène.



Le mécanisme plausible du procédé Fenton est celui donné par la série de réactions données par les équations 13-28.

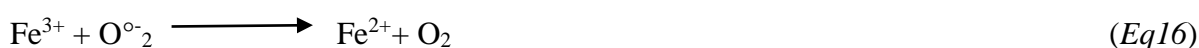
➤ *Initiation*



Catalyse : régénération du Fer (II)



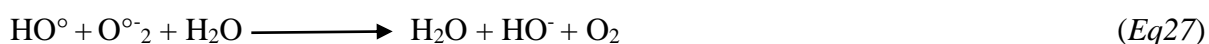
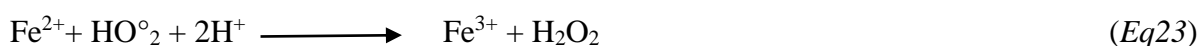
Revue de la littérature



➤ Propagation



➤ Inhibition



Les sels de fer ferreux décomposent le peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles et d'autres espèces radicalaires en milieu aqueux selon les équations 13 et 14. La réaction donnée par l'équation 14 est cinétiquement moins rapide que la première et présente un optimum en milieu acide. En milieu très acide, l'étape limitante est la formation du complexe hydroperoxyde ($\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$) tandis qu'en milieu acide dilué ou neutre, le fer (III) a tendance à s'hydrolyser. Ainsi, en milieu acide, la réaction de Fenton peut s'écrire sous la forme de l'équation 13. Par ailleurs en présence d'un excès de H_2O_2 , Haber et Weiss ont suggéré deux réactions intermédiaires (équation 14, 22 et 29) qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne en milieu acide souvent appelées « cycle de Haber-Weiss ».



Pour la dégradation de certains polluant contenus dans les eaux usées, le procédé fenton est utilisé cependant son efficacité dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont : le pH, la concentration de Fe^{2+} , la concentration de H_2O_2 , la concentration initiale des polluants et la température [130, 131]. Des études antérieures ont montré que l'effet du pH sur le procédé

Fenton au cours de l'oxydation des polluants organiques et présentent un optimum dans l'intervalle 2,8-3,0. Bien qu'il s'agisse d'un facteur à la fois cinétique et thermodynamique, très peu d'études ont porté sur l'effet de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, au cours de l'étude du traitement de quelques colorants textiles, une faible amélioration du taux d'élimination du Carbone organique total (COT) en fonction de la température a été notée avec un optimum à 50°C [132]. Il a été démontré qu'une forte concentration de Fe^{2+} (comme catalyseur), diminue le taux de minéralisation à cause de la réaction parasite entre HO° et Fe^{2+} . Le rapport de concentration des réactifs, $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. L'augmentation du rapport H_2O_2/Fe^{2+} favorise, par contre, la réaction de propagation (Eq17) et la formation du radical hydroperoxyde HO_2° capables de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition. La Figure 13 répertorie la spéciation des espèces de Fer en fonction du pH.

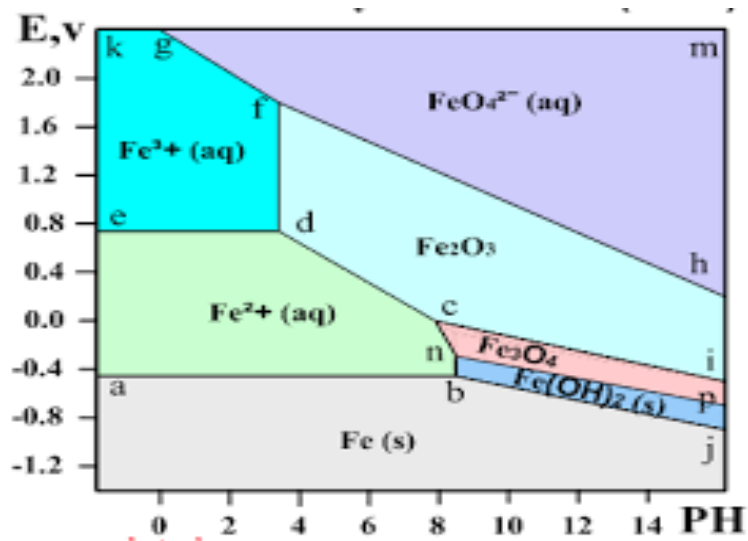


Figure 13 : Spéciation des espèces de Fer en fonction du pH

I.5.2.3. Procédés d'oxydation avancée électriques

Ces techniques offrent la possibilité de générer à pression atmosphérique, un gaz partiellement ionisé, riche en radicaux Hydroxyles HO° et ayant une température macroscopique relativement proche de la température ambiante. Ce gaz ionisé appelé plasma est utilisé dans la dépollution des effluents gazeux et des effluents liquides [133]. Il existe plusieurs types de décharges mais les plus utilisées à cause de leurs caractéristiques intermédiaires entre les plasmas froids et les plasmas chauds sont : la décharge pulsée, la

décharge couronne, la décharge à barrière diélectrique, la décharge luminescente à pression atmosphérique, la décharge électrique glissante et la décharge éclairs. Les technologies basées sur les décharges électriques présentent un intérêt particulier, du fait de la souplesse de leur emploi et de leur efficacité.

➤ Obtention du plasma

Des plasmas peuvent être obtenus à l'état naturel (couronne solaire, étoile, ionosphère, foudre, etc), et de façon artificielle en laboratoire. Ils le sont en apportant comme source d'énergie un système de décharge électrique dans les gaz, les décharges électriques appropriées étant acquises de façon différente. Le plasma d'arc glissant (**Glidarc**) a comme dispositif expérimental d'obtention de décharge électrique la Figure 14. Il n'est donc pas possible d'obtenir les autres types de décharges électriques avec le même dispositif car chaque dispositif a ses spécificités.

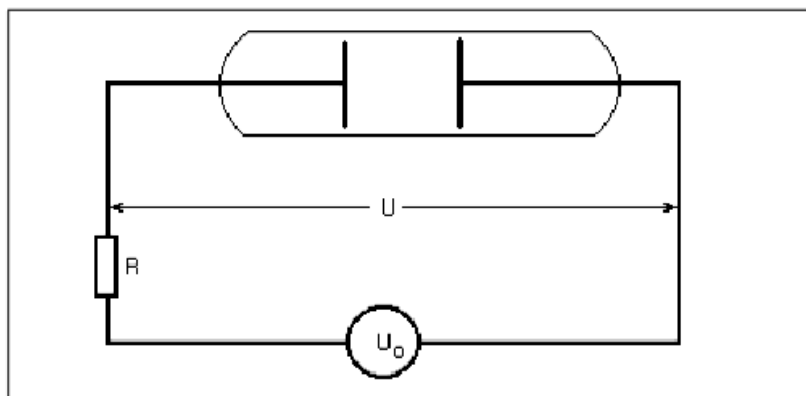


Figure 14 : Dispositif expérimental de création du plasma type « Glidarc » [134]

Cette figure comprend : une source d'alimentation de tension U_0 , une résistance R du circuit et un réacteur rempli de gaz sous une pression P (pression de travail) et muni de deux électrodes métalliques. Entre ces deux électrodes se manifeste une décharge électrique de courant I et de tension U_0 . L'énergie produite par la décharge est transférée au gaz et aux autres particules respectivement sous forme d'énergie cinétique et par des processus de collision des électrons libres. Pour mieux apprécier ce phénomène de décharge électrique dans ce gaz, il faut préciser l'existence d'une charge électrique initiale (libre) entre les deux électrodes, due à un rayonnement cosmique (UV ou X) ou à d'autres causes. Lorsque l'air normal est pris comme exemple de gaz, il existe environ 1000 à 2000 électrons par cm^3 [134].

➤ Types de plasmas

De façon générale, les plasmas créés par une décharge électrique quelconque sont caractéristiques d'une température. Cette température est fonction de l'énergie des espèces constituant ces plasmas. Ainsi, on distingue trois types de familles de plasma en fonction de la température du milieu plasmagène : les plasmas non thermiques ou plasmas « froids », les plasmas « tièdes » et les plasmas thermiques ou plasmas « chauds ». La Figure 15 présente ces différentes familles de plasmas.

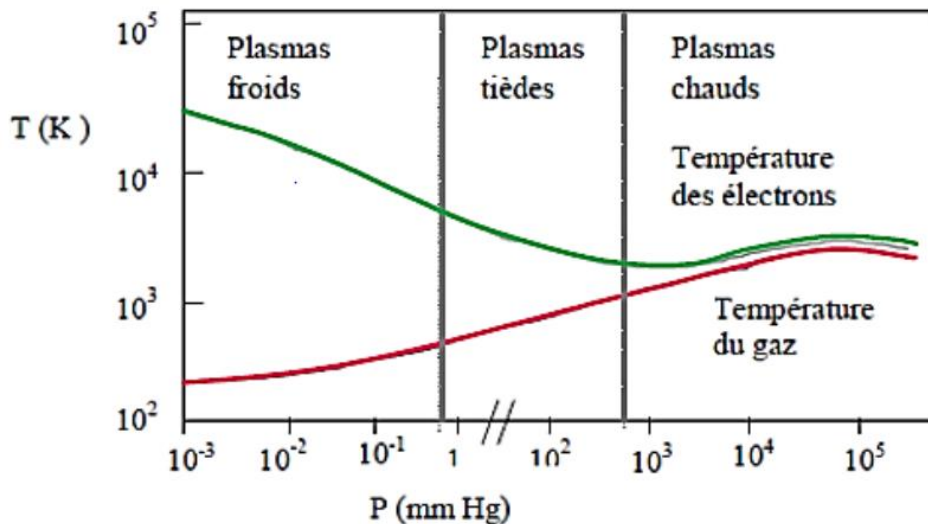


Figure 15 : Différents types de plasma [134]

❖ Plasmas « froids » :

Les espèces ici sont partiellement ionisées. L'équilibre thermodynamique local (ETL) n'est pas réalisé. En effet, la température des espèces lourdes présentes dans le système (de l'ordre de 1000 K) est très inférieure à la température des électrons (de l'ordre de 10000 K). C'est - à - dire $T_g < T_e$. Ces plasmas fonctionnent en général sous basse pression et regroupent par exemple la décharge lumineuse, la décharge inductive et capacitive, la décharge générée par micro-onde.

❖ Plasma « chauds » :

Ils sont constitués essentiellement d'espèces chargées et sont caractérisés par la réalisation de l'équilibre thermodynamique local entre les électrons et les espèces lourdes. Ceci signifie que la température des électrons est sensiblement la même que celles des espèces lourdes ($T_g \approx T_e$ de l'ordre de 5000 K). La pression est en général voisine de la pression atmosphérique ou légèrement supérieure ($P \geq 1$ atm). De tels plasmas sont réalisés par exemple dans les torches ou les pistolets à plasma.

❖ Plasmas « tièdes » :

Ils se situent entre les plasmas froids et les plasmas chauds et servent de modèle pour la compréhension de ces derniers. Les plasmas tièdes sont définis autour de la pression atmosphérique et à température quasi ambiante. Comme ils opèrent dans ces conditions modestes de température et de pression, ces plasmas présentent un intérêt particulier pour des techniques industrielles. C'est l'exemple de la décharge couronne, de la décharge à barrière diélectrique et de la décharge électrique glissante (ou rampante) ou encore plasma « Glidarc ». La Figure 16 donne le profil des électrodes et évolution de l'arc glissant.

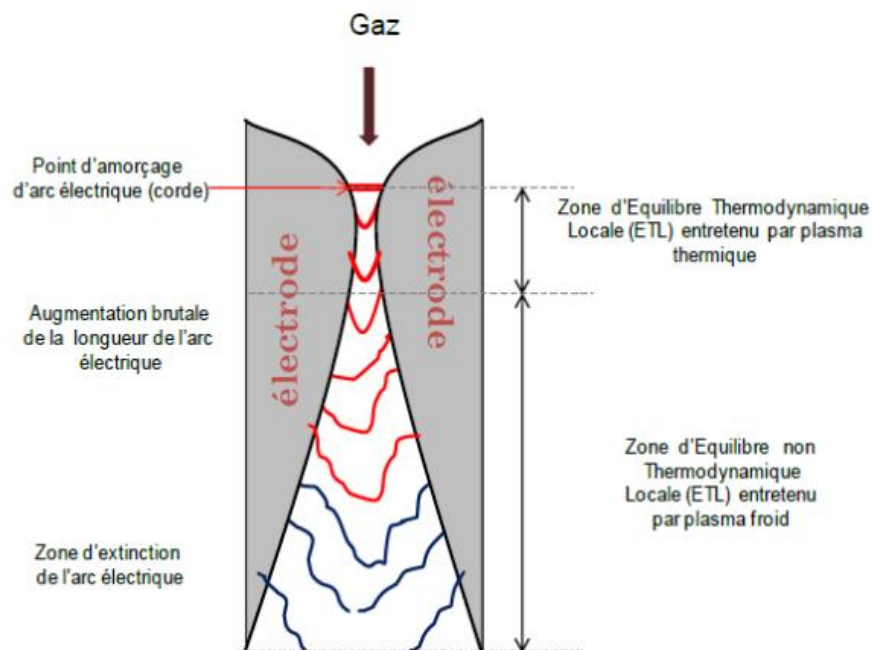


Figure 16 : Profil des électrodes et évolution de l'arc glissant

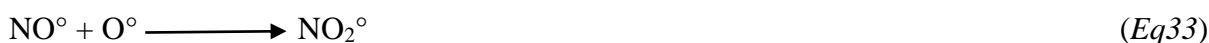
La décharge engendrée au minimum d'écartement des électrodes est soufflée par un jet de gaz, ce qui provoque le déplacement de la colonne ionisée et un échange convectif qui la refroidit. La colonne ionisée présente alors l'aspect d'un fil de plasma qui glisse entre les électrodes. Lorsque la décharge devient longue, elle s'éteint et se réamorce au minimum d'écart entre les électrodes. L'avantage de ce système est qu'il acquiert simultanément deux propriétés : celle d'un plasma thermique en équilibre et celle d'un plasma hors équilibre.

➤ Les espèces chimiques réactives dans les plasmas non thermiques

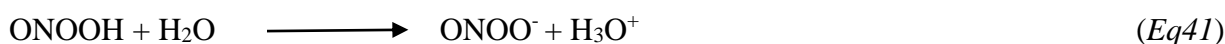
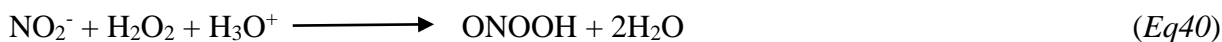
De façon générale, les espèces réactives produites par les plasmas non thermiques sont majoritairement les espèces réactives azotés et les espèces réactives oxygénées.

❖ Les espèces réactives azotés

Les espèces réactives de l'azote (ERA), dérivés réactifs de l'azote ou espèces azotées réactives, aussi désignées sous le sigle « RNS » (de l'anglais reactive nitrogen species) sont une famille d'espèces chimiques jouant un rôle très important dans la dégradation des polluants organiques par plasma d'air humide. Lorsque le gaz plasmagène est de l'air, le diazote contenu dans celui-ci peut induire en présence des espèces générées par le plasma la série des réactions données par les équations 30-39.



Cependant, les nitrites produits par le plasma sont généralement instables et peuvent réagir avec le peroxyde d'hydrogène (Eq38) et sont rapidement convertis en nitrates. L'acide peroxonitrite ($\text{pK}_a = 6,8$) et sa base conjuguée qui ont la capacité d'oxyder certains polluants organiques peuvent être générés en milieu plasma selon l'équation 40. A pH inférieur à 7, l'acide peroxonitrite a un potentiel standard redox de 2,0 V/ESH. Cependant, il est important de noter l'instabilité de cette espèce, qui est converti en acide nitrite par isomérisation (Eq42) ou est décomposé en NO_2 et HO° (Eq43) [135]. La Figure 17 illustre les différentes transformations des espèces réactives azotés en milieu plasma.



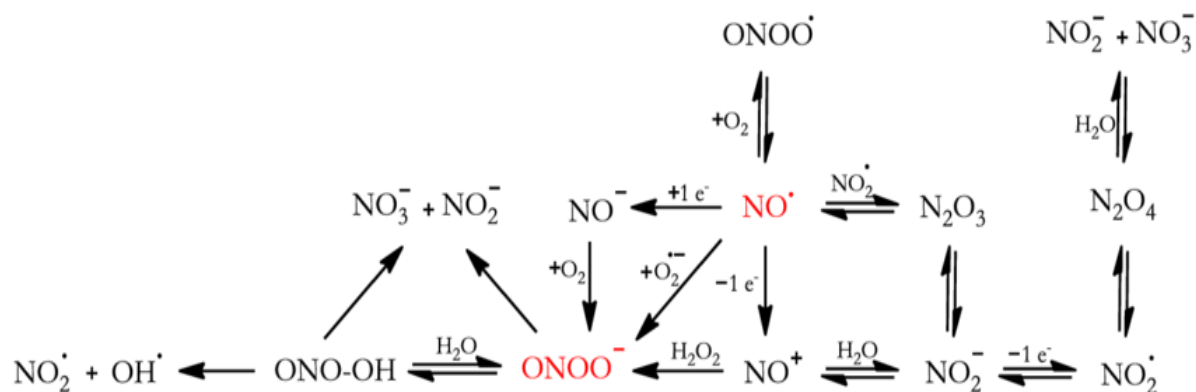


Figure 17 : Différentes transformations des espèces réactives azotées en milieu plasma [136]

❖ Les espèces réactives oxygénées

Les espèces réactives de l'oxygène (Reactive Oxygen Species : ROS) sont des radicaux oxygénés (O_2° , HO°) ou une molécule pouvant produire des radicaux libres oxygénés (H_2O_2). Ces espèces chimiques d'oxygène sont très instables et très réactives. L'anion superoxyde ($O_2^{\circ-}$) est un radical chargé négativement provenant de la réduction monovalente de l'oxygène moléculaire (O_2) qui capte un électron. La dismutation de $O_2^{\circ-}$ entraîne la formation d'oxygène fondamental et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Le peroxyde d'hydrogène n'est pas un radical libre au sens propre mais il est extrêmement réactif et possède un fort pouvoir oxydant. En milieu plasma, les phénomènes de photolyse du peroxyde d'hydrogène et de photolyse et/ou bombardement électronique de la molécule d'eau peuvent produire les radicaux HO° et H° . Compte tenu de leur plus faible durée de vie (1 ns en solution), les radicaux hydroxyles doivent immédiatement réagir avec les molécules environnantes ou se recombiner pour générer le peroxyde d'hydrogène ($E^\circ(H_2O_2 / H_2O) = 1,77 \text{ V/ESH}$) [136]. L'atome d'oxygène peut réagir directement avec des contaminants ou encore réagir avec le dioxygène pour former l'ozone O_3 ($E^\circ(O_3 / O_2) = 2,1 \text{ V/ESH}$) [137], ozone qui peut réagir à son tour soit comme accepteur d'électron pour l'oxydation des ions métalliques, soit comme électrophile pour l'oxydation des composés organiques. Cependant, en milieu neutre ou basique, l'ozone se décompose suivant un mécanisme en chaîne pour produire des radicaux hydroxyles [138]. Dans une décharge électrique, le peroxyde d'hydrogène formé génère plus de radicaux HO° suivant plusieurs réactions (dissociation, photolyse, catalyse par les métaux) et augmente ainsi l'oxydabilité globale du plasma de manière indirecte et joue un rôle important dans la chimie du plasma. La Figure 18 donne le schéma des différentes formes d'espèces réactives oxygénées.

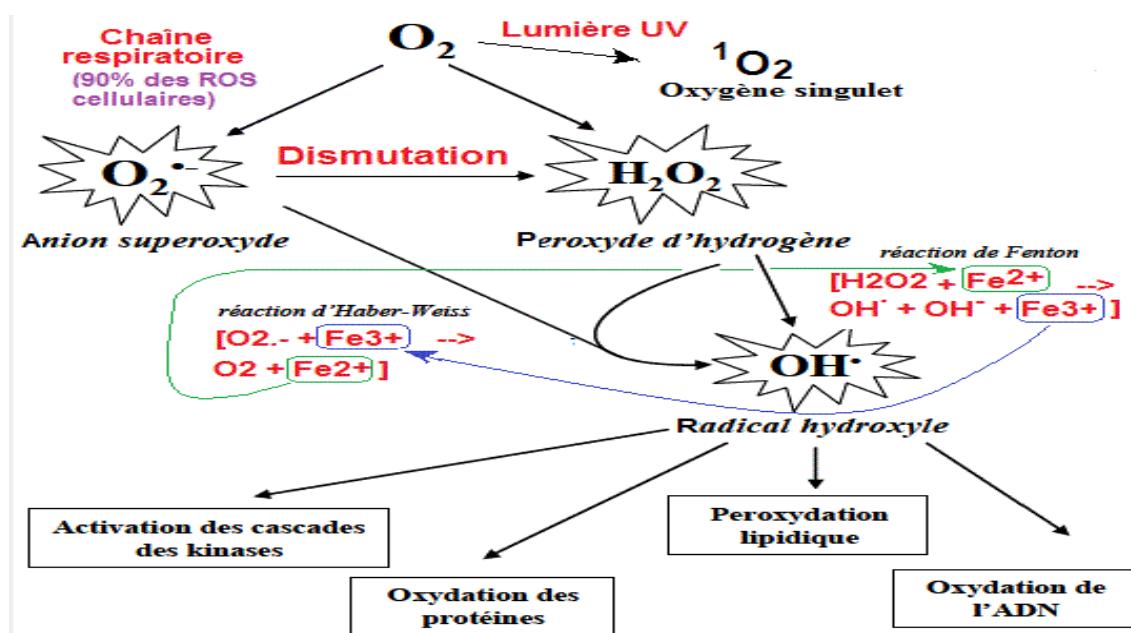


Figure 18 : Schéma des différentes formes d'espèces réactives oxygénées

Conclusion :

L'une des informations tirée des données bibliographiques est que les composés organométalliques et les métaux lourds se retrouvent aisément dans l'eau qu'elle soit dédiée à la consommation humaine ou non. L'industrie minière qu'elle soit artisanal ou industrielle génère de grande quantité d'eau polluées contenant des métaux lourds à des proportions variées selon la technique utilisée dans le processus d'exploitation. Pour dépolluer les effluents issus

des sites miniers, certaines techniques dites conventionnelles et non destructives tels que l'adsorption, les procédés membranaires, la coagulation-floculation, la décantation, ...etc ont été développées et utilisées. Cependant, face aux normes imposées sur le rejet ses techniques se sont avérées inefficaces en plus de générer des concentrats qui requièrent un traitement supplémentaire (transfert de pollution de la phase liquide à la phase solide). Pour pallier à ce problème, les techniques dites destructives telles que les procédés d'oxydation avancée basés sur la génération in situ des espèces radicalaires très réactives à fort potentiel d'oxydation dont principalement le radical hydroxyle ($E^{\circ}_{HO\cdot/H_2O} = 2,8 \text{ V/ESH}$) ont vu le jour. Certains des travaux référencés dans ce chapitre démontrent que les radicaux hydroxyles ont la capacité de dégrader par oxydation et de manière irréversible la plupart des composés organiques y compris les composés organométalliques. Leur action sur les molécules cibles pouvant se faire par abstraction (ou arrachement d'un atome d'hydrogène), par addition sur les chromophores (liaison insaturée), par transfert d'électrons, ou par substitution ipso pour ce qui est de la dégradation des composés organiques perhalogénés.

La génération des radicaux hydroxyles peut impliquer plusieurs procédés chimiques tels que les procédés Fenton (homogène et hétérogène), la photocatalyse hétérogène, l'ozonation, ...etc et même les procédés électriques comme le plasma d'arc glissant. Le couplage de ces différentes techniques offre la possibilité d'optimiser la dégradation des molécules polluantes et l'opportunité pour ce qui est du procédé Fenton de le réaliser dans une large gamme de pH, en contournant la difficulté liée à la précipitation des hydroxydes de fer.

L'utilisation des biomasses modifiées par plasma d'air humide comme support catalytique permet d'obtenir des composites hybrides aux propriétés adsorbantes et catalytiques améliorées. Ce qui permet de réduire de manière significative le coût énergétique pour la minéralisation complète des polluants organiques réduisant d'autre part le temps de traitement.

**MATERIEL ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

Ce chapitre présentera tout d'abord le matériel, le dispositif expérimental du plasma Glidarc et la description des protocoles expérimentaux d'élaboration des hybrides magnétiques et amphiphiles. Par la suite une présentation des techniques de caractérisation des matériaux et la description des modèles cinétiques et thermodynamiques sera faite. En fin, seront présentés les techniques d'échantillonnages et le mode d'expression des résultats (taux d'élimination et de dégradation).

II.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1.1. Réactifs chimiques

Le Tableau II présente les réactifs chimiques de qualité analytique utilisés au cours de ce travail sans aucune purification préalable. Il s'agit des composés organométalliques (Merbromine et Vert Naphtol B) utilisés comme polluants cibles et des sels de Fe(II) et Fe(III) utilisés dans la synthèse des particules de magnétite par co-précipitation. Pour l'ajustement du pH, l'acide chlorhydrique et le sodium hydroxyde ont été utilisés à une concentration de 1 M. Toutes les solutions ont été préparées dans de l'eau distillée de conductivité nulle et de pH (6,9) proche de la neutralité.

Tableau II : Réactifs chimiques utilisés

Réactif chimique	Formule chimique	Provenance	Pureté
Merbromine	$C_{20}H_8Br_2HgNa_2O_6$	Sigma Aldrich	98 %
Vert naphtol B	$C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$	Sigma Aldrich	99 %
Fer II chlorure tétrahydraté	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Sigma Aldrich	99 %
Fer III chlorure hexahydraté	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	97 %
Sodium chlorure	NaOH	Prolabo	98 %
Acide chlorhydrique	HCl	Prolabo	37 %

Les structures et les propriétés physico-chimiques des organométalliques utilisés comme polluants cibles dans ce travail sont données par le Tableau III.

Tableau III : Propriétés physico-chimiques des polluants cibles

Noms	Merbromine	Vert naphthol B
Formule	$C_{20}H_9Br_2HgNa_2O_6$	$C_{30}H_{15}FeN_3O_{15}S_3$
Structure		
Masse molaire moléculaire	751,7 g/mol	878,46 g/mol
λ_{max}	511 nm	Ligand : 372 nm Complexe : 715 nm
Solubilité	Soluble dans l'eau, dans l'éthanol (0,15 g/L) et insoluble dans l'éther et le chloroforme	Soluble dans l'eau (160 g/L)

II.1.2. Dispositif expérimental et principe du plasma Glidarc

La décharge électrique rampante ou décharge glissante a été mise sur pied par Leseur et al., [139] et décrite par Czernichowski et al., [140] pour la décontamination des gaz et plus tard pour le traitement d'effluents liquides. Le dispositif expérimental utilisé comporte deux électrodes à profil divergentes placés dans un tube cylindrique en verre à double paroi ayant une capacité de 430 mL. La décharge électrique s'amorce entre les deux électrodes lorsqu'elles sont connectées au générateur de haute tension capable de générer une différence de potentiel de l'ordre de 10 kV et une intensité de 100 mA là où l'écartement est plus faible. Cette décharge glisse non seulement sous l'action du gaz plasmagène soufflé, mais aussi à cause de la forme divergente des électrodes et s'allonge jusqu'à extinction puis elle se réamorce. Il en résulte une suite de décharges, qui balayent l'espace inter-électrode. Les espèces chimiques générées par la décharge sont dispersées dans le gaz et assurent des réactions chimiques spécifiques pour la dépollution. Les réactions dans ce milieu ont lieu précisément à l'interface entre la solution à traiter et la décharge électrique. Le dispositif expérimental est celui donné par la Figure 19.

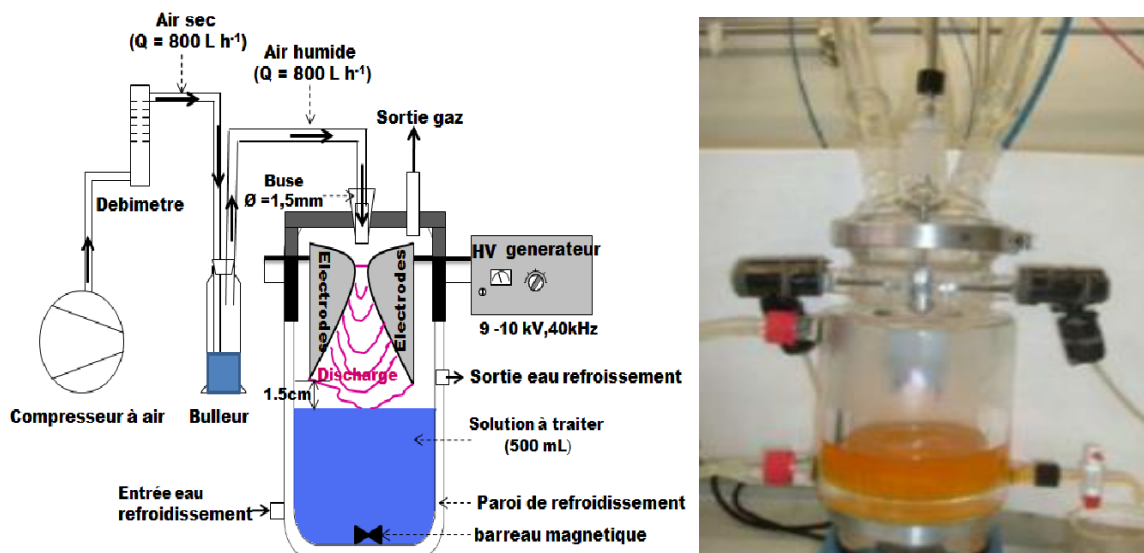


Figure 19 : Dispositif expérimental du plasma glidarc [140]

Le gaz plasmagène utilisé dans ce travail est de l'air humide saturé en molécules d'eau par l'intermédiaire d'un barboteur, la distance électrode-cible étant 2,5 cm ce qui permet d'obtenir majoritairement comme espèces réactives générées : O_2^+ , HO° , N_2^+ , N_2^* , NO° , NO_2 . L'air passe à travers un débitmètre à billes monté en série puis dans un barboteur contenant de l'eau. L'air humide est injecté dans le réacteur grâce à une buse de diamètre 1 mm autour de laquelle sont disposées verticalement et symétriquement deux électrodes en aluminium à un écartement minimum de l'ordre de 3,5 mm, ces électrodes ayant le profil d'une demi ellipse, ont environ 2 mm d'épaisseur. Les solutions à traiter sont exposées perpendiculairement au jet du plasma d'air humide à une distance convenable de 1,5 cm. L'agitateur magnétique réglé à une vitesse de 300 tours/minutes permet d'homogénéiser la solution tout au long du traitement. Le réacteur utilisé est en pyrex à double-parois équipé d'un système de refroidissement par une simple circulation d'eau, permettant au milieu réactionnel de ne pas dépasser les 30°C.

II.1.3. Prétraitement de la biomasse et protocoles expérimentaux d'élaboration des hybrides

II.1.3.1. Prétraitement de la biomasse

La jacinthe d'eau utilisée comme biomasse dans ces travaux a été échantillonnée dans le fleuve Wouri localité de Bonabéri (4°04'44'' Nord ; 9°40'00'' Est) région du Littoral au Cameroun. Une fois échantillonnée la jacinthe d'eau a été découpée en rondelle, nettoyée, lavée d'une part à l'eau du robinet puis séchée à l'étuve 100 °C jusqu'à masse constant. Pour la débarrasser d'éventuelles impuretés, la biomasse a été lavée plusieurs fois d'autre part à l'eau chaude jusqu'à ce que le mélange eau-jacinthe soit clarifiée (incolor). Un nouveau séchage de la biomasse à 100 °C a été fait. Par la suite, le biosorbant a été broyée et tamisée à différentes tailles. Une partie des fibres obtenues ont fait l'objet d'une activation au plasma pendant 1 h dans l'optique

d'accroître leurs propriétés adsorbantes [141] et une autre gardée intacte (sans activation) pour comparaison. Sur les deux portions de biosorbant les analyses suivantes sont faites : IR, MEB, DRX.

II.1.3.2. Protocoles expérimentaux

➤ Protocole d'élaboration des hybrides à base de magnétite

Les composites hybrides à base de particules de magnétite ont été préparés par co-précipitation au rapport 1/2 des sels d'ions ferriques ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 1 mol/L, Aldrich 97 %) et ferreux ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 0.5 mol/L, Aldrich 99 %) sur 2.5 g de biomasse modifiées par plasma d'air humide en utilisant 50 mL d'une solution de NaOH (1 mol/L, Merck). De l'eau activée par plasma pendant 30 minutes a été utilisée pour la préparation des solutions d'ions ferriques et ferreux et empêcher l'oxydation du FeII en FeIII en milieu aqueux. Après formation, le composite hybride obtenu est dénommé C-PAW (Composite obtained with Plasma Activated Water) et est lavé à l'eau distillée puis à l'acétone et séché à température ambiante pendant 6 h puis caractérisé par DRX, IR, MEB, EDX, pH_{Zcn} et Test de magnétisation. L'équation 55 illustre la formation de la magnétite à partir des sels de Fe(II) et Fe(III).

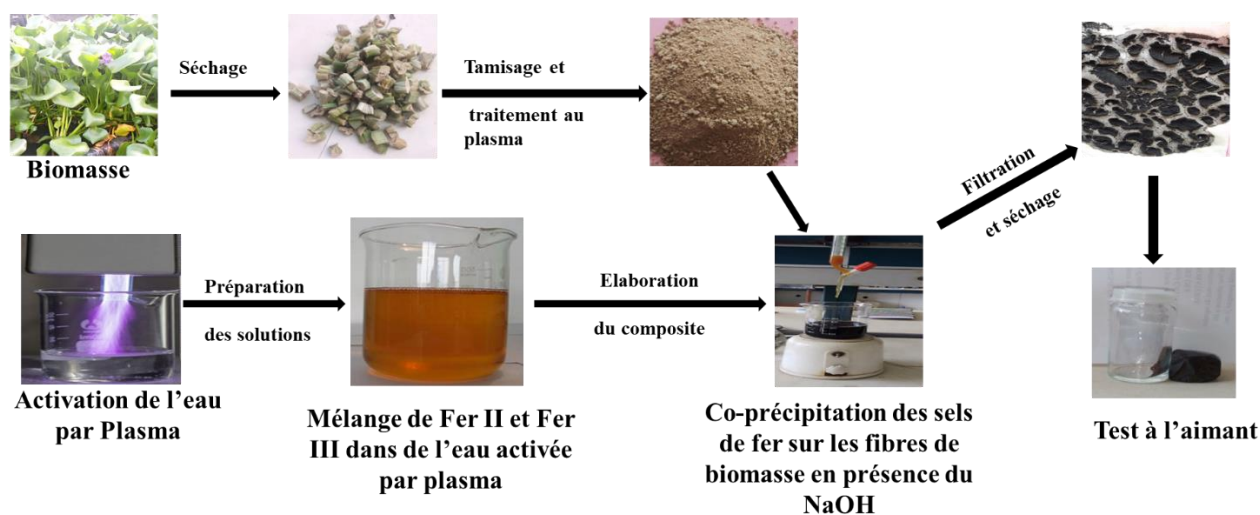


Figure 20 : Mécanisme d'élaboration du composite hybride magnétique

➤ Protocole d'élaboration des hybrides amphiphiles

Matériels et techniques expérimentales

Dans un contenant en verre, nous avons fait fondre 2 g de cire d'abeille à environ 65 °C à l'aide d'une plaque chauffante. Une fois toute la cire fondue, retirer la cire du chauffage et pendant son refroidissement y saupoudrer 2,5 g de fibre de jacinthe d'eau modifiées par plasma. Lorsque la cire s'est totalement refroidie on obtient un matériau avec deux faces : une face lisse (hydrophobe) et une face crépue (hydrophile). Le matériau obtenu est constitué des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma d'air humide et dispersé sur la cire d'abeilles, ce biosorbant est appelé composite amphiphile. Les caractérisations suivantes ont été faites sur le composite amphiphile : DRX, IR, MEB-EDX.

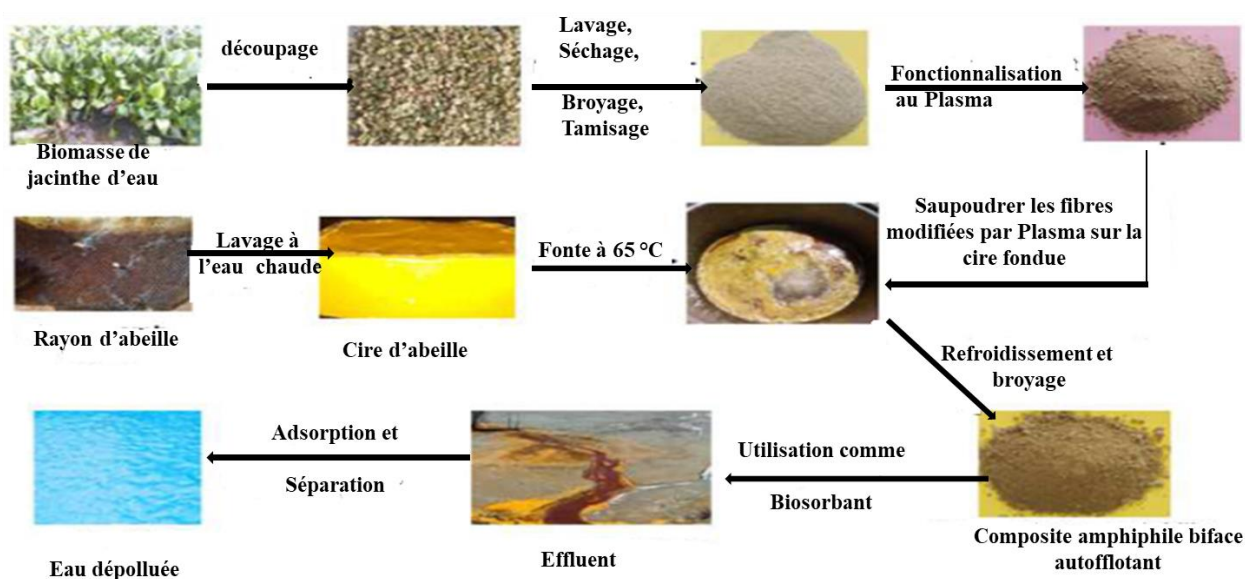


Figure 21 : Mécanisme globale d'élaboration et d'utilisation en biosorption du composite amphiphile.

II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ET D'ANALYSES

II.2.1. Point de charge nulle

Le point de charge nulle (pHpzc) d'un matériau est le pH d'une solution aqueuse dans laquelle un solide existe sous un potentiel électrique neutre. Il est déterminé par addition de 20 mL de NaCl de concentration 0,05 mol/L à l'eau distillée dans plusieurs flacons de 50,0 mL, ayant chacun des pH initiaux (pHi) différents préalablement ajustés entre 3 à 11 par addition du HCl ou du NaOH de concentration 0,1 mol/L. Dans chaque flacon, 50 mg de matériau sont ajoutés à la solution et les suspensions sont agitées continuellement à température ambiante pendant 72 heures. Les pH finaux (pHf) des surnageants sont mesurés en utilisant les solutions n'ayant plus de contact avec les matériaux. La valeur du point de charge nulle (pHpzc) du biosorbant est égale à

l'intersection de l'axe qui passe par zéro avec la courbe donnée par l'équation : $\Delta\text{pH}(\text{pH}_f - \text{pH}_i) = f(\text{pH}_i)$

II.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed Spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueur d'onde à un instant donné. Pour déterminer les différents groupements fonctionnels présents à la surface des matériaux, un spectrophotomètre IR de modèle Alpha de la firme Bruker équipé d'un détecteur DTGS procédant par la méthode ART a été utilisé dans ce travail. L'enregistrement du spectre s'est fait entre 4000 et 400 cm^{-1} .

II.2.3. Diffractométrie des Rayons X

La diffraction des rayons X (XRD : X-Ray Diffraction) ou radiocristallographie est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière lorsque celle-ci est cristalline. Elle est une diffusion élastique c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Pour la diffractométrie des rayons X, un diffractomètre Siemens D5000 doté d'un rayonnement $K\alpha$ de Cuivre (Voltage : 40 kV, Intensité : 30 mA, $k= 1,33 \text{ \AA}$ avec une vitesse de balayage de 3 deg/min) dont le domaine d'enregistrement est compris entre 10 et 80 (2Θ) a été utilisé pour analyser par DRX les échantillons.

II.2.4. Microscopie électronique à balayage et analyse de la composition chimique par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Pour l'exploration des profondeurs de 5 et 10 μm un microscope électronique à balayage à émission de champ de marque Philips XL 30 avec une tension d'accélération d'électrons de 20 KV et un objectif

(WD : 13mm, NA : 0,55) utilisant les images produites à partir des électrons secondaires a été utilisé.

Pour l'analyse de la composition élémentaire d'un échantillon, plusieurs techniques peuvent être utilisées parmi lesquelles la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie qui utilisent les rayons X caractéristiques générées dans un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques. Le domaine énergétique étudié dans une seule acquisition (0 à 20 KeV) est plus étendu qu'en spectroscopie des pertes d'énergie des électrons. Pour l'analyse de la composition de tous les matériaux, un spectromètre équipé d'un détecteur en silicium dopé au lithium a été utilisé.

II.2.6. Mesure de l'aimantation

Le test de magnétisation repose sur le fait que l'aimantation d'un matériau apparaît en présence d'un champ magnétique qui, sera produit par un aimant et mesuré par un capteur. Le magnétisme résiduel des composants est généralement mesuré à l'aide d'un mesureur de champ magnétique portatif appelé magnétomètre ou capteur de champ. Pour la mesure de l'aimantation des hybrides à base de particules de magnétites précipitées sur les fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma, un VSM (vibrating sample magnetometer), Lakeshore 665, USA a été utilisé. Les mesures de l'aimantation à différentes températures (20, 150 et 300 K) ont été faites par application des champs magnétiques variables -6 et 6 T.

II.2.7. Analyse des solutions d'organométalliques au spectrophotomètre

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les blancs sont réalisés avec l'eau activée par plasma dans les mêmes conditions opératoires pour les expériences de dégradation plasma assistée et par des solutions d'eau distillée mis en contact (agitation) avec les matériaux aux mêmes temps de traitement que les échantillons à analyser pour l'étude par biosorption. Après traitement ou agitation, les solutions sont filtrées et analysées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque JENWAY à 715 nm pour le complexe de vert naphtol B et à 511 nm pour la merbromine. L'évolution de la concentration résiduaire des organométalliques au cours du traitement est déduite à partir des courbes d'étalonnages obtenues par application de la loi de Beer-Lamber (Figure 22).

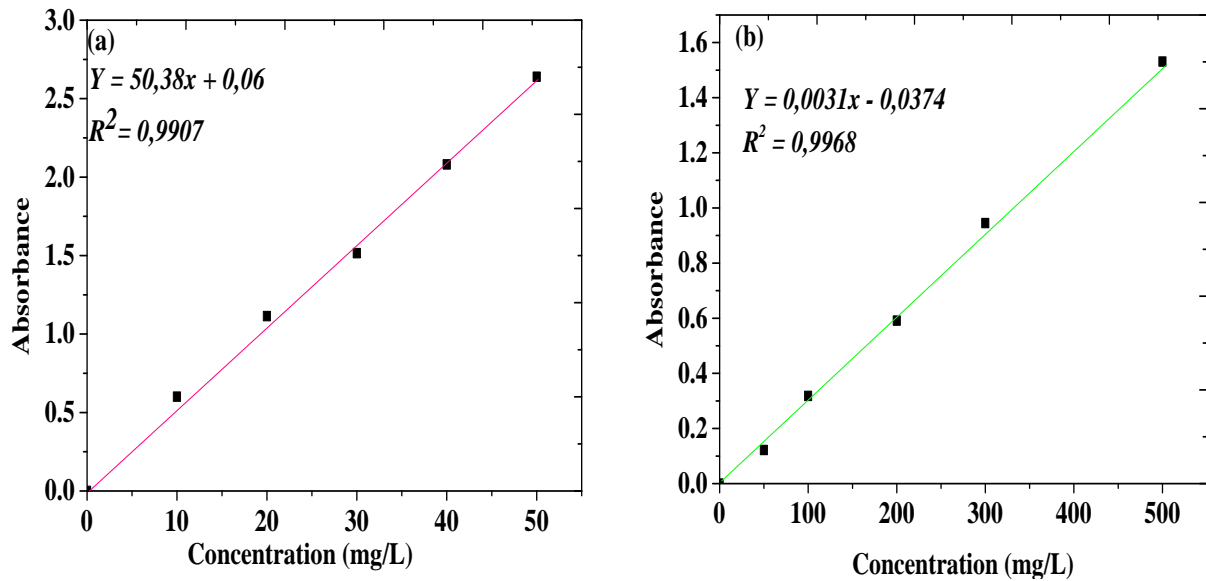


Figure 22 : Courbes d'étalonnages des polluants cibles : (a)-merbromine, (b)-vert naphтол B

II.3. ÉTUDES CINÉTIQUES ET THERMODYNAMIQUES

II.3.1. Études cinétiques

II.3.1.1. Cinétiques d'adsorption

Le phénomène d'adsorption dépendant des différentes interactions possibles entre l'adsorbant et l'adsorbat, plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés parmi lesquels les modèles d'Elovich, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Le modèle pseudo-premier ordre est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixée à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. Ce modèle est donné par l'équation 56* où q_e et q_t (mg/g) sont respectivement les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (min), et K_1 est la constante cinétique de premier ordre en min^{-1} . Le modèle cinétique pseudo-second ordre est représenté par la formule donnée par l'équation 57* où q_e et q_t (mg/g) sont respectivement les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (min), K_2 est la constante cinétique de deuxième ordre en $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et h la vitesse d'adsorption initiale pour le modèle pseudo-second ordre en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Le modèle cinétique d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier, puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. Ce modèle s'exprime selon la relation décrite par l'équation 58*. Les paramètres du modèle cinétique d'Elovich sont α (la capacité d'adsorption initiale en mg/g/min) et β (la constante de désorption g/mg).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq56}^*)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \text{ et } h = K_2 q_e^2 \quad (\text{Eq57}^*)$$

$$qt = \ln\{(t + t_0) / t_0\} / \beta \quad (Eq58^*)$$

*Pour les équations mathématiques

II.3.1.1. Cinétiques de dégradation

La dégradation catalytique des polluants étant précédé d'une adsorption, l'étude de la cinétique de dégradation par couplage plasma/catalyse s'est faite aux conditions opératoires optimales afin de déterminer l'ordre de réaction pour les modèles cinétiques premier et second ordre donné par les équations 59* et 60* et suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood [142] présenté par les équations 61*, 62*, 63* et 64*. Pour le mécanisme de dégradation, une étude du piégeage des espèces prédominantes impliquées dans la dégradation a été réalisée avec du t-Butanol (5 mM) pour les radicaux OH° et l'acide ethylènediaminetétracétique disodique (5 µM) pour les trous h⁺ [143].

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = f(t) \quad (Eq59^*)$$

$$\frac{1}{c} = f(t) \quad (Eq60^*)$$

$$r = -\frac{d[OM]}{dt} = Kr \frac{Ks[OM]}{1+Ks[OM]_0} = Kapp[OM] \quad (Eq61^*)$$

$$\frac{1}{Kapp} = \frac{1}{Kr * Ks} + \frac{[OM]}{Kr} \quad (Eq62^*)$$

$$\ln\left(\frac{[OM]_0}{[OM]}\right) = f(t) \quad (Eq63^*)$$

$$\ln(C) = -Kapp t + \ln(Ceq) \quad (Eq64^*)$$

OM : Organométallique

II.3.2. Etudes thermodynamiques

Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption chimique repose sur un certain nombre d'hypothèse : la surface du solide est uniforme, la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide. Pour déterminer les paramètres thermodynamiques {(Enthalpie (ΔH° , kJ/mol), Entropie (ΔS° , J/mol K) et l'Energie libre de Gibbs (ΔG° , kJ/ mol)} les isothermes de Langmuir, Freundlich et Liu ont été réalisées entre 298 et 323 K. l'application des équations 65-67 donne leurs valeurs.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (Eq65)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K^\circ e) \quad (Eq66)$$

$$K^{\circ}e = \{(1000 * Kg * Mp) * [Cp]\} / \gamma \quad (Eq67^*)$$

Cp : Concentration du polluant ; Mp : Masse molaire moléculaire du polluant.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont obtenues par extrapolation en traçant le graphe $\ln(K^{\circ}e) = \frac{1}{T}$, et l'application de l'équation 65 permet de connaître ΔG° pour toutes les températures.

II.4. TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE ET METHODE D'EXPRESSION DES RESULTATS

II.4.1. Prélèvement et conservation de l'échantillon minier réel

L'échantillon minier réel utilisé dans ce travail a été prélevé dans le site minier de Kolomine (4°59'48'' Nord ; 14°22'22'' Est), arrondissement de Ngoura, département du Lom et Djerem dans la Région de l'Est-Cameroun. L'échantillon a ensuite été transporté au Laboratoire dans des bouteilles en polyéthylène puis conservé à 4°C dans un réfrigérateur. L'échantillon a subi un traitement par adsorption avec le composite amphiphile. Les concentrations de différents ions ont été dosées avant et après traitement au Laboratoire d'Analyse Géochimique des Eaux. Des images en annexe montrent la géolocalisation du site de prélèvement.

II.4.2. Mode d'expression des résultats

Afin de mieux statuer sur les taux d'élimination par adsorption et dégradation plasma assistée des organométalliques (Merbromine et Vert Naphtol B) et les quantités adsorbées par les matériaux amphiphiles, certaines formules sont d'une grande importance et permettent de mieux observer l'impact de certains paramètres clés (pH, temps de contact, dose du polluant, dose du matériau, taille des particules, température) sur le déroulement des expériences. Les taux de dégradation et d'élimination des polluants cibles nous renseigne sur la concentration résiduaire après contact avec les différents matériaux. La formule donnée par l'équation 68* est celle qui nous permettra par la suite de calculer les taux de dégradation et d'élimination, pendant que l'équation 69* donne la formule de calcul de la quantité adsorbée fonction du volume et de la masse du biosorbant.

$$\% \text{ Dégradation/Élimination} = \frac{(Co - Ct)}{Co} * 100 \quad (Eq68^*)$$

$$qt \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(Co - Ct)}{m} * v \quad (Eq69^*)$$

Conclusion

Ce chapitre nous permet de connaître les propriétés physico-chimiques des polluants cibles (merbromine et vert naphthol B) utilisés et nous renseigne sur la caractérisation des hybrides magnétiques et amphiphiles qui seront utilisés pour l'élimination et la dégradation plasma assisté de ces organométalliques en milieu aqueux. La connaissance des propriétés des matériaux élaborés est fondamentale pour envisager une application de ceux-ci dans le « Génie de l'Environnement ». L'élaboration des hybrides à base de particules magnétiques s'est faite par co-précipitation pendant que les hybrides amphiphiles ont été élaborés par dispersion des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma sur la cire d'abeille. Ces deux voies de synthèse ont pour avantage l'obtention des matériaux aux propriétés bien élucidées dans la littérature et aussi un coût économique relativement faible qui, pourrait convenir à une probable production à l'échelle industrielle. Le chapitre suivant sera l'objet de la présentation des résultats obtenu dans le cadre de ce travail ainsi que les discussions et interprétations y relatives.

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre sont présenté d'abord les résultats de la caractérisation des hybrides amphiphiles et l'élimination en milieu aqueux de la merbromine et du vert naphтол B, ensuite les résultats de la dégradation par le procédé Fenton en milieu plasma de ces organométalliques en présence des hybrides à base de particules de magnétite ainsi que les résultats de leur caractérisation et en fin les résultats de l'application des composites amphiphiles à un échantillon minier réel. Les études menées visent à optimiser quelques paramètres expérimentaux qui influent sur les cinétiques de dégradation et d'élimination de ces polluants cibles en milieu aqueux. Une étude comparative de l'élimination et de la dégradation de ces organométalliques avec différents matériaux aux propriétés adsorbantes et catalytiques sera réalisée afin de situer les résultats obtenus avec ceux des travaux antérieurs contenus dans la littérature scientifique.

III.1. ELIMINATION EN MILIEU AQUEUX DE LA MERBROMINE ET DU VERT NAPHTOL B A L'AIDE DES HYBRIDES AMPHIPHILES

La modification de la biomasse par plasma induit la formation des groupements HO et COOH issu du greffage des radicaux HO° générés par le plasma contribuant à l'accroissement des propriétés adsorbantes du matériau. La présente étude offre aussi la possibilité non seulement de lutter contre la prolifération mais aussi de valoriser les plantes de jacinthe d'eau. La cire d'abeille est une substance très stable, et ses propriétés se modifient faiblement avec le temps. Dans la littérature, les propriétés liantes et le caractère hydrophobe de la cire d'abeille ont été démontré et elle résiste à l'hydrolyse, à l'oxydation naturelle et est insoluble dans l'eau. Plusieurs substances entrent dans la composition de la cire d'abeilles cependant elle est constituée majoritairement d'esters, d'alcools, de pigments du pollen, de propolis et de quelques traces minimales d'abeilles [144]. Du fait de sa non miscibilité à l'eau, la cire d'abeille peut donc être utilisée comme support pour les fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma. Le composite obtenu sera amphiphile c'est-à-dire à la fois hydrophile et hydrophobe car est constitué de fibres de jacinthe d'eau dispersé sur la cire d'abeille. La dispersion des fibres sur la cire d'abeilles contribue à augmenter la surface de contact car la faible densité des fibres de jacinthe d'eau fait qu'elles peuvent facilement s'agglomérer en solution diminuant ainsi leur capacité d'adsorption. La partie hydrophile du composite est celle qui réagira avec les polluants alors que la partie hydrophobe servira à la séparation et récupération après usage.

III.1.1. Résultats de la caractérisation des hybrides amphiphiles

III.1.1.1. Point de charge nulle des matériaux

Le point de charge nulle (pH_{PCN}) d'un matériau est la valeur du pH présentant autant de charges positives que négatives. Il correspond à l'intersection de la courbe donnée par $\Delta pH(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$ avec l'axe des abscisses. La Figure 23 donne le point de charge nulle des fibres naturelles (FN), des fibres modifiées par plasma (FMP) et des fibres modifiées par plasma dispersées sur la cire d'abeille (Composite amphiphile).

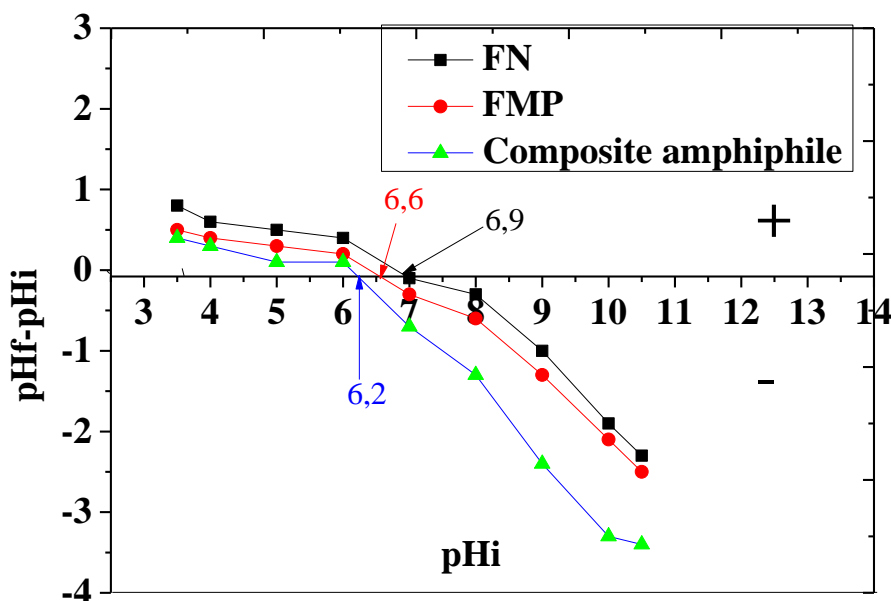


Figure 23 : Point de charge nulle des fibres naturelles (FN), des fibres modifiées par plasma (FMP) et du Composite amphiphile

D'après la Figure 23, les valeurs de point de charge nulle obtenues sont de 6,9 ; 6,6 et 6,2 respectivement pour les matériaux dénommés FN, FMP et Composite amphiphile. Le caractère acide ou basique d'une surface peut influencer sur la nature des espèces chimiques susceptible d'y être adsorbées. Pour des valeurs de pH inférieures à 6,9 pour FN la surface du matériau est chargée positivement et négativement dans le cas contraire. La surface du matériau FMP est chargée négativement pour des valeurs de pH supérieur à 6,6 et positivement dans le cas contraire. Le matériau composite fruit de la dispersion des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma sur la cire d'abeilles a une charge surfacique positive pour de pH inférieur à 6,2 et négative dans le cas contraire. Il est remarqué un écart de 0,3 entre les valeurs de points de charges nulles des FN et FMP et de 0,4 entre FMP et composite faisant montre de ce que le plasma et la présence de la cire d'abeilles contribuent à la modification de la charge surfacique du matériau. Des travaux antérieurs ont montré que le plasma génère des espèces acidifiantes susceptibles de se fixer sur la surface des matériaux traités dans celui-ci modifiant par conséquent la charge de ce dernier [145]. Les acides

Résultats et discussion

nitreux et nitriques sont susceptibles de se former à l'intérieur du plasma suivant les équations 70 et 71. Les radicaux HO° et NO° provenant de l'hydrolyse du gaz plasmagène en milieu aqueux ont une courte durée de vie et se transforment en ions nitrite (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-) [146]. Ces espèces peuvent se fixer à la surface des fibres contribuant à la modification de leur charge globale, d'où la différence observée entre le pH_{zcn} des FN et des FMP. La cire d'abeille du fait de sa composition complexe possède de nombreuses fonctions carboxyliques qui contribuent à acidifier la surface du matériau. La connaissance des différentes valeurs de pH_{zcn} permet d'orienter les applications des matériaux et justifie l'influence du pH dans l'usage de ceux-ci pour l'adsorption des polluants organométalliques.



III.1.1.2. Spectres infrarouges à transformée de Fourier

La Figure 24 donne les spectres IR réalisée dans l'optique de statuer sur les différents groupements fonctionnels présents sur les faces hydrophile (Fibres modifiées par Plasma), hydrophobe (Cire d'abeille) du matériau composite et des fibres naturelles (FN) de jacinthe d'eau.

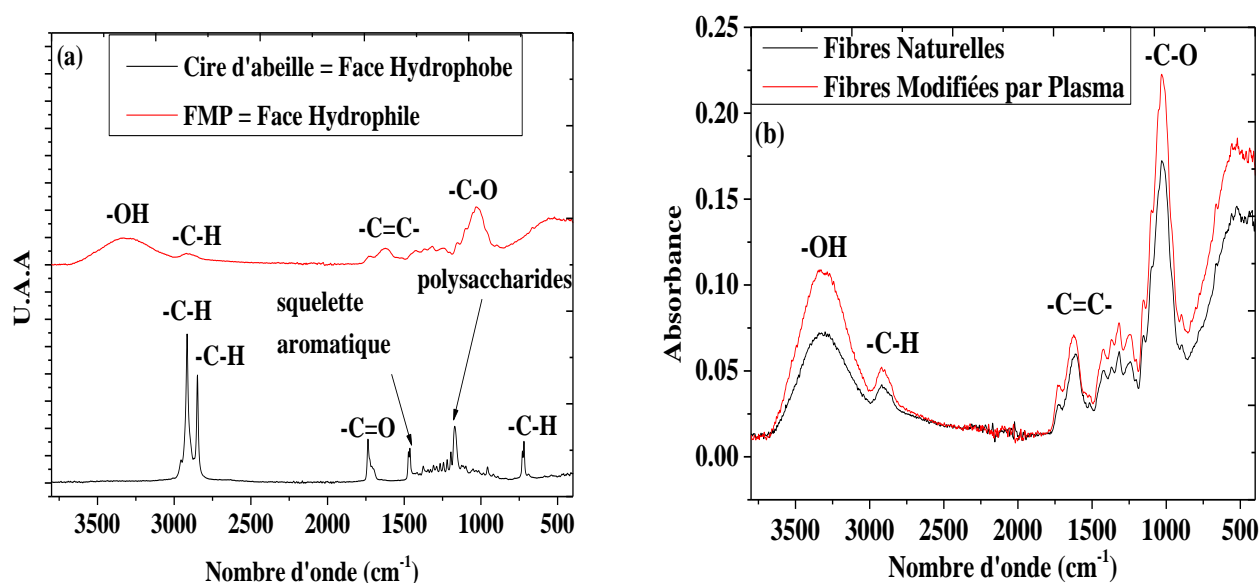


Figure 24 : Spectres IR du composite biface (a), des fibres naturelles et fibres modifiées par plasma (b)

Tableau IV : Bandes d'absorption caractéristique du composite amphiphile

Valeur du nombre d'onde en cm^{-1}	Fonctions chimiques correspondantes	Références
3351	Vibration d'élongation du groupement –OH	[147]
2916 et 2913	Vibration symétrique et asymétrique du C-H du groupe –CH ₂ aliphatique	[148]
2849	Vibration du groupement C-H des alkyles dans les chaînes aliphatiques de la cellulose, des lignines et de l'hémicellulose	[148]
1737	Vibration d'élongation du groupement carbonyle (C=O)	[148]
1645	Vibration du groupement -C=C- du cycle aromatique	[147]
1464	Vibration du squelette aromatique et des esters	[149]
1161	Vibration des polysaccharides	[150]
1062 et 1042	Vibration de déformation asymétrique du groupement C-O de l'hémicellulose et de la lignine	[149]
720	Vibration du C-H des aromatiques hors du plan	[150]

Le traitement des fibres de jacinthe d'eau au plasma d'air humide a pour effet le greffage des radicaux OH° à la surface du matériau. Cela est visible par l'augmentation de la bande d'absorption due aux radicaux hydroxyles sur les fibres modifiées par plasma. La bande d'absorption apparaissant à 3351 cm^{-1} est attribuable à la vibration l'élongation du groupement hydroxyle (-OH) caractéristique des acides carboxyliques, phénols, cellulose, eau adsorbée et de l'hémicellulose [147], cette vibration est absente sur la face hydrophobe du matériau composite. Les groupements -OH sont susceptibles de s'hydrolyser en présence de la cire d'abeilles pour former une liaison –C-O-C-. Les vibrations observées aux alentours de $2916, 2913$ et 2849 cm^{-1} correspondent à la vibration du C-H du groupe –CH₂ aliphatique et à la vibration du groupement C-H des alkyles respectivement dans les chaînes aliphatiques de la cellulose, des lignines et de l'hémicellulose pour la face hydrophile du composite d'une part et pour la face hydrophobe d'autre part [148]. Les

Résultats et discussion

vibrations à 1062 et 1042 cm^{-1} correspondent d'après Sameer et al., en 2009 à la vibration de déformation asymétrique du groupement C-O de l'hémicellulose et de la lignine [149]. La vibration apparaissant à 1161 cm^{-1} est attribuable aux polysaccharides présents dans la cire d'abeille [150]. La vibration du groupement -C=C- du cycle aromatique a été observée à 1645 cm^{-1} [147]. A 720 cm^{-1} a été observée la vibration du C-H des aromatiques hors du plan [150]. Il convient de souligner que la bande d'absorption visible à 1062 cm^{-1} (vibration de déformation asymétrique du groupement C-O de l'hémicellulose et de la lignine) fait montre de la présence de la cellulose dans les fibres ce qui est en accord avec les travaux de Pothiraj et al., [151]. D'après le spectre IR, le matériau composite amphiphile obtenu par dispersion des fibres de jacinthe d'eau sur la cire d'abeilles est constitué de deux faces distinctes possédants des groupements fonctionnels différents.

III.1.1.3. Diffractogrammes de Rayons X

Les diffractogrammes de Rayons X des matériaux ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 doté d'un rayonnement $K\alpha$ de Cuivre, les résultats sont présentés sur la Figure 25.

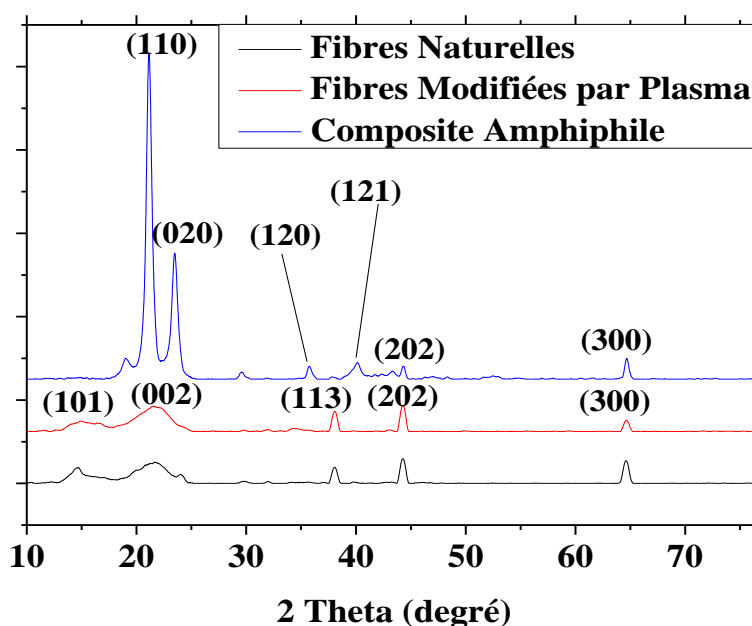


Figure 25 : Diffractogramme des Rayons X des fibres naturelles, fibres modifiées par plasma et du composite amphiphile

Il est remarqué à 2 Theta = 14,68° et 21,62° des pics qui correspondent à la région amorphe dans la structure des fibres naturelles et fibres modifiées par plasma révélant la présence de la cellulose de type I dont les plans cristallographiques sont respectivement (101) et (002) [152]. Pour les valeurs de 2 Theta égale à 35,4° et 64,52° les pics correspondant peuvent être attribué aux cendres de biomasse naturelle comme le calcium carbonate [153]. Cependant, après traitement par

plasma, le pic à $14,68^\circ$ tend à disparaître alors l'intensité du pic à $21,62^\circ$ croît. La raison possible de ce phénomène est l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose lors du traitement au plasma des fibres de jacinthe d'eau [154]. Le diffractogramme du composite amphiphile ne comporte pas le pic à $14,68^\circ$ et renferme de nouveau pic confirmant la formation d'un nouveau matériau. Le pic correspondant à la valeur de 2θ égal à $44,24^\circ$ est présent sur les trois matériaux et ne permettent pas de les différencier. Les valeurs de 2θ égale à $40,32^\circ$ dont le plan est (121) correspondent aux pics caractéristiques de la structure orthorhombique des hydrocarbures et des monoesters présents dans la cire d'abeille [155]. Au vu du nombre de pics présents sur le composite amphiphile qui est supérieur à ceux disponibles sur les fibres naturelles et fibres modifiées par plasma on peut dire que l'indice de cristallinité a augmenté pour le composite. Mochamad et al., en 2017 sont arrivés à la conclusion selon laquelle le traitement (chimique ou physique) de la jacinthe d'eau augmente significativement son indice de cristallinité [156].

III.1.1.4. Morphologie des matériaux amphiphiles et composition élémentaire

La morphologie des différents matériaux utilisés dans cette section du travail a été étudiée et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 26.

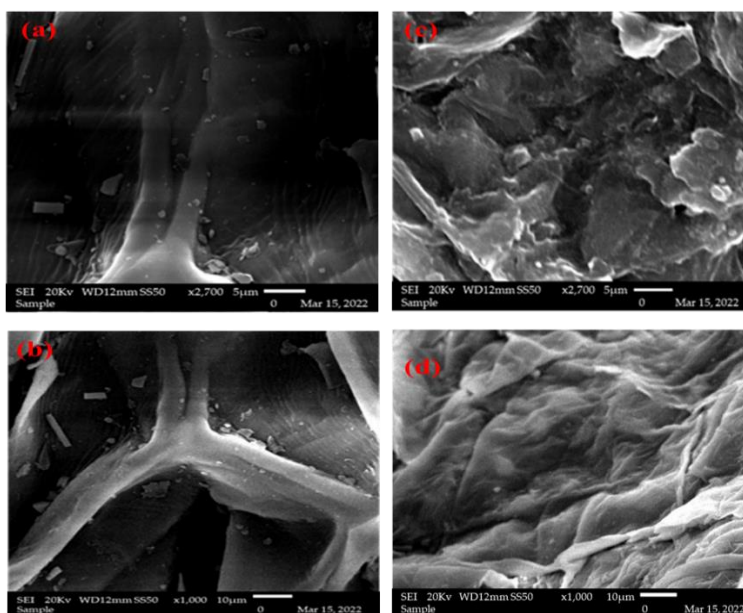


Figure 26 : Micrographes des fibres naturelles (a, b) et des fibres modifiées par plasma (c, d)

On observe une modification considérable de la morphologie des fibres modifiées par plasma comparé aux fibres naturelles, justifiant le fait que le traitement des matériaux quel qu'ils soient (prétraitement et hydrolyse) modifie leur topographie et par conséquent leur propriété de surface [157]. Les fibres naturelles de jacinthe d'eau présentent une structure sans aspérité (structure lisse) et moins accidentée alors qu'au niveau de la surface des fibres modifiées par

plasma on peut observer une non-agrégation des fibres. Le traitement par plasma provoque une modification probable de la surface du matériau par hydrolyse de la cellulose. Car lors de ce traitement, il peut y avoir élimination d'une partie de lignine et d'hémicellulose qui serait responsable de l'interconnexion des fibrilles de jacinthe d'eau, il y a dépolarisation provoquant la rupture des chaînes de cellulose [158]. Les fibres brutes ont une structure bien ordonnée et cohérente comparée aux fibres modifiées par plasma, cette même observation a été faite par Thi et al., en 2017 lorsqu'ils montrèrent que les fibres brutes de jacinthe d'eau sont constituées de fibrilles avec une rigide structure à base de lignine [159]. Après traitement des fibres naturelles de jacinthe d'eau il y a apparition des granules qui serait dû aux ruptures des liaisons entre les carbohydrates et la lignine, le greffage possible des radicaux hydroxyles par traitement au plasma est susceptible d'induire un accroissement de la surface de ces matériaux [160]. Le plasma génère des espèces acidifiantes qui peuvent provoquer la rupture des liaisons dans les fibres naturelles d'où la structure non linéaire observée pour les fibres modifiées.

La spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie a été réalisée afin d'être fixé sur la composition chimique élémentaire des différents matériaux. La Figure 27 donne le spectre EDX des matériaux et le Tableau V donne leur composition élémentaire.

Résultats et discussion

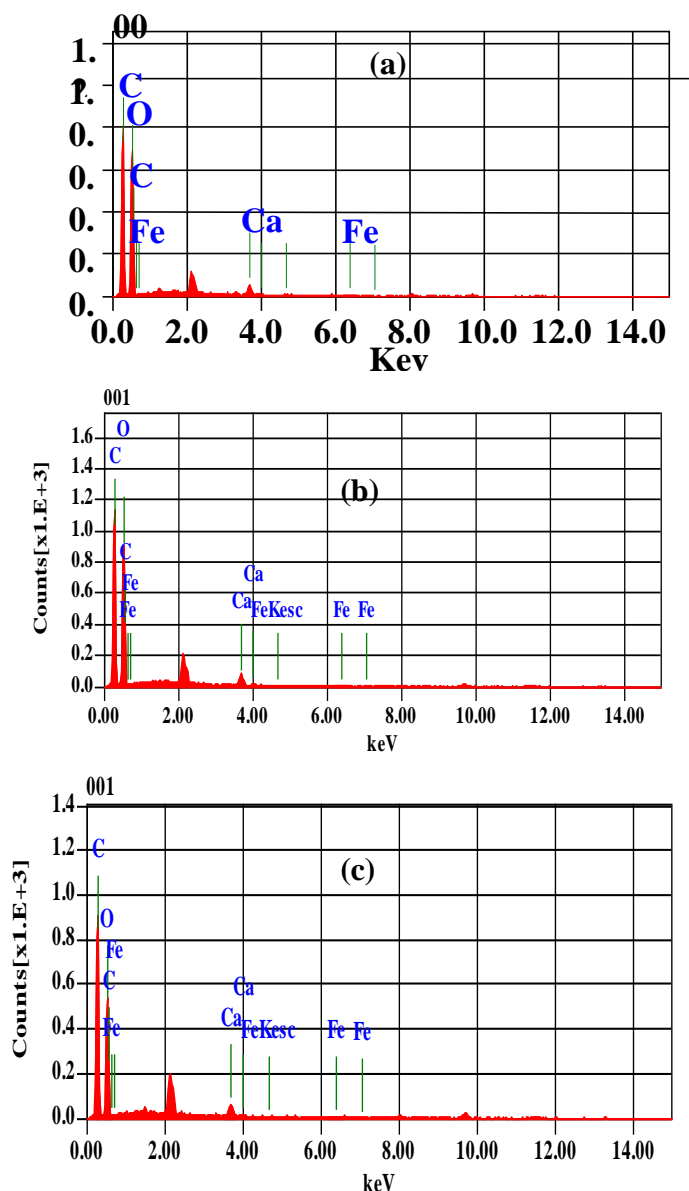


Figure 27 : Spectres EDX des matériaux fibres naturelles (a), fibres modifiées par plasma (b) et du Composite amphiphile (c)

L'analyse de la composition élémentaire des matériaux révèle la présence du carbone (C), de l'oxygène (O), du calcium (Ca) et du fer (Fe). Les proportions de carbone et d'oxygène sont plus élevées pour le matériau composite amphiphile ceci serait dû à l'excédent de matière organique apportée par la cire d'abeille. La proportion de carbone est la même pour les fibres naturelles et les fibres modifiées par plasma justifiant le fait que le plasma ne génère pas d'espèces organique lorsqu'il est utilisé pour le traitement des biomasses. La proportion de l'élément oxygène pour les fibres modifiées par plasma est supérieur à celle des fibres naturelles ceci serait dû au greffage des radicaux OH° sur la biomasse lors de son activation au plasma. Il est noté aussi la présence du fer et du calcium bien qu'étant en petite quantité. Par ordre croissant d'abondance dans les différents

Tableau V : Composition élémentaires des matériaux

		FN	FMP	Composite Amphiphile
C	% Atom	55,25	54,99	59,07
O	% Atom	44,27	44,47	40,44
Ca	% Atom	0,43	0,50	0,43
Fe	% Atom	0,05	0,04	0,06

Résultats et discussion

matériaux nous avons $Fe < Ca < O < C$. Rathod et al., [161] ont remarqué que la jacinthe d'eau pouvait contenir jusqu'à 1,3 % de calcium et 49,5 % d'oxygène. Le calcium présent ici est apporté comme élément minéral aux plantes de jacinthe d'eau lors de l'absorption de l'eau par les racines et il est l'un des éléments constitutifs de la paroi cellulaire des plantes. Le fer joue un rôle essentiel dans la photosynthèse car il est le métal central dans le complexe de la chlorophylle d'où sa présence dans les fibres de jacinthe d'eau. La faible concentration en fer est dû à l'élimination de la chlorophylle grâce aux multiples lavages à chaud et à froid de la biomasse, Anakalo et al., [162] avaient déjà remarqué la présence du fer et bien d'autres éléments comme le magnésium dans les fibres de jacinthe d'eau.

III.1.2. Elimination en milieu aqueux de la merbromine et du vert naphthol B

III.1.2.1. Influence du pH sur la biosorption

L'étude de l'influence du pH sur l'élimination de la Merbromine (MB) et du vert naphthol B (GNB) a été effectuée à température ambiante en mettant sous agitation les solutions de MB et de GNB avec une masse de chaque biosorbant (Fibres Naturelles, Fibres Modifiées par Plasma et composite amphiphile). La figure 28 présente les résultats obtenus.

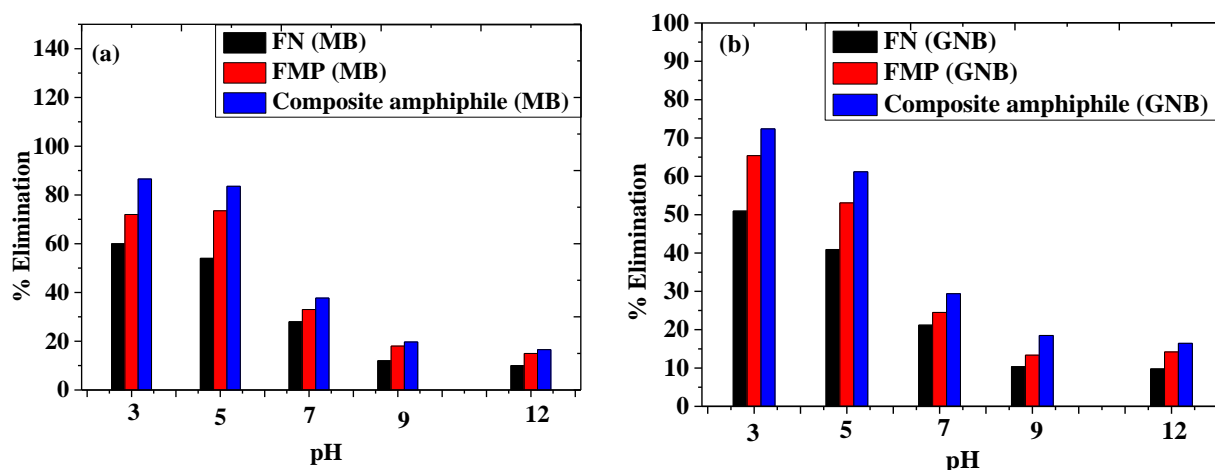


Figure 28 : Influence du pH sur l'élimination de la Merbromine (a) et du Vert Naphthol B (b)

Les résultats de l'influence du pH sur l'efficacité d'élimination en milieu aqueux de la merbromine et du vert naphthol B à l'aide des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma et dispersé sur la cire d'abeille montrent que ces deux composés donnent des meilleurs taux d'élimination en milieu acide (pH=3). Ces taux d'élimination diminuent avec l'accroissement du pH à cause de la variation de la charge surfacique des biosorbants avec l'accroissement du pH. Il est connu que pour les valeurs de $pH > pH_{ZCN} > pKa$ la forme anionique est celle qui prédomine dans la solution, la surface des fibres est chargée négativement ce qui contribue à la diminution de la

Résultats et discussion

capacité d'adsorption de ces dernières vis-à-vis des molécules polluantes de merbromine et de vert naphthol B à cause des répulsions électrostatiques (anion-anion). Dans le cas contraire c'est-à-dire où $pKa < pH < pH_{zcn}$ la surface des biosorbants est chargée positivement et la merbromine et le vert naphthol B sont sous forme anionique, on observe une certaine affinité ce qui se traduit par l'accroissement du taux d'élimination qui pourrait être due aux attractions électrostatiques entre les charges positives à la surface du biosorbant et l'anion du polluant. Lorsque les polluants se retrouvent sous forme moléculaire c'est-à-dire pour $pH < pKa$, les interactions de type hydrogène et les forces de Van der Waals sont responsables de l'adsorption. Le traitement plasma contribue au greffage de nouvelles fonctions chimiques à la surface des fibres et par conséquent modifie graduellement leurs propriétés de surface. Cette modification est à l'origine de l'amélioration de la capacité d'adsorption de ces fibres, c'est pourquoi le taux d'élimination passe de 60,01 % à 72,20 % et de 54,10 % à 67,50% pour la Merbromine et le Vert Naphtol B en utilisant les fibres naturelles et les fibres modifiées par plasma respectivement à pH 3. La dispersion des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma sur la cire d'abeille a pour effet l'augmentation de la surface de contact et réduit la capacité de ces fibres à s'agglomérer à cause de leur faible densité. C'est pourquoi le composite amphiphile donne de meilleurs résultats pour les deux polluants à pH 3. Avec le composite amphiphile les taux d'élimination obtenus sont respectivement 86,54 % et 73,50 % pour la Merbromine et le Vert Naphtol B.

III.1.2.2. Influence de la taille et de la masse des particules sur la biosorption

L'influence de la taille des particules et de leur masse sur l'adsorption a été étudié à pH 3 et les résultats obtenus sont contenu sur la Figure 29.

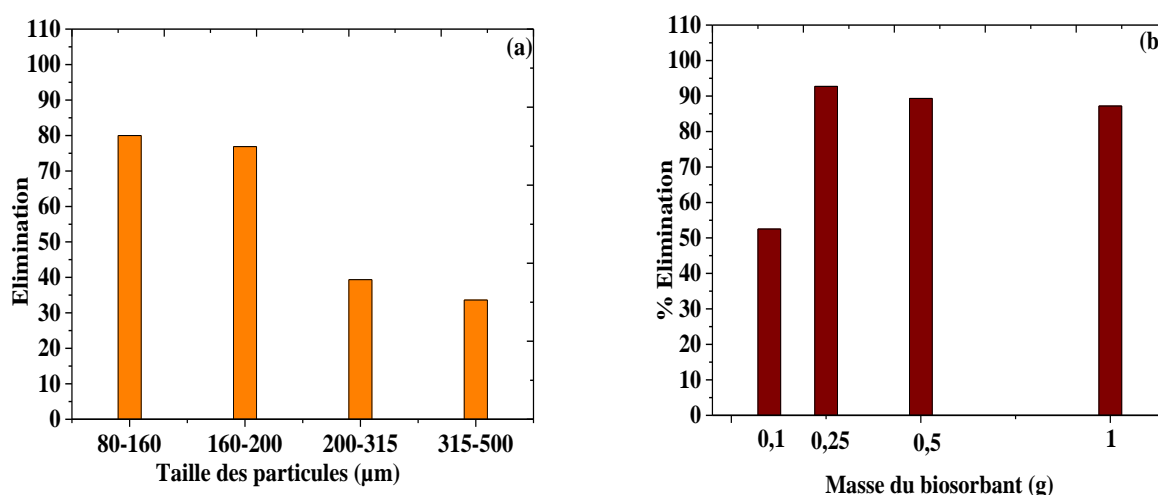


Figure 29 : Influence de la taille des particules (a) et de la masse de biosorbant (b)

D'après la figure 29(a), les particules de taille comprises entre 80 et 200 μm sont celle qui donnent un meilleur taux d'élimination pendant que la masse optimale de biosorbant est de 0,25g pour 100 mL de solution selon la figure 29(b). Il est remarqué que le taux d'élimination décroît avec l'accroissement de la taille des particules. D'après la littérature les particules de taille inférieure à 200 μm ont une surface spécifique beaucoup plus élevée comparé aux particules de grande taille, d'où le taux élevé d'élimination obtenu avec les fibres de petite taille. Plus la taille des particules augmente, le phénomène d'agglomération des particules est susceptible de se produire réduisant ainsi la surface de contact et par conséquent le phénomène d'adsorption [14]. L'augmentation de la masse de biosorbant impacte certes positivement le phénomène d'adsorption mais plus la masse augmente les sites disponibles pour l'adsorption sont réduits à cause de l'encombrement et la faible densité des fibres naturelles de jacinthe d'eau.

III.1.2.3. Etude de la cinétique d'élimination en milieu aqueux du vert naphthol B et de la merbromine

Les différents modèles cinétiques décrits dans la partie expérimentale pour ce qui est de l'adsorption ont été tracé pour les deux polluants avec les trois matériaux (FN, FMP et composite amphiphile) utilisé dans ce travail et les résultats sont contenus dans les Figures 30 et 31.

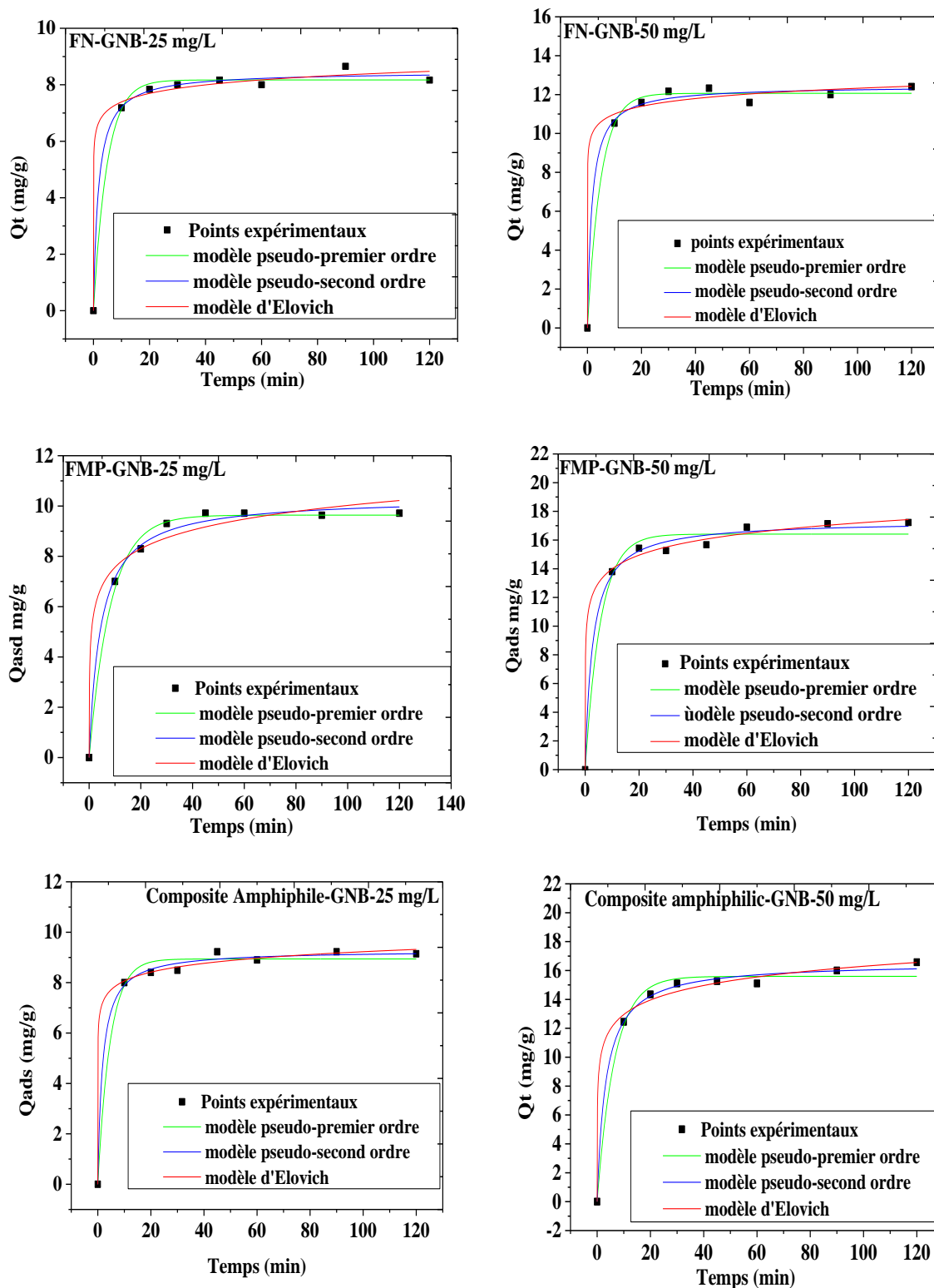


Figure 30 : Cinétique d'élimination GNB (25 et 50 mg/L) à température ambiante (pH=3, masse de biosorbant=0,25 g, volume de la solution=100 mL, taille des fibres 80-200 μ m)

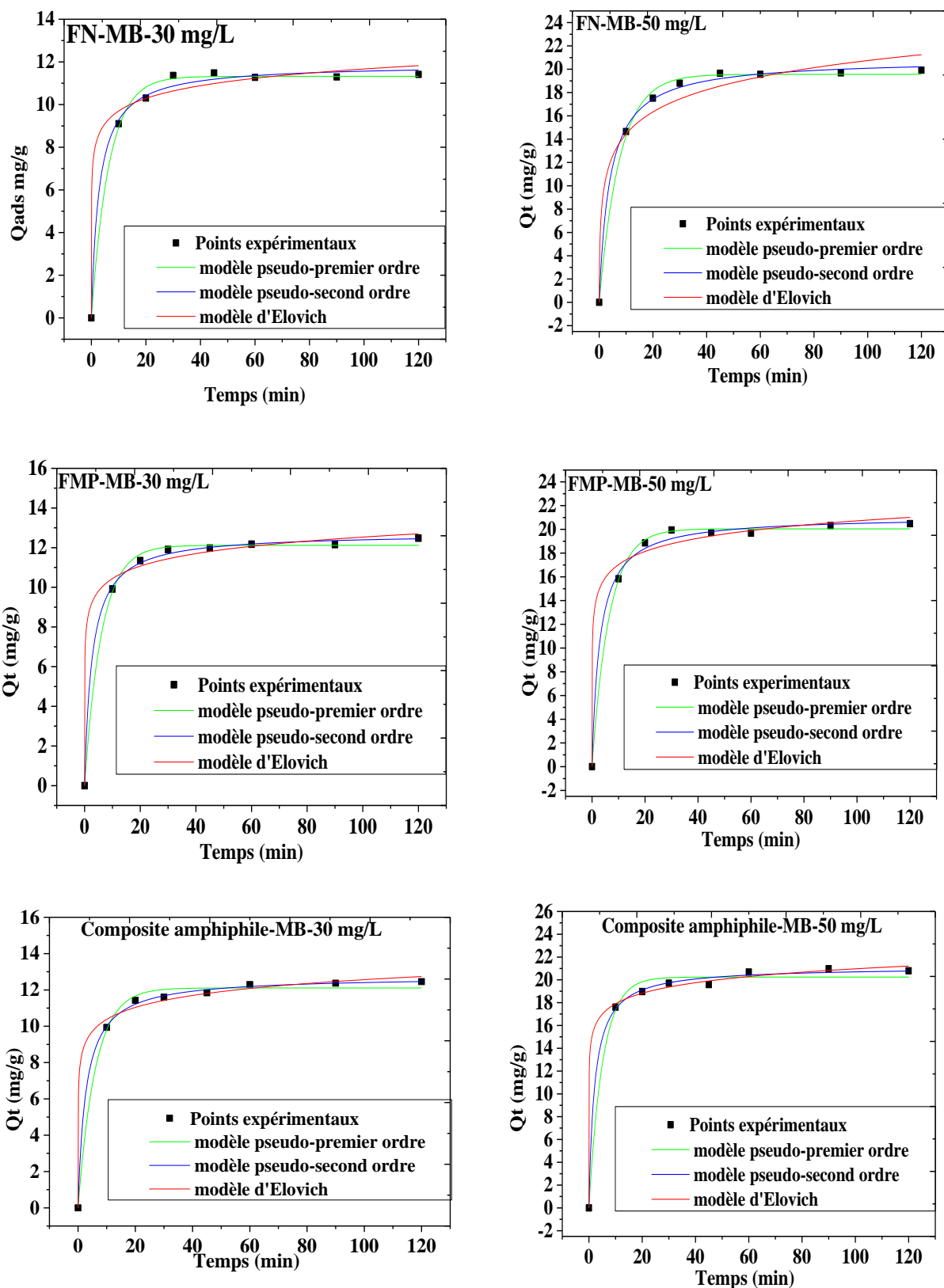


Figure 31 : Cinétique d'élimination de MB (30 et 50 mg/L) à température ambiante (pH=3, masse de biosorbant=0,25 g, volume de la solution=100 mL, taille des fibres 80-200 µm)

Résultats et discussion

L'étude du phénomène d'adsorption suppose qu'il existe un certain équilibre entre la phase liquide (adsorbat) et la phase solide (adsorbant) et la vitesse ne dépend non plus seulement de la façon dont les constituants diffusent dans l'adsorbat mais aussi des différentes interactions qui existent entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'étude de la cinétique d'adsorption des organométalliques {Merbromine (MB) Vert Naphtol B (GNB)} a permis de statuer sur l'influence du temps de contact sur la rétention de ces derniers par les fibres naturelles, les fibres modifiées par plasma et le composite amphiphile. Par conséquent, l'adsorption exprime ainsi le partage du soluté entre la solution où il est dissout et le solide sur lequel il se fixe. Les différents modèles cinétiques tracés permettent de dire si l'adsorption est mono ou multicouche. Mekhalef et al., [140] ont reporté que l'élimination en milieu aqueux des colorants par le phénomène d'adsorption à l'aide des bio-adsorbants impliquera des réactions entre les groupements de surface de l'adsorbant et les ions du colorant en solution, ce qui représente une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption.

Le Tableau VI donne les paramètres de la cinétique d'adsorption du Vert Naphtol B et de la Merbromine à l'aide du composite amphiphile. De ce Tableau on peut remarquer que les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) sont légèrement supérieures aux différents Q_{exp} pour le model pseudo-second ordre alors qu'elles sont presque similaires à Q_{exp} pour le model pseudo-premier ordre. Cette observation permet de dire que l'élimination en milieu aqueux de ces organométalliques à l'aide du composite amphiphile (Beeswax-Plasma Modified Fibers) ne suit pas un processus de diffusion contrôlée car elle n'est pas décrite par le model pseudo-premier ordre donnée par Lagergren [164]. D'après les différents coefficients de corrélations, la biosorption du GNB et MB à l'aide du composite élaboré dans ce travail est mieux décrite par le model cinétique de pseudo-second ordre car pour toutes les concentrations les valeurs des R^2 sont supérieures à 0,9950 (pour le model pseudo-second ordre) ce qui est proche de l'unité. Antunes et al., [165] ont remarqué que dans de pareils circonstances, l'étape limitante dans le phénomène de biosorption dépend de l'affinité physicochimique entre l'adsorbant et les molécules polluantes.

Le maximum d'adsorption est atteint pour le vert naphtol B à partir de 45 minutes et à partir de 60 minutes pour la merbromine. Les Tableaux VII et VIII font montre de ce que la vitesse initiale de biosorption qui est le produit du carré de la quantité adsorbée à l'équilibre avec la constante de vitesse de pseudo-second ordre augmente partant des fibres brutes au composite amphiphile. Ceci prouve que le traitement de la biomasse au plasma d'air humide contribue à la modification de ces propriétés de surface augmentant les sites disponibles pour l'adsorption grâce au greffage des radicaux générés par le plasma. Le composite amphiphile a des propriétés adsorbantes nettement meilleures à celles des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma, ce qui

Résultats et discussion

prouve que la dispersion des fibres modifiées par plasma de jacinthe d'eau sur la cire d'abeille contribue à l'accroissement des propriétés adsorbantes et la cire joue ici le rôle de support pour la fixation des fibres de jacinthes d'eau. Vu sous un autre angle, le model pseudo-second ordre est celui qui est le mieux dessiné pour cette expérience au regard des valeurs des SD (mg/g) qui sont plus faible comparé au modèle d'Elovich et au modèle pseudo-premier ordre. De manière générale, nous avons : pseudo-second ordre > pseudo-premier ordre > Elovich.

Tableau VI : Paramètres de la cinétique d'adsorption du MB et GNB à l'aide du composite amphiphile

	Merbromine				Vert Naphtol B			
	30 mg/L		50 mg/L		25 mg/L		50 mg/L	
	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Q_{exp}	8,4897	15,1020	8,4897	15,1020	11,6007	19,7039	11,6007	19,7039
K	0,2040	0,2518	0,0340	0,0584	0,1055	0,1938	0,0216	0,0223
Q_e	8,9386	15,5932	10,2822	17,5559	12,1081	20,2435	12,7447	21,1379
R²	0,9872	0,9923	0,9903	0,9964	0,9808	0,9916	0,9790	0,9980

Tableau VII : Paramètres cinétiques de MB

Modèle cinétique	Paramètres	FN		FMP		Composite amphiphile	
		30 mg/mL	50 mg/mL	30 mg/mL	50 mg/mL	30 mg/mL	50 mg/mL
Pseudo-premier ordre	Qe (mg/g)	11,3243	19,5626	12,1200	20,0443	12,1081	20,2435
	K ₁ (min)	0,1047	0,1303	0,1042	0,1536	0,1055	0,1938
	R ²	0,9961	0,9969	0,9972	0,9980	0,9948	0,9916
	SD (mg/g)	0,0598	0,1385	0,0486	0,0947	0,0924	0,4171
	SD _{ratio}	1,2000	2,8000	1,0000	1,9000	1,9000	8,5000
Pseudo-second ordre	Qe (mg/g)	11,8925	20,8787	12,7254	21,1060	12,7447	21,1379
	K ₂ (g/mg/min)	0,0297	0,0120	0,0294	0,0160	0,0286	0,0223
	R ²	0,9948	0,9977	0,9988	0,9959	0,9990	0,9980
	h (mg/g/min)	4,2005	5,2310	4,7609	7,1274	4,6876	9,9638
	SD (mg/g)	0,0803	0,1038	0,0203	0,0984	0,0163	0,0983
	SD _{ratio}	4,9000	6,3000	1,2000	6,0000	1,0000	6,0000
Elovich	α (mg/g/min)	7157,5245	52,4918	8801,5899	6613,0390	5287,8428	92378,0486
	β (g/mg)	1,1687	0,3642	1,0997	0,6240	1,0529	0,7512
	R ²	0,9851	0,9690	0,9831	0,9871	0,9852	0,9807
	SD (mg/g)	0,2306	0,7710	0,1227	0,6259	0,0851	0,1126
	SD _{ratio}	2,7000	9,0000	1,4000	7,5000	1,0000	1,3000

Tableau VIII : Paramètres cinétiques de GNB

Modèle cinétique	Paramètres	FN		FMP		Composite amphiphile	
		25 mg/mL	50 mg/mL	25 mg/mL	50 mg/mL	25 mg/mL	50 mg/mL
Pseudo-premier ordre	Qe (mg/g)	8,1704	12,0630	9,6374	16,4137	8,9386	15,5932
	K ₁ (min)	0,1056	0,2024	0,1194	0,2137	0,2040	0,2518
	R ²	0,9932	0,9952	0,9952	0,9829	0,9902	0,9893
	SD (mg/g)	0,0548	0,0838	0,0530	0,5640	0,0956	0,3146
	SD _{ratio}	1,0000	1,5000	1,0000	10,6000	1,8000	5,9000
Pseudo-second ordre	Qe (mg/g)	8,4638	12,4459	9,3372	16,3494	10,2822	17,5559
	K ₂ (g/mg/min)	0,0675	0,0459	0,0715	0,0488	0,0740	0,0484
	R ²	0,9957	0,9943	0,9947	0,9940	0,9963	0,9964
	h (mg/g/min)	4,8354	7,1099	6,2336	13,0443	7,8235	14,9173
	SD (mg/g)	0,0347	0,1011	0,0590	0,1961	0,0363	0,1063
SD _{ratio}	1,0000	2,9000	1,7000	5,6000	1,0000	3,0000	
Elovich	α (mg/g/min)	1,0123 10 ⁶	1,1316 10 ⁷	1,2649 10 ²	3,3876 10 ²	4,4444 10 ⁴	1,0882 10 ²
	β (g/mg)	2,2945	1,7363	0,9357	0,7225	1,9834	0,6889
	R ²	0,9836	0,9904	0,9802	0,9963	0,9862	0,9846
	SD (mg/g)	0,0521	0,1692	0,2208	0,1206	0,0366	0,1588
	SD _{ratio}	1,4000	4,6000	6,0000	3,3000	1,0000	4,3000

III.1.2.4. Eudes thermodynamiques

Les isothermes de Langmuir, Freundlich et Liu ont été tracés pour chaque polluant de 298 à 323 K dans l'optique de déterminer les différents paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°). La Figure 32 donne la représentation graphique de ces différents modèles.

Résultats et discussion

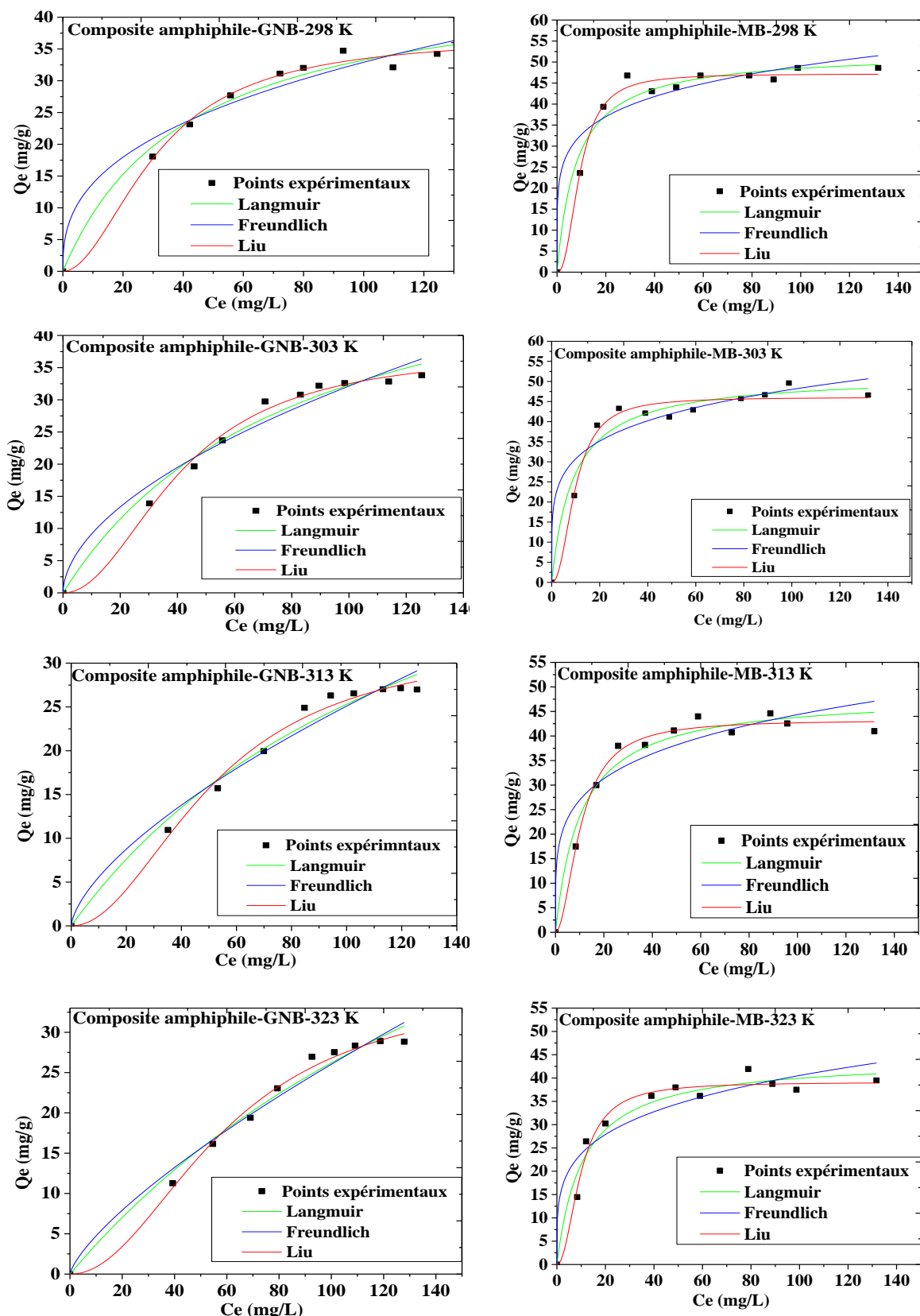


Figure 32 : Isothermes d'adsorption du GNB et MB sur le composite amphiphile entre 298 et 323 K.

Résultats et discussion

Le Tableau IX donne les différents paramètres des isothermes d'adsorption du vert naphthol B et de la merbromine à l'aide du composite amphiphile entre 298 et 323 K. Les équilibres d'adsorption ont une utilité à nulle autre pareille dans la description du phénomène de biosorption des polluants sur les adsorbants à base de biomasse. Une biosorption favorable au modèle de Freundlich tend à avoir une constance n comprise entre 1 et 10. Une valeur plus élevée de la constante n traduirait alors une interaction forte entre l'adsorbant et l'adsorbat alors que si $1/n$ égal à 1 la biosorption est linéaire avec des énergies identiques dans tous les sites d'adsorption [166].

Tableau IX : Paramètres des isothermes du vert naphthol B et de la merbromine de 298 à 323 K

	Paramètres	Vert Naphthol B				Merbromine			
		298 K	303 K	313 K	323 K	298 K	303 K	313 K	323 K
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	82,133	60,137	59,521	47,722	52,394	51,605	48,400	44,160
	K_L (L/mg)	0,0239	0,0120	0,0071	0,0046	0,1243	0,1110	0,0952	0,0948
	SD (mg/g)	2,0207	2,6265	1,8271	1,7094	7,7560	8,4274	6,5593	6,6018
	R^2	0,9830	0,9781	0,9781	0,9812	0,9649	0,9606	0,9656	0,9600
Freundlich	K_F (mg/g×(mg/L) ^{1/nF})	5,8267	2,6026	1,2349	0,8646	21,875	19,673	16,374	13,896
	n_F	2,6601	1,8323	1,5291	1,3526	5,6994	5,1601	4,6215	4,3013
	SD (mg/g)	3,9375	4,5642	2,6198	2,3132	17,722	17,069	19,113	15,494
	R^2	0,9670	0,9620	0,9687	0,9746	0,9199	0,9201	0,8998	0,9061
Liu	Q_{max} (mg/g)	36,990	33,718	31,605	30,003	47,197	46,059	43,266	39,117
	K_g (L/mg)	0,0320	0,0242	0,0192	0,0167	0,1065	0,1027	0,0957	0,0911
	n_L	1,9329	2,0661	2,0225	2,0645	2,3320	2,2287	1,9004	2,646
	SD (mg/g)	1,0984	0,9261	0,9751	0,7518	3,1644	5,3578	2,5179	3,9582
	R^2	0,9908	0,9923	0,9883	0,9917	0,9857	0,9749	0,9868	0,9760

A une température fixée, le modèle thermodynamique de Langmuir permet de faire un parallèle entre la couverture des molécules polluantes sur une surface solide et les sites disponibles pour l'adsorption. L'adsorption décrite selon Langmuir repose sur trois hypothèses majeures : l'adsorption est supposée être monocouche, les sites de surfaces disponibles pour l'adsorption sont identiques et la capacité d'une molécule à être adsorbée ne dépend pas de l'occupation des sites voisins. D'autre part selon le modèle de Langmuir, la valeur de Q_{max} correspond à la saturation des sites disponibles pour l'adsorption sur le biosorbant ce qui serait indépendant de la température. Néanmoins, dans le phénomène d'adsorption plusieurs facteurs comme l'affinité entre le site et le

Résultats et discussion

polluant, le nombre des sites, leur capacité à être accessibles peuvent impacter la saturation des sites et par contre sur Q_{\max} . La diminution du paramètre K_L de Langmuir avec l'accroissement de la température indique un processus exothermique tandis que l'effet inverse impliquerait un processus endothermique, la force de la liaison s'affaiblissant avec l'accroissement de la température pour une physisorption l'inverse étant valable pour la chimisorption [167].

Selon le modèle de Liu, une diminution de la quantité maximale adsorbée Q_{\max} avec l'augmentation de la température traduit un processus exothermique [168]. La valeur de K_L pour l'adsorption du vert naphthol B et la merbromine avec le composite amphiphile varie de 0,0239 à 0,0046 et de 0,1243 à 0,0948 pour les températures de 298-323 K pour les deux polluants respectivement. Le Tableau IX permet d'observer que les valeurs de SD (mg/g) et de R^2 pour le modèle de Liu sont élevées comparées aux modèles de Freundlich et Langmuir. La valeur de paramètre n de Freundlich comprise entre 1 et 10 traduit une interaction forte entre le polluant et l'adsorbant amphiphile. Toutes ses observations permettent de dire que pour la présente étude, le modèle thermodynamique de Liu est celui indiqué pour mieux décrire les données obtenues expérimentalement.

Ainsi, l'adsorption de ces deux polluants avec le composite amphiphile à base des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma d'air humide et dispersées sur la cire d'abeilles est exothermique avec une capacité maximale d'adsorption variant de 47,197 à 39,117 et de 36,990 à 30,003 pour la merbromine et le vert naphthol B respectivement entre 298 et 323 K selon le modèle de Liu. Pour cette étude, le composite amphiphile donne de meilleures quantités maximales adsorbées comparées aux fibres naturelles de jacinthe d'eau mettant ainsi en lumière la nécessité et l'importance de l'activation préalable des fibres au plasma avant la dispersion de celle-ci sur la cire d'abeille pour obtenir le composite hybrides amphiphile. Une grande affinité entre le composite amphiphile et la merbromine est remarquée, ce qui n'est pas le cas avec le vert naphthol B. Cela pourrait s'expliquer par la taille du polluant et l'affinité entre les groupes fonctionnels du biosorbant et le polluant. Le Tableau X donne les valeurs de Q_{\max} de différents adsorbants à base de biomasse utilisés pour l'élimination des polluants organométalliques et métaux lourds en milieu aqueux. Ceci dans l'optique d'établir une comparaison entre le composite amphiphile élaboré dans la présente étude et d'autres adsorbants.

Tableau X : Comparaison de la capacité d'adsorption du composite amphiphile

Adsorbant	Adsorbat	Q _{max} (mg/g)	Références
Charbon actif de coquille de graine d'Albizia Saman	Vert Naphtol B	11,601	[169]
Ecorce d'Eucalyptus	Cd (II)	20,58	[172]
Jacinthe d'eau	Cr (III)	6,614	[173]
Composite amphiphile à base des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma et dispersées sur la cire d'abeille	Vert Naphtol B	36,990	Présente étude
Composite amphiphile à base des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma et dispersées sur la cire d'abeille	Merbromine	47,197	Présente étude
Charbon actif à base des pommes	Rémazol brillant bleue	60,97	[174]

Le paramètre K_e° obtenu à partir du model thermodynamique de Liu qui est le mieux dessiné pour cette expérience à permit d'obtenir l'entropie, l'enthalpie et l'énergie libre pour les deux polluant en traçant la Figure 30 qui correspond à la courbe $\ln(K_e^\circ) = f(1/T)$ et en utilisant les équations décrites dans la partie expérimentale en rapport avec l'étude thermodynamique. Les résultats sont contenus dans le Tableau XI donnent les paramètres thermodynamiques des deux polluants avec le composite amphiphile.

Tableau XI : Paramètres thermodynamiques du vert naphtol B et de la merbromine avec le composite amphiphile

Paramètres	Vert Naphtol B				Merbromine			
	298 K	303 K	313 K	323 K	298 K	303 K	313 K	323 K
Kg ($\times 10^4$ L/mol)	2,8111	2,1258	1,6866	1,4670	7,9944	7,7091	7,1837	6,8384
ΔG° (kJ/mol)	-25,38	-25,60	-25,84	-25,76	-27,96	-28,37	-29,18	-29,89
ΔH° (kJ/mol)	-15,61	-	-	-	-3,67	-	-	-
ΔS° (J/mol K)	32,86	-	-	-	81,53	-	-	-
R ²	0,99	-	-	-	0,99	-	-	-

Pour toutes les températures, les valeurs de ΔG° obtenues sont négative ce qui prouve l'adsorption du vert nephtol B et de la merbromine sur le composite amphiphile est possible et spontanée [169]. Les valeurs d'énergie libre diminuent avec l'augmentation de la température ce qui montre que la capacité d'adsorption du composite est fonction de la température. Les valeurs de ΔH° obtenues sont toutes négatives pour les deux polluants ce qui permet de dire que l'adsorption du vert naphtol B et de la merbromine suit un processus exothermique confirmant le model cinétique pseudo-second ordre obtenu. Les valeurs de ΔS° sont positives et valent respectivement 32,86 et 81,53 (J/mol K) pour le vert naphtol B et la merbromine ce qui justifie la faisabilité thermodynamique de ce processus d'adsorption [170]. La valeur élevée des coefficients R^2 (0,9987 pour GNB et 0,9993 pour la merbromine) montre que les valeurs de ΔS° et ΔH° sont précise car ces coefficients tendent vers l'unité. La magnitude des enthalpies permet de statuer sur le type d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat qui peut être chimique ou physique en fonction de la valeur de ΔH° . Pour la présente étude, les valeurs d'enthalpies obtenues sont inférieures à 40 KJ/mol ce qui correspond d'après Caroline et al., [171] à une adsorption physique (physisorption) qui implique la formation des liaisons hydrogènes et les forces de van der walls.

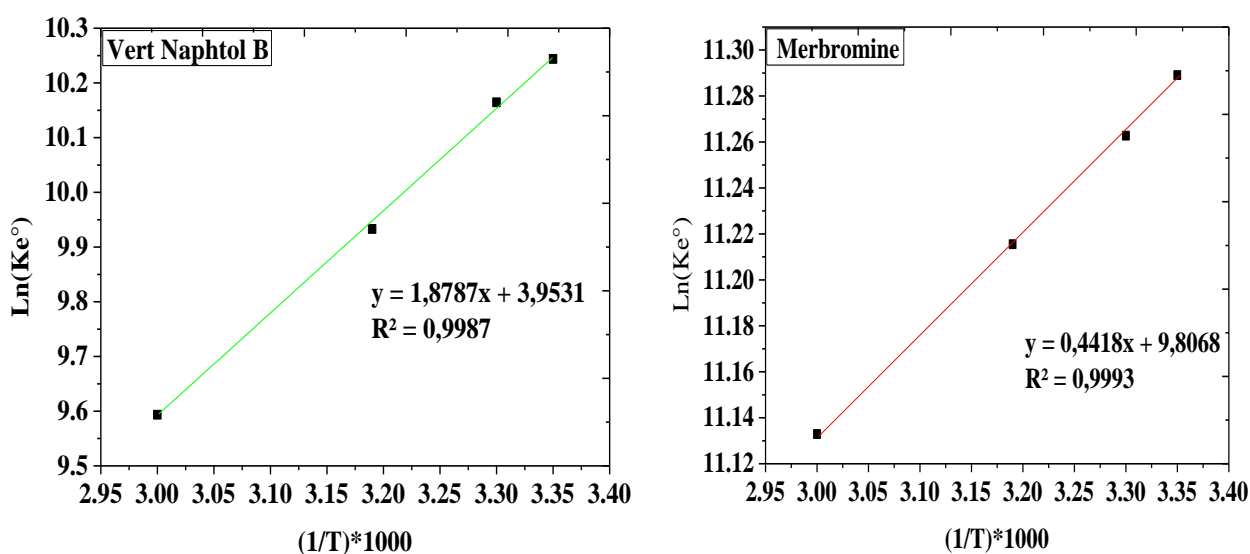


Figure 33 : Courbes $\ln (Ke^*) = f(1/T)$ du Vert Naphtol B et de la Merbromine

III.1.3. Cycle de réutilisation du composite hybride avec la merbromine

Pour observer la stabilité du composite amphiphile et sa possible réutilisation, une étude de réusage a été menée aux conditions optimales avec la merbromine et la Figure 34 donne l'illustration graphique des résultats obtenus pour les quatre cycles étudiés.

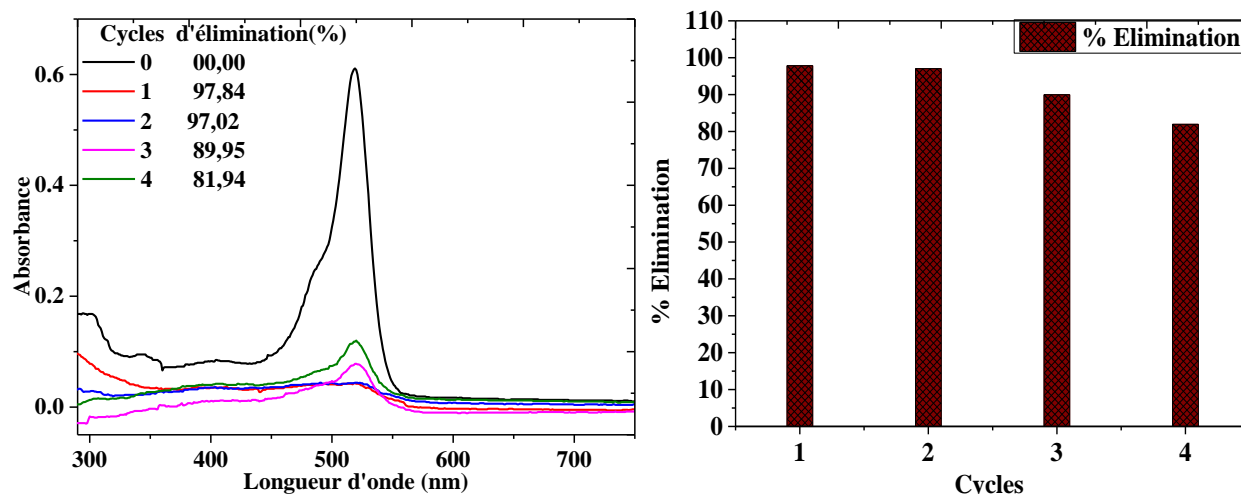


Figure 34 : Etude du cycle de réutilisation du composite amphiphile avec la merbromine

L'étude de la réutilisation du composite amphiphile a permis d'observer que la capacité d'adsorption de celui-ci diminue avec les différents cycles. Le taux d'élimination passe de 97,84 % pour le premier cycle à 81,94 % pour le quatrième. Cette décroissance de la capacité d'adsorption du composite peut être due à la saturation des sites disponibles pour la biosorption et au détachement des fibres de jacinthe d'eau dispersées sur la cire d'abeille.

III.2. ETUDE DE LA DEGRADATION DE LA MERBROMINE ET DU VERT NAPHTOL B PAR LE PROCÉDE FENTON HETEROGENE EN MILIEU PLASMA A L'AIDE DU COMPOSITE HYBRIDE A BASE DE MAGNETITE

Pour l'oxydation des polluants organiques persistants, les réactions de fenton hétérogène sont de plus en plus utilisées car permettent de générer un grand nombre d'espèces radicalaires à fort potentiel d'oxydation (OH°) par activation du peroxyde d'hydrogène en présence du Fe(II) [175]. Récemment pour la dégradation des produits phytosanitaires (insecticides et pesticides), des colorants organiques et des produits pharmaceutiques le procédé fenton a été utilisé [176]. Cependant, la production des boues de fer, la concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le pH acide et les apports chimiques élevés constituent des limites pour le procédé fenton homogène [177]. Dès lors, les ferrites de taille nanométrique en générale et ceux aux propriétés magnétiques en particulier ont concentré l'attention de la recherche à cause de leur facile récupération après usage en utilisant un aimant ou un électroaimant [178]. Cela justifie leur utilisation sans cesse croissante en catalyse au détriment de certains photocatalyseur. Dans cette section, un ferrite magnétique a été élaboré par co-précipitation des sels de Fer sur les fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma.

III.2.1. Résultats de la caractérisation des hybrides magnétiques

III.2.1.1. Point de charge nulle

La Figure 35 donne le point de charge nulle des hybrides à base de particules de magnétite co-précipitées sur les fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma.

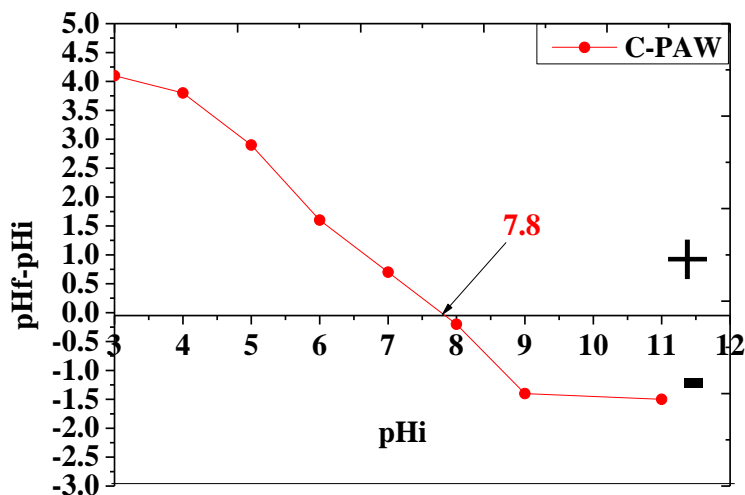


Figure 35 : Point de charge nulle des hybrides à base de particules de magnétite

Le point de charge nulle (pH_{Zcn}) des hybrides obtenus vaut 7,8 pour le composite C-PAW (obtenu avec l'eau activée par plasma) d'après la figure 35. Il est remarqué un déplacement du point de charge nulle vers les pH basiques à cause de la présence des particules de magnétite sur les fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma. Les hybrides organo-minéraux ont une charge surfacique positive due à la protonation des groupements fonctionnels présents à la surface des fibres de jacinthe d'eau pour les valeurs de pH inférieures à 7,8. Pour des hybrides magnétiques à base des biomasses de mangue, Muhammad et al., [179] ont trouvé un point de charge nulle égale à 7,3. Cette valeur de point de charge nulle est presque similaire à la valeur obtenue dans ce travail pour tous les biosorbants magnétiques, le point de charge nulle des particules de magnétite se situe autour de la neutralité.

III.2.1.2. Spectre infrarouge à transformée de Fourier

La Figure 36 présente le spectre IR des hybrides organo-minéraux à base de particules de magnétite précipitées sur les fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma réalisé entre 4000 et 400 cm^{-1} .

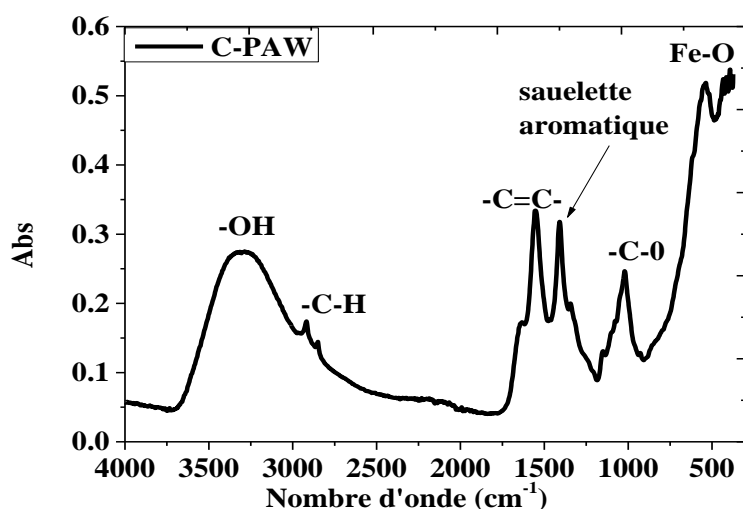


Figure 36 : Spectre IR de hybrides organo-minéraux à base de particule de magnétite

Tableau XII : Bandes d'absorption caractéristique des composites hybrides

Valeur du nombre d'onde en cm^{-1}	Fonction chimique correspondante	Références
3318	Vibration d'élongation du groupement -OH	[180]
2923	Vibration symétrique et asymétrique du C-H du groupe -CH ₂ aliphatique	[181]
1560	Vibration du groupement -C=C- du cycle aromatique	[181]
1416	Vibration du squelette aromatique et des esters	[182]
1035	Vibration de déformation asymétrique du groupement C-O de l'hémicellulose et de la lignine	[182]
572	Vibration de la liaison Fe-O	[183]

Des travaux antérieurs ont montré que le traitement des fibres de biomasse au plasma d'air humide a pour effet le greffage des radicaux OH° à la surface des fibres. Cela est visible par l'augmentation de la bande d'absorption due aux groupement hydroxyles sur les différents composites hybrides. Ainsi, la bande d'absorption apparaissant à 3318 cm^{-1} est attribuable à la vibration l'élongation du groupement hydroxyle (-OH) caractéristique des acides carboxyliques, phénols, cellulose, eau adsorbée et de l'hémicellulose [180]. Les vibrations observées aux alentours de 2923 cm^{-1} correspondent à la vibration du C-H du groupe -CH₂ aliphatique et à la vibration du

Résultats et discussion

groupement C-H des alkyles dans les chaînes aliphatiques de la cellulose, des lignines et de l'hémicellulose [181]. La vibration du groupement -C=C- du cycle aromatique a été observée à 1560 cm^{-1} [180]. Il convient de souligner que la bande d'absorption visible à 1035 cm^{-1} (vibration de déformation asymétrique du groupement C-O de l'hémicellulose et de la lignine) fait montre de la présence de la cellulose dans les fibres [182]. La bande d'absorption observable à 572 cm^{-1} est attribuable à la vibration de la liaison Fe-O dans la magnétite FeO-Fe₂O₃ [183], confirmant la présence de la magnétite dans les composites élaborés. Le spectre IR des composites contient des bandes d'absorption caractéristiques de la biomasse et des ferrites ce qui prouvent que les particules de magnétites ont réellement été précipités sur les fibres de biomasse, donc la méthode de synthèse utilisée permet efficacement d'obtenir des composites hybrides organo-minéraux. La Figure 37 donne le mécanisme d'élaboration des composites hybrides.

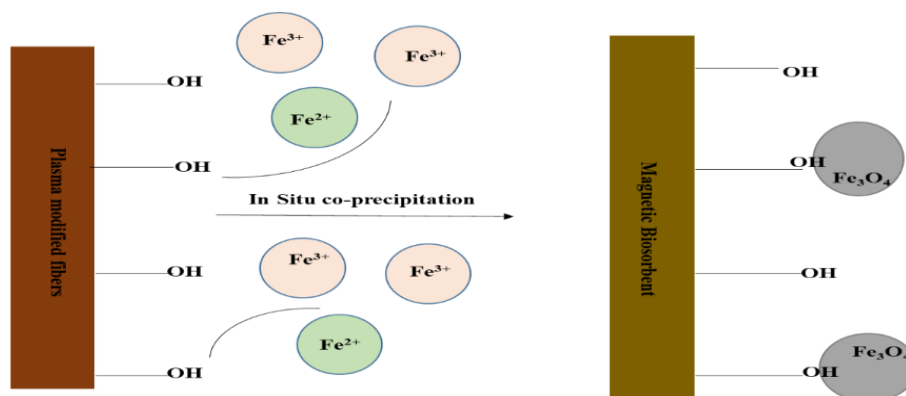


Figure 37 : Mécanisme d'élaboration des composites hybrides organo-minéraux à base de particules de magnétite

III.2.1.3. Diffractogrammes des Rayons X

Le diffractogramme des rayons X des hybrides obtenus est donné par la Figure 38.

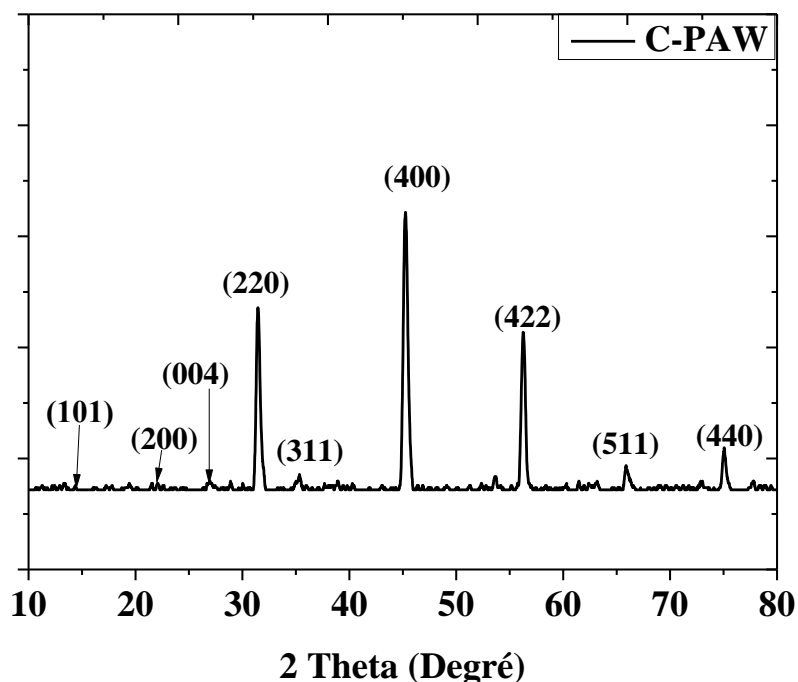


Figure 38 : Diffractogramme des Rayons X du composite hybride

Les propriétés des nanomatériaux à base des particules de magnétite dépendent des conditions expérimentales telles que le pH, la nature et le ratio des sels de fers utilisés, le type d'agent co-précipitateur et la vitesse de réaction de synthèse. Sur la Figure 36, les valeurs de 2θ égale à 14,76 ; 21,9 et 29,14 correspondant au plans (101), (200) et (004) sont attribuables aux vibrations caractéristiques de la cellulose contenue dans les fibres de jacinthe d'eau [184] en accord avec JCPDS No. 21-1272. Les valeurs de 2θ (degré) égale à 31,52 ; 35,34 ; 45,3 ; 56,36 ; 66,04 et 75,14 sont attribuables aux pics des nanoparticules de magnétite dont les plans de réflexions respectifs sont (220), (311), (400), (422), (511) et (440) d'après ICDD card No. 19-0629 [185]. La présence des pics de la magnétite et de la biomasse sur le diffractogramme traduit la cristallinité des composites hybrides obtenus. Il est observé que la combinaison des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma avec des particules magnétiques ne modifie pas la structure cristalline de la magnétite. Aucun pic étranger n'a été détecté, ce qui indique que le composite hybride obtenu est pur et la méthode de synthèse utilisé est efficace [186].

III.2.1.4. Micrographes des matériaux et composition chimique

La Figure 39 présente les résultats de la micrographes des hybrides obtenus par co-précipitation des particules magnétiques sur les fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma en présence de l'eau activée par plasma comme agent antioxydant.

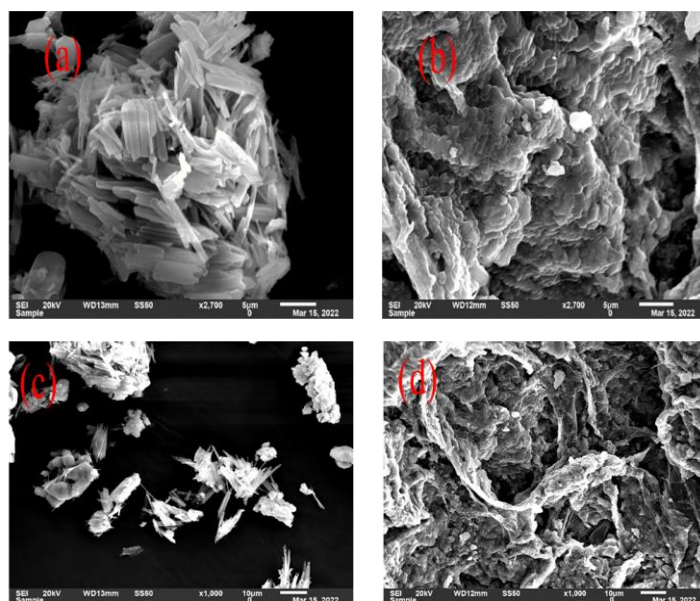


Figure 39 : Micrographes des particules de magnétite (a, c) et des composites hybrides obtenus avec l'eau activée par plasma (b, d)

Les micrographes des particules de magnétite et des composites montrent une différence de formes entre la magnétite et les hybrides. Les nanoparticules obtenues sont constituées des nanotiges (39-a). La présence des particules blanches sur ces micrographes traduit l'existence de l'eau dite de cristallisation dans la structure de la magnétite [187]. Les agrégats observés au niveau de la magnétite obtenue avec l'eau activée par plasma (39-a) sont dus à la forte humidité [188]. Les hybrides (39-b) ont une structure plus accidentée avec des motifs qui se répètent offrant une possibilité d'avoir des sites distincts utiles pour l'adsorption des polluants précédant leur probable oxydation. Le plasma génère des espèces acidifiantes qui peuvent provoquer la rupture des liaisons dans les fibres modifiées par plasma utilisées pour l'élaboration des hybrides d'où la structure non linéaire observée pour ces matériaux.

Les spectres EDX des composites hybrides ont été réalisés dans le but de connaître leur composition élémentaire et sont donnés par la Figure 40. Le Tableau XIII donne la composition élémentaire de la surface des différents biosorbants hybrides.

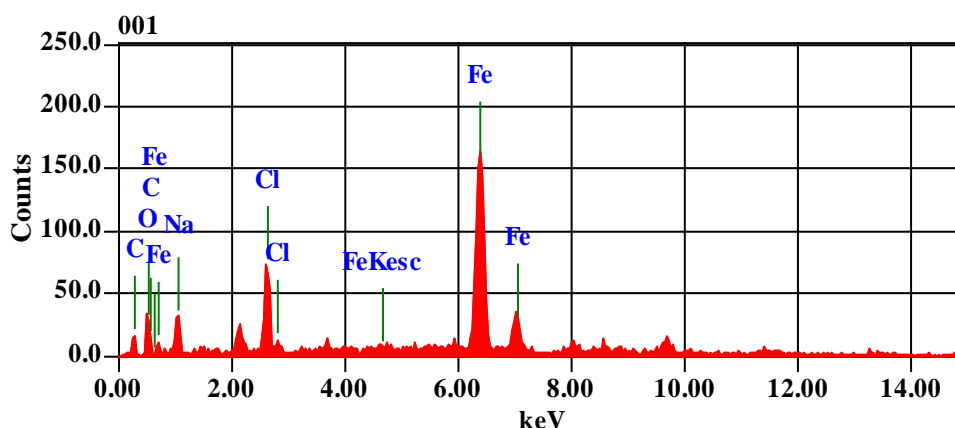


Figure 40 : Spectres EDX des composites hybrides organo-minéraux

L'analyse EDX des hybrides montre que ceux-ci sont constitués des éléments chimiques suivants : Fer, Carbone, Oxygène, Chlore et Sodium. Le carbone présent ici provient de la biomasse utilisée comme partie organique, pendant que l'élément sodium provient du NaOH utilisé pour la co-précipitation. Les matériaux hybrides contiennent du fer et par conséquent sont susceptibles d'être magnétiques. Le composite C-PAW renferme du fer, l'eau activée par plasma contient du peroxyde d'hydrogène, les acides nitreux et nitrique ayant une grande aptitude à empêcher la conversion en milieu aqueux du Fe(II) en Fe(III) permettant l'élaboration des hybrides aux propriétés magnétiques. L'analyse EDX révèle aussi la présence des ions chlorure, anions qui viennent des restes des précurseurs de synthèse et qui participent en tant que des anions de compensation dans le domaine d'inter-couches. De manière générale dans les composites par ordre d'abondance croissante nous avons $Cl < Na < Fe < O < C$.

Tableau XIII : Composition élémentaire des hybrides organo-minéraux

	Eléments	C	O	Na	Fe	Cl	Total
C-PAW	% Atom	30,07	13,95	9,96	39,03	6,99	100

III.2.1.5. Test de magnétisation

La Figure 41 (a, b) montre les résultats du test de magnétisation du composites C-PAW pour des températures de 20 ; 150 et 300 K obtenues par application des champs magnétiques variables entre -6 et 6 T afin de statuer sur le caractère magnétique des hybrides obtenus avec l'eau activée par plasma.

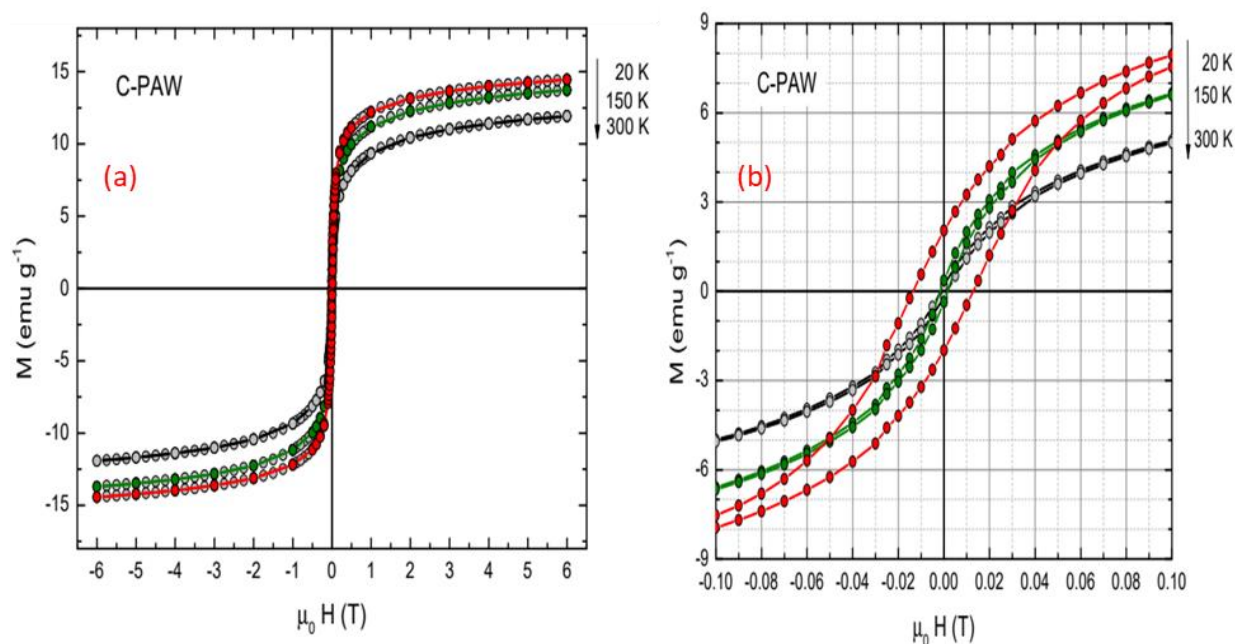


Figure 41 : Test de magnétisation des hybrides organo-minéraux entre -6 et 6 T

Les valeurs d'aimantation à saturation des composites C-PAW valent 15 emu.g^{-1} , ce qui est inférieur 92 emu.g^{-1} pour des nanoparticules de magnétite non combinées à la biomasse [189]. La diminution de la valeur de l'aimantation pourrait être due à la combinaison des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma avec les particules magnétiques issues de la co-précipitation des sels de fer. La courbe d'aimantation montre une coercivité nulle à différentes températures indiquant le comportement superparamagnétique [190] et la dépendance des propriétés magnétiques avec la température [191].

III.2.2. Dégradation par le procédé Fenton hétérogène en milieu plasma des organométalliques (merbromine et vert naphthol B) à l'aide des composites hybrides organo-minéraux magnétiques

III.2.2.1. Influence de certains paramètres clés (pH, dose du polluant, temps de contact et dose du composite hybride)

Des études antérieures au présent travail expérimental ont montré que le plasma génère des espèces chimiques dotées des propriétés acidifiantes [146]. Néanmoins l'étude de l'influence du pH sur l'efficacité de l'élimination du Vert Naphthol B et de la Merbromine hors et à l'intérieur du plasma a été réalisée en mettant en contact sous agitation une masse de composite (C-PAW) avec une solution de 100 mg/L de vert naphthol B et 20 mg/L de merbromine pour l'étude hors du plasma, et en traitant les mêmes concentrations de polluant au plasma avec une même masse du composite car les matériaux ont à la fois des propriétés adsorbantes (biomasse) et catalytiques (magnétite). Ce paramètre (pH) est d'une importance capitale dans l'optique de la réalisation d'un traitement par couplage plasma/fenton hétérogène et éviter la formation des hydroxydes de fer dans le milieu

Résultats et discussion

réactionnel. La Figure 42 illustre le taux d'élimination du Vert Naphtol B et de la Merbromine à l'intérieur (a) et hors (b) du plasma en fonction des différents pH ajustés entre 3 et 11. Toutes les expériences ont été réalisées pendant un temps de contact de 30 minutes.

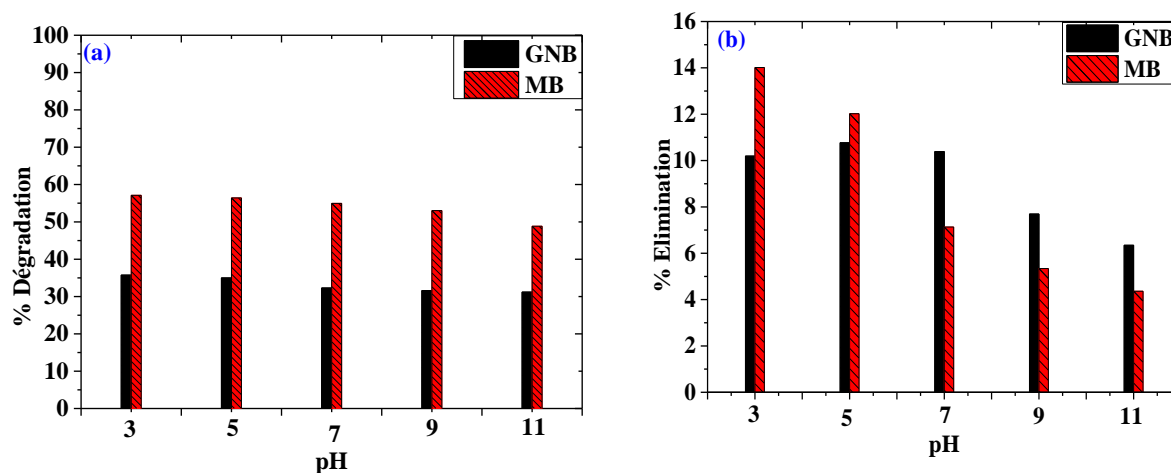


Figure 42 : Influence du pH sur la dégradation en milieu plasma (a) et sur l'élimination (b) du Vert Naphtol B (GNB) et sur la Merbromine (MB) à l'aide du composite C-PAW

De la Figure 42 (b), il est constaté une diminution du taux d'élimination avec l'accroissement du pH pour l'étude réalisée hors du plasma (propriétés adsorbantes). Ceci serait due à la modification de la charge surfacique globale du composite C-PAW avec la variation du pH partant des milieux acides aux milieux basiques comme le démontre la Figure 35 qui présente le point de charge nulle ($pH_{zcn}=7,8$). Pour des pH inférieurs au pH_{zcn} , le composite hybride est chargé positivement et les molécules polluantes sont chargées négativement et vice-versa en milieu basique. C'est cela qui explique la faible affinité entre le composite et les organométalliques (Vert Naphtol B et Merbromine) en milieu basique. Le taux d'élimination obtenu pour l'étude des propriétés adsorbantes est faible mais non négligeable car les hybrides sont recouverts de particules magnétiques ce qui serait à l'origine de la diminution des sites disponibles pour l'adsorption. En observant la figure 42 (a), il est constaté une légère diminution du taux de dégradation bien qu'elle soit moins significative avec l'accroissement du pH.

Le plasma génère des radicaux aux propriétés acidifiantes, même si le pH de la solution à traiter est basique celui-ci va décroître rapidement lorsque la solution est exposée à la décharge électrique. Les espèces acides générées par le plasma sont principalement les radicaux libres NO° et HO° présents dans le gaz plasmagène qui au contact de la solution s'hydrolysent en se transformant en ions nitrites (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-), en acide nitreux (HNO_2) et acide nitrique (HNO_3) [145]. Quel que soit la valeur du pH les radicaux HO° par exemple peuvent provoquer la rupture des

Résultats et discussion

liaisons dans la structure des polluants suivant l'équation 72 et les ions HO^- peuvent se transformer en HO° en milieu plasma (Eq73).



L'influence de la concentration initiale a été étudiée avec des solutions de Merbromine et Vert Naphtol B (430 mL) à $\text{pH} = 3$, exposés à la décharge électrique pendant 30 min. la gamme de concentration utilisée étant variée entre 10 et 100 mg/L pour la Merbromine et entre 100 et 500 mg/L pour le Vert Naphtol B, les résultats obtenus sont résumés sur la Figure 43 (a : Vert Naphtol B et b : Merbromine).

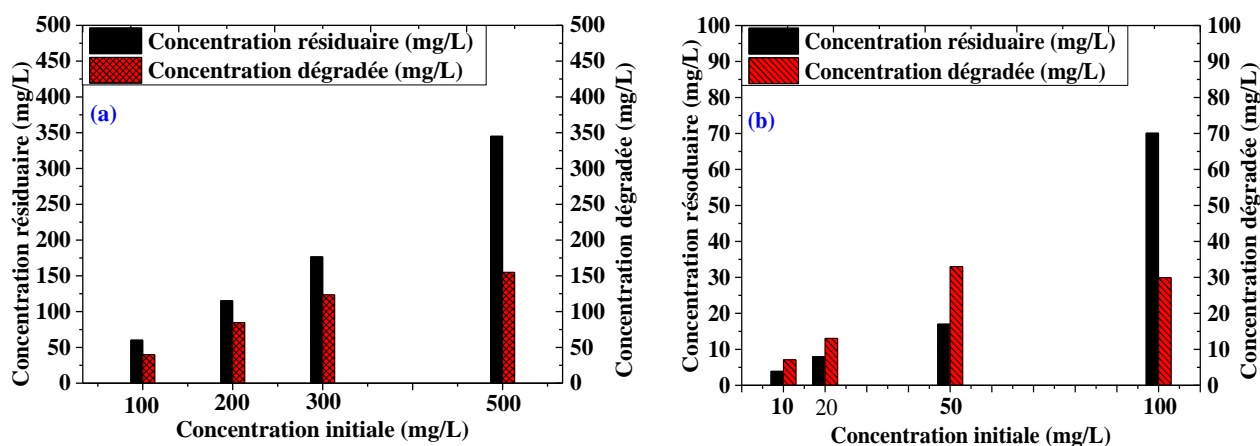


Figure 43 : Influence de la concentration initiale sur la dégradation plasma assistée des solutions de merbromine et vert naphthol B

Il en ressort de cette Figure 43 que lorsque les concentrations initiales en molécules polluantes augmentent, la probabilité de réaction entre les molécules de colorant et les radicaux HO° augmentent également conduisant à une amélioration de la vitesse de dégradation, soit un taux de dégradation de 40,10 % (cas du Vert Naphtol B) et 61,27 % (cas de la Merbromine) pour une concentration de 100 mg/L de chaque organométallique. Cependant pour des concentrations supérieures à 100 mg/L, le taux de dégradation diminue, l'explication y relative est que pour les fortes concentrations en molécules d'organométalliques, la génération de radicaux HO° nécessaires pour la rupture des chromophores du colorant est insuffisante car la solution dans ce cas renferme une grande quantité de molécules polluantes. Plus la concentration en molécules polluantes est importante, moins bonne est l'efficacité de dégradation. De façon générale, le plasma est favorable aux solutions de faibles concentrations.

Résultats et discussion

La Figure 44 donne une illustration de l'influence du temps d'exposition à la décharge électrique sur la dégradation de la Merbromine et du Vert Naphtol B par plasma seul. Cette expérience a été menée dans l'optique de déterminer le temps optimal, temps à partir duquel le taux de dégradation reste constant.

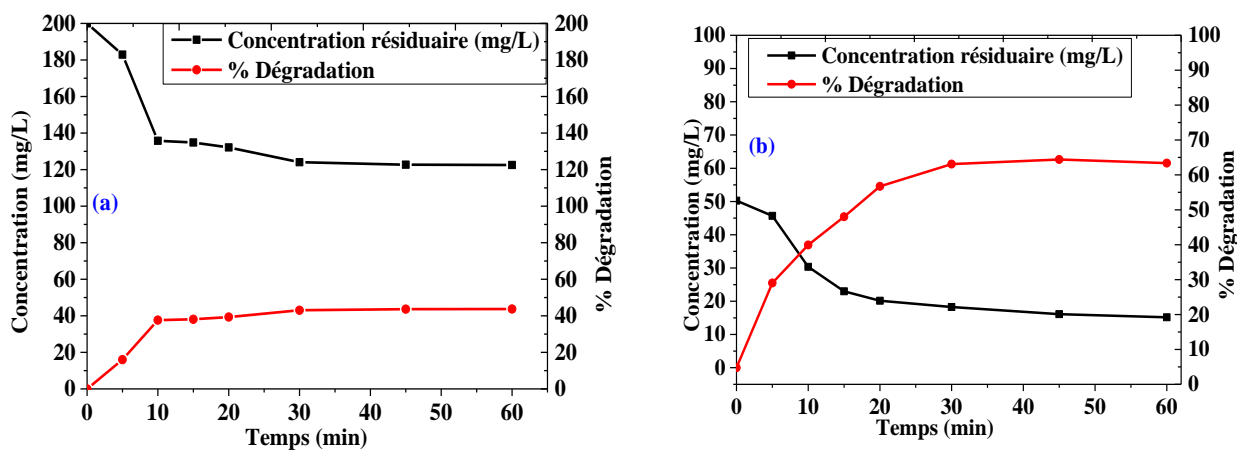


Figure 44 : Influence de temps de traitement sur la dégradation plasma assistée du vert naphtol B (a) et de la merbromine (b)

Il est remarqué une évolution croissante du taux de dégradation avec l'accroissement du temps de traitement entre 0 et 30 minutes. Après 30 minutes, il y a presque une stabilisation du taux de dégradation jusqu'à 60 minutes traduisant un éventuel pseudo équilibre entre les espèces produites par le plasma et celles déjà disponibles en solution. Cette dégradation est attribuable aux espèces radicalaires produites par le plasma.

L'influence de la masse de composite a été étudiée en mettant en sous agitation à pH 3 une solution de 100 mg/L de polluant (Vert Naphtol B) pendant 30 min. les doses de composite (C-PAW) ont été variées entre 0,1 et 1 g/L. Les résultats obtenus sont contenus sur la Figure 45.

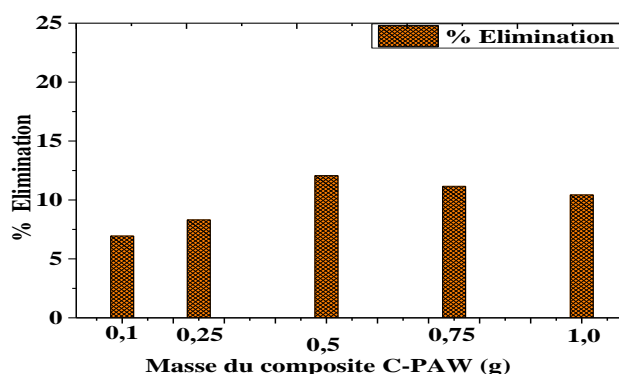


Figure 45 : Influence de la dose du composite C-PAW

Il est observé une augmentation de l'efficacité de biosorption avec l'accroissement de la dose de composite. L'adsorption étant un phénomène de surface, plus la dose de composite augmente plus les sites disponibles pour l'adsorption augmente jusqu'à ce qu'il y ait agglomération des particules et stabilisation du taux d'élimination de l'organométallique. Le taux d'élimination maximal se trouve autour de 13 % obtenu lorsque la dose de biosorbant est supérieure ou égale à 0,5 g/L.

III.2.2.2. Dégradation de la merbromine et du vert naphthol B par couplage plasma/fenton hétérogène avec le composite hybride magnétique C-PAW

Afin d'optimiser le taux de dégradation obtenu par plasma seul, le traitement des solutions d'organométalliques (Vert Naphthol B et Merbromine) par couplage plasma/catalyse hétérogène a été réalisée avec le composite hybride C-PAW. Le temps de traitement pendant le couplage a été varié de 0 à 60 minutes en mettant en contact une masse de 1 g/L de du composite magnétique dans 430 mL de solution. La Figure 46 donne les résultats obtenus pour le couplage.

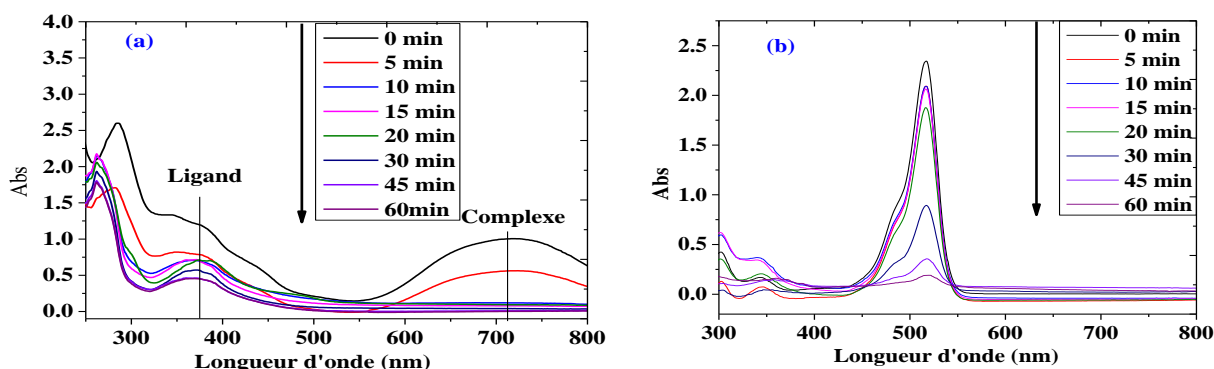


Figure 46 : Evolution spectrale de la merbromine et du vert naphthol B lors du couplage plasma/fenton hétérogène avec le composite hybride magnétique C-PAW

La Figure 46 permet d'apprécier l'évolution spectrale du vert naphthol B (a) et de la merbromine (b) lors du traitement par plasma couplé au procédé fenton hétérogène. Il est remarqué une amélioration de l'efficacité de dégradation lors du couplage car les différents taux d'élimination passent de 61,27 % à 97,1 % pour le cas de la Merbromine et de 40,10 % à 99,7 % pour le cas du complexe de Vert Naphthol B. le taux de dégradation du ligand (nitronaphtylsulfonate) du complexe de vert naphthol B se situe à 78,5 %. Cette amélioration de l'efficacité de dégradation peut s'expliquer par le fait qu'en plus de la disponibilité des sites pour la biosorption sur le composite, le plasma produit les radicaux hydroxyles (HO°) qui sont des espèces oxydantes qui détruisent de manière très efficace les chromophores responsables de la coloration des solutions de merbromine et de vert naphthol B. Il y a donc un effet synergétique positif par addition de ses deux techniques. D'autre part la dissociation complète du complexe après 10 minutes d'exposition ne saurait être

Résultats et discussion

justifié seulement par les variations de pH mais aussi par la réduction du Fe(III) en Fe(II) dans la structure du Vert Naphtol B.

La magnétite étant un mélange de Fe(II) et Fe(III), l'analyse élémentaire du composite C-PAW a montrée qu'ils contiennent des atomes de fer qui constituent un réactif du procédé Fenton en milieu plasma (fenton-Like) contribuant à la production supplémentaire des radicaux HO° dans le milieu réactionnel [192]. C'est donc cet excédent de radicaux qui contribue à l'amélioration de la dégradation des organométalliques. En présence des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ contenus dans la magnétite et en milieu plasma il y a formation des radicaux HO° et HOO° qui, par procédé fenton-like améliore l'efficacité de dégradation lors du couplage [193]. Pour des temps de traitement supérieurs à 10 minutes il est remarqué une dissociation complète du complexe de Vert Naphtol B, dissociation qui serait attribuée à la forte acidification du milieu réactionnel par la recombinaison des espèces radicalaires générées par le plasma contribuant à la rupture des liaisons Fe-O et Fe-N [194]. De même, le Fe(III) contenu dans la magnétite peut en présence des photons générés par le plasma être activé et contribuer à la réaction de fenton comme indiqué par l'équation 11 avec production de radicaux supplémentaires [195]. Le Tableau XIV donne un récapitulatif de quelques résultats de dégradation en milieu aqueux des polluants avec différents composites hybrides.



Tableau XIV : Comparaison de l'efficacité des hybrides organo-minéraux magnétiques (C-PAW) sur la dégradation des polluants organique

Composites Hybrides	Polluants	Efficacité de dégradation	Références
Magnétite/phenylenediamine/cellulose	Bleue de Méthylène	88,78 % (80 min)	[193]
Fe/argile	Crystal violet	99 % (120)	[195]
Biomass/TiO ₂	Diclofénac	99,75% (60 min)	[143]
MoS ₂ /TiO ₂	Méthyl orange	98 % (60 min)	[196]
CdS-ZnWO ₄	Vert naphтол B	93 % (60 min)	[197]
C-PAW	Vert naphтол B	99,70 % (60 min)	Présente étude
C-PAW	Merbromine	97,01 % (60 min)	Présente étude

III.2.2.3. Etude de la cinétique de dégradation du vert naphтол B et de la merbromine par couplage plasma/catalyse hétérogène

a) Cinétique d'ordre 1 et 2

Résultats et discussion

L'étude de la cinétique de dégradation par couplage plasma/catalyse hétérogène de la merbromine et du vert naphтол B s'est faite aux conditions opératoires optimales afin de déterminer l'ordre de réaction suivant les modèles cinétiques premier et second ordre. La Figure 47 donne la représentation des courbes $\ln(C_0/C) = f(t)$ en (a) pour le model premier ordre et $1/C = f(t)$ en (b) pour le model second ordre. De façon générale, $\ln(C_0/C) = Kt$ où k est la constante de vitesse de réaction de premier ordre.

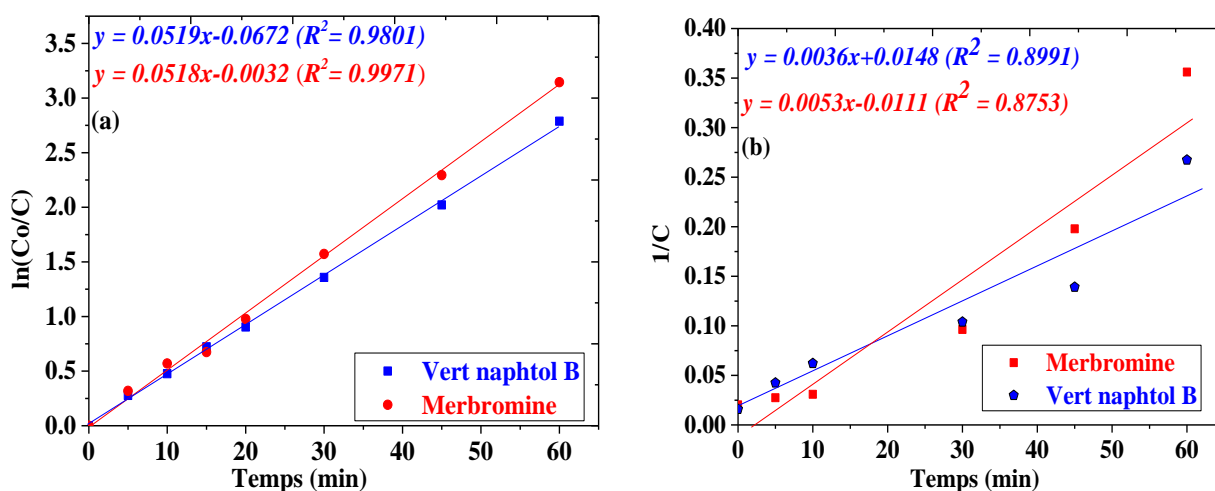


Figure 47 : Cinétique d'ordre 1 (a) et d'ordre 2 (b)

Les valeurs des différents coefficients de corrélations obtenus pour le modèle premier ordre sont plus proches de l'unité que ceux obtenus pour le modèle second ordre. En effet, pour le modèle cinétique du premier ordre nous avons R^2 égale à 0,9971 et 0,9801 pour la merbromine et le vert naphтол B respectivement obtenu lors du couplage avec le composite C-PAW. Pour le model second ordre les coefficients de régressions valent 0,8753 et 0,8991 pour la merbromine et le vert naphтол B. Au regard de ce qui précède (coefficients de régression R^2) la dégradation plasma assistée des solutions de merbromine et de vert naphтол B traitées par couplage plasma/fenton hétérogène avec les composites hybrides magnétiques à base des fibres de jacinthe d'eau suivent le modèle cinétique du premier ordre. Dans ce cas, la dégradation de ses organométalliques est contrôlée par la diffusion des molécules polluantes vers les sites de biosorption puis oxydation la vitesse de dégradation étant proportionnelle à la concentration de chaque polluant [198]. Le vert naphтол B et la merbromine suivent une décroissance exponentielle ce qui correspond à la cinétique d'ordre 1. Le Tableau XV donne les valeurs des constantes de vitesse de premier ordre pour le couplage plasma/catalyse hétérogène. Les constantes de la réaction de dégradation de premier ordre obtenue valent 0,0518 et 0,0519 min^{-1} pour la Merbromine et le Vert Naphтол B respectivement.

Tableau XV : Constantes de vitesse de premier ordre pendant le couplage plasma/catalyse

Catalyseur	Polluants	Vert naphthol B	Merbromine
C-PAW	Kapp (min ⁻¹)	0,0519	0,0518
	R ²	0,9801	0,9971

b) Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

La dégradation des polluants par le procédé fenton hétérogène étant précédé d'une adsorption à la surface des matériaux [199], l'étude de la cinétique de Langmuir-Hinshelwood a été faite en faisant varier les concentrations d'organométalliques de 100 à 500 mg/L pour le Vert Naphtol B et de 10 à 100 mg/L pour la Merbromine pour une dose de 1 g/L de composite hybride magnétique. Les figures 48-a et 48-c illustrent la cinétique de décroissance des concentrations initiales d'organométalliques et les figures 48-b et 48-d représentent le tracé de la cinétique de Langmuir-Hinshelwood pour ces deux organométalliques. Le Tableau XVI donne les valeurs des constantes de réaction apparente pour toutes les concentrations étudiées.

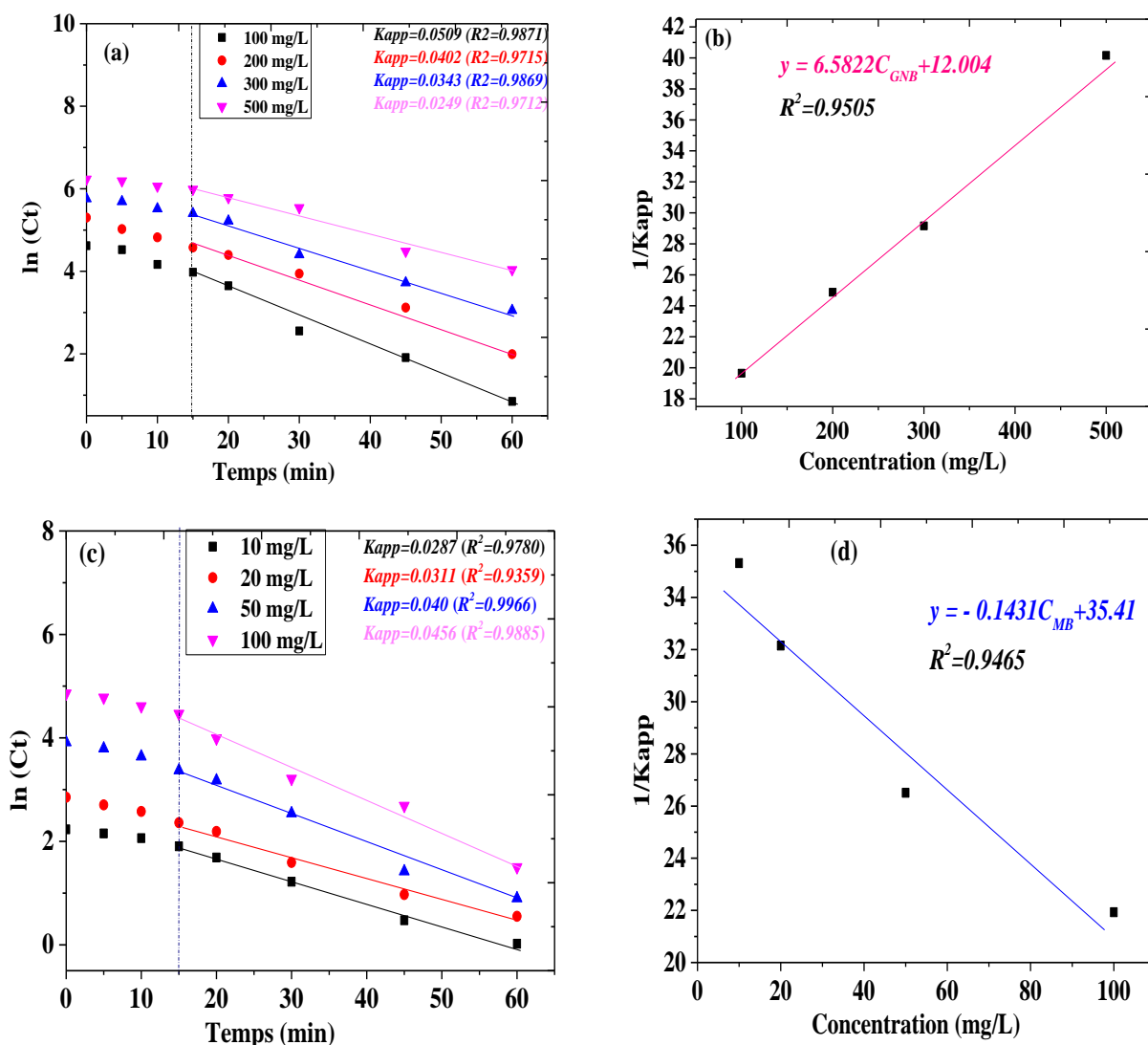


Figure 48 : Cinétique de décroissance de la concentration initiale des organométalliques (a, c) et modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (b, d)

Il est remarqué pour la merbromine une augmentation des constantes apparentes avec l'accroissement de la concentration en molécules polluantes alors que c'est l'effet inverse pour le vert naphthol B. Pour la merbromine les constantes apparentes en min^{-1} valent 0,0287 ; 0,0311 ; 0,0356 ; 0,0456 pour les concentrations de 10 ; 20 ; 50 et 100 mg/L respectivement. Pour l'expérience menée avec le vert naphthol B, les constantes apparentes sont : 0,0538 ; 0,0479 ; 0,0373 ; 0,028 pour les concentrations de 100, 200, 300 et 500 mg/L respectivement. Il est observé que pendant les 15 premières minutes, les concentrations d'organométalliques diminuent faiblement et un pseudo-équilibre est perceptible ce qui correspond au processus d'adsorption-désorption des molécules polluantes à la surface du composite hybride [199].

Le tracé de la cinétique L-H permet de déterminer K_r et K_s pour les deux organométalliques en utilisant l'équation 75 où K_s représente la constante d'équilibre d'adsorption et K_r la constante

Résultats et discussion

de vitesse de réaction. Pour le Vert Naphtol B, les constantes K_r et K_s valent 0,152 mg/L/min et 0,548 L/mg respectivement, pendant qu'elles valent -6,988 mg/L/min et $-4,04 \cdot 10^{-3}$ L/mg pour la Merbromine. D'après ces résultats, l'adsorption des molécules polluantes d'organométalliques à la surface du composite hybrides est l'étape qui limite le processus de dégradation de ces organométalliques. Des résultats similaires ont été obtenus par Smaali et al., [200] lors de l'oxydation photocatalytique du persulfate pour l'élimination du diclofénac sodique en milieu aqueux.

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{1}{K_r} * [OM] + \frac{1}{K_r * K_s} \quad (\text{Eq75} *)$$

Tableau XVI : Constantes cinétiques apparentes du model de Langmuir-Hinshelwood

Catalyseur	Polluants	Vert naphtol B				Merbromine			
		100	200	300	500	10	20	50	100
C-PAW	Concentration (mg/L)								
	K_{app} (min^{-1})	0,0538	0,0479	0,0373	0,028	0,0287	0,0311	0,0356	0,0456
	R^2	0,9823	0,9801	0,9805	0,9826	0,9780	0,9311	0,9966	0,9885

III.2.2.4. Mécanisme de dégradation catalytique

L'expérience de piégeage des espèces radicalaires a été faite dans l'optique d'observer l'apport de chaque espèce radicalaire sur le mécanisme de dégradation de la Merbromine et du Vert Naphtol B à l'aide des composites hybrides organo-minéraux magnétiques. Les tests ont été réalisés aux conditions expérimentales optimales avec de l'EDTA disodique ($5\mu\text{M}$) pour piéger les trous (h^+) et avec du t-Butanol (5 mM) pour piéger les radicaux hydroxyyles (HO°). Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus en l'absence de piégeage d'espèces chimiques réactives et sont donnés par la Figure 49.

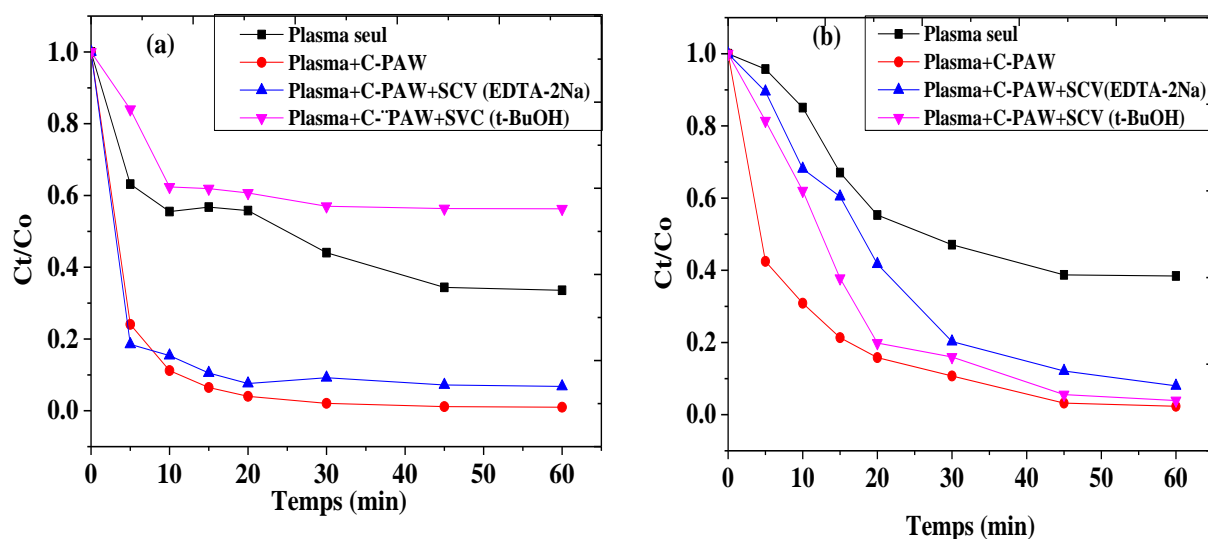


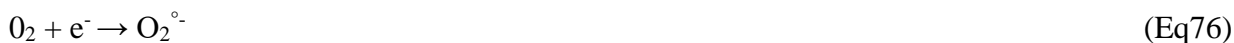
Figure 49 : Expérience de piégeage et mécanisme de dégradation par le procédé fenton en milieu plasma du vert naphthol B (a) et merbromine (b)

D'après la Figure 49, il est observé que les agents sacrificiels d'espèces générées par le plasma et la réaction de fenton ont un effet sur la dégradation de la Merbromine et du vert naphthol B. En effet, le t-BuOH inhibe la dégradation du Vert Naphthol B comme le montre la figure 49-a alors que l'EDTA-2Na n'a presque aucun effet, ce qui prouve que les radicaux hydroxyles sont les espèces qui contribuent majoritairement à la dégradation du Vert Naphthol B par le procédé fenton hétérogène à l'aide des composites hybrides organo-minéraux magnétiques. Par contre pour la Merbromine, l'ajout du t-BuOH et de l'EDTA-2Na diminue presque de moitié la dégradation pour les 15 premières minutes faisant montre de ce qu'il pourrait avoir d'autres espèces dans le milieu réactionnelles qui interviennent.

Il est connu que le plasma est un mélange de plusieurs espèces tels que les photons, les électrons, les particules chargées, les radicaux libres (HO° , NO° , O_2° , HOO°) et certaines molécules (H_2O_2 , ONOOH). Les radicaux superoxydes peuvent être produit suivant l'équation 76 et en milieu acide peuvent être protonés pour donner les radicaux hydroxylperoxyls suivant l'équation 77, ces derniers peuvent alors être responsables de la dégradation de la merbromine lorsque les radicaux hydroxyles sont piégés par le t-BuOH. D'autre part, certains composés comme ONOOH peuvent être photolysés en milieu plasma à condition que le rayonnement ait une longueur d'onde inférieure ou égale à 280 nm et produire les radicaux NO_2° (Eq78) qui peuvent contribuer à la réaction de dégradation. Etant donné que l'efficacité de dégradation de la Merbromine est influencée par les trous il est possible d'avoir un mécanisme impliquant l'oxydation alors que ses trous n'ont aucun effet sur l'efficacité de dégradation pour le cas du Vert Naphthol B confirmant plutôt un mécanisme

Résultats et discussion

de réduction [201]. Dans le complexe de Vert Naphtol B, le Fer est à l'état d'oxydation (+III) lorsqu'il capte un électron il se réduit en Fe(II) et le complexe est dissocié, il se produit un déplacement (diminution) de la longueur d'onde maximale d'absorption après ajout du t-BuOH et de l'EDTA ce qui fait penser à une éventuelle protonation du ligand (nitronaphtylsulfonate) pouvant induire un clivage oxydatif avec ouverture du cycle aromatique.



III.2.2.5. Cycle de réutilisation du composite hybride magnétique C-PAW

L'étude du cycle de réutilisation du composite C-PAW a été réalisée par couplage plasma/fenton hétérogène pour 1 g/L de composite C-PAW aux conditions optimales de dégradation de la Merbromine. Après chaque test, le composite est filtré, séché à température ambiante et utilisé pour le test suivant. La Figure 50 illustre le diagramme en bande montrant le taux de dégradation en fonction de chaque cycle de réutilisation (a) et le spectre IR des composites avant et après utilisation. Quatre cycles de réutilisation ont été réalisés.

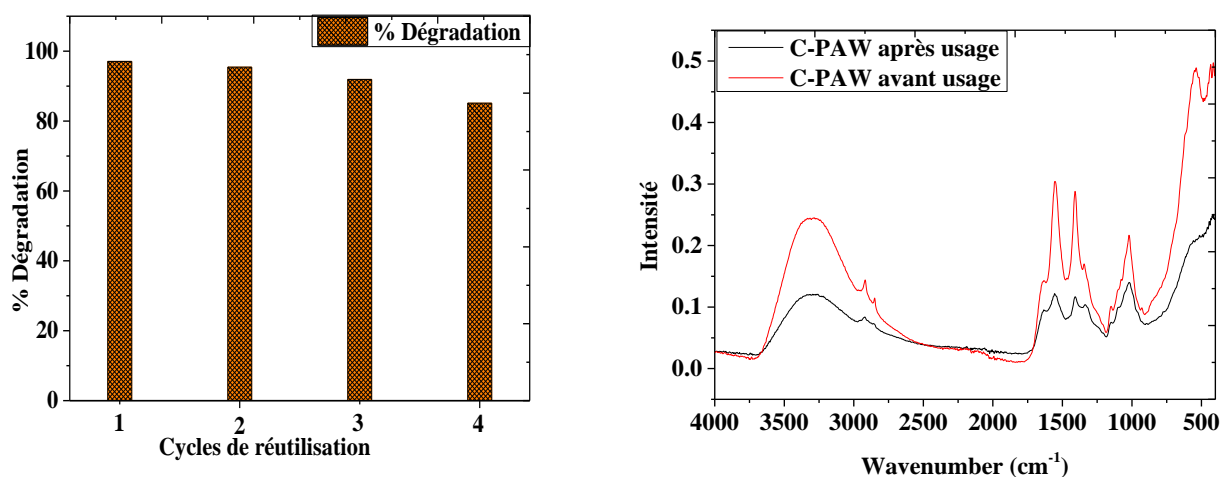


Figure 50 : Cycle de réutilisation des composites C-PAW en milieu plasma avec la merbromine et spectre IR avant et après utilisation

Les résultats obtenus lors du test de réutilisation du composite montrent que celui-ci reste efficace même après quatre cycles de réutilisation. En effet, l'efficacité de dégradation diminue très peu comme le montre la Figure 50. Au quatrième cycle de réutilisation, nous avons un taux de dégradation de 85,10 % comparé à 97,01 % au premier cycle, 95,46 % au deuxième cycle et 91,92 % au troisième cycle. Cette diminution de l'efficacité de dégradation peut avoir plusieurs origines : (a) le détachement des nanoparticules de magnétite précipitée sur la biomasse (fibres de jacinthe

d'eau) réduisant ainsi la quantité de fer utile pour la réaction de fenton hétérogène ; (b) la perte de la masse de composite lors de la filtration diminuant ainsi la masse optimale de composite utile pour la dégradation ; (c) la dégradation du composite due aux multiples interactions dans le plasma type Glidarc. Il est donc utile pour une utilisation successive de réaliser une désorption et un lavage à l'eau distillé du composite afin d'éliminer les éventuels sous-produits de dégradation qui se fixeraient sur le composite C-PAW. Les spectres IR du composite C-PAW avant et après utilisation contiennent les mêmes groupements fonctionnels caractéristiques montrant qu'il n'y a pas formation de liaison entre le composite et les sous-produits de dégradation ; les polluants étant complètement minéralisés.

III.3. ETUDE DE LA DEPOLLUTION D'UN EFFLUENT MINIER

III.3.1. Effluent synthétique

Pour étudier l'efficacité du composite amphiphile dans des conditions réelles, un effluent simulé contenant trois complexes organométalliques couramment trouvés dans les eaux usées industrielles a été préparé dans 500 mL de solution et mis sous agitation avec une masse optimale de biosorbant amphiphile. Cet échantillon contient : 0,5 mg/L de Cyanocobalamine, 50 mg/L de Merbromine et 5 mg/L de Potassium hexacyanoferrate(II). La Figure 51 représente les spectres UV-Vis des effluents synthétiques non traités (0 min) et traités à différent temps de prélèvement. À partir du spectre de l'effluent non traité, les pics à 511 nm et 420 nm correspondent respectivement à la longueur d'onde maximale d'absorption du complexe de Merbromine et de Potassium hexacyanoferrate(II), le pic à 302 nm est associé au complexe de Cyanocobalamine. Le rendement d'élimination de chaque composé a été contrôlé en utilisant l'intensité à la longueur d'onde maximale. Par conséquent, pour un temps de contact de 120 minutes les taux d'élimination de 100 % ; 36,7 % et 23,5 % ont été enregistrés respectivement pour la Merbromine, le potassium hexacyanoferrate(II) et Cyanocobalamine. La capacité d'absorption sélective plus élevée de la Merbromine par rapport aux autres espèces cibles pourrait être attribuée à la similarité des fonctions chimiques à la surface du composite amphiphile et des espèces de merbromine, d'où l'appariement structurel entre la merbromine et celui-ci. Ces résultats suggèrent que le composite amphiphile préparé est un biosorbant prometteur pour l'élimination de la merbromine et d'autres complexes organométalliques des eaux usées industrielles.

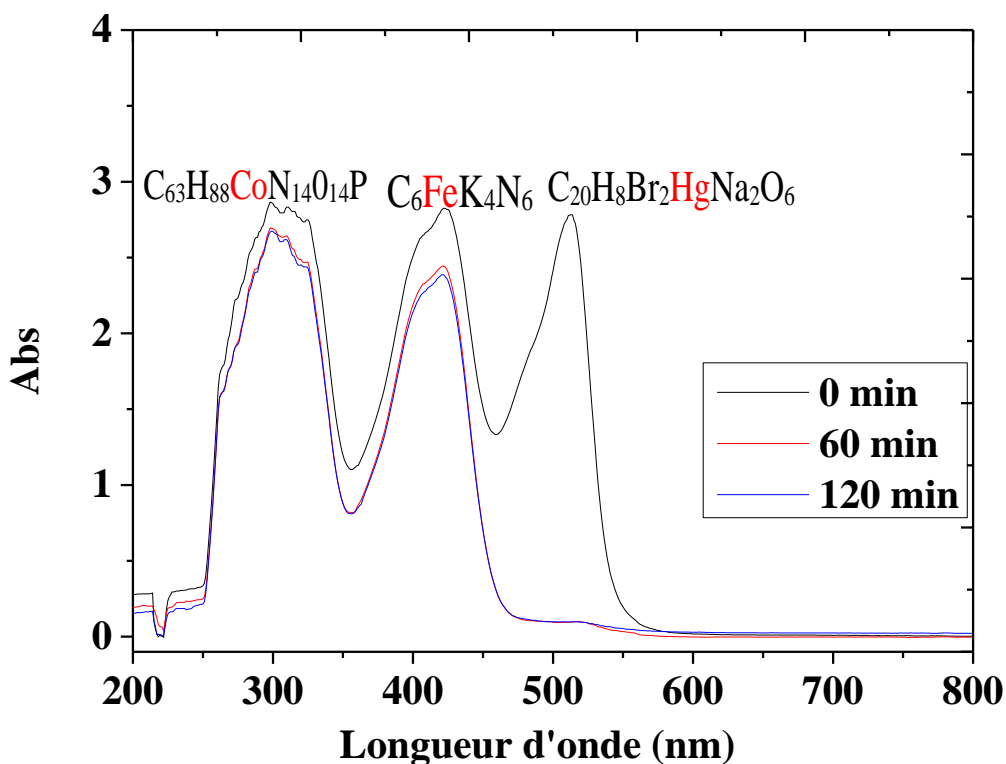


Figure 51 : Spectres UV-visible de l'effluent synthétique traité avec le composite amphiphile

III.3.2. Effluent minier du site de KOLOMINE

Une étude de dépollution d'un effluent minier réel du site de KOLOMINE a été réalisée avec le composite hybride amphiphile et les résultats du dosage de certains ions jugés nocifs au Laboratoire d'Analyse Géochimique des Eaux de Nkolbison à Yaoundé avant et après traitement sont donnés par le Tableau XVII. Les tests ont été réalisés avec une solution de 500 mL d'effluent pour une masse optimale de composite sous agitation à température ambiante pendant 60 minutes. Certains paramètres physico-chimiques de l'échantillon tels que le pH ; les concentrations en calcium, magnésium, sulfates et chlorures ont été mesurés.

Tableau XVII : Composition de l'échantillon minier avant et après traitement

	Plomb	Cyanure	Mercure	Fer	Arsenic	Unité
Avant traitement	1,562	0,002	0,010	5,782	3,781	mg/L
Après traitement	0,030	0,000	0,000	0,243	0,139	mg/L
Taux d'élimination (%)	98,079	99,999	99,999	95,797	96,323	

Tableau XVIII : Paramètres physico-chimique de l'effluent minier

	Echantillon 1 (En amont)	Echantillon 2 (En aval)
Mg²⁺ (mg/L)	7,2	9,6
Ca²⁺ (mg/L)	28,0	32,0
HCO₃⁻ (mg/L)	30,0	19,5
SO₄²⁻	12,1	3,7
Cl⁻ (mg/L)	13,2	29,6
pH	6,5	8,3
Conductivité (μS/cm)	10,0	70,0

Il est remarqué que les concentrations en mg de tous ces ions après traitement sont inférieures à celles avant traitement avec le composite amphiphile, faisant montre de ce que le composite élaboré est efficace. La plupart des paramètres physico-chimiques en aval du site de prélèvement ont des valeurs supérieures à celles en amont, ce qui montre que les activités minières dans cette localité impactent sur la qualité de l'eau. Les taux d'élimination de ces différents ions sont remarquablement élevés faisant montre de ce que le composite élaboré constitue une solution au problème de pollution due à l'activité minière dans la région de l'Est-Cameroun.

Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés, les résultats de la caractérisation des matériaux composites élaborés ainsi que les résultats de la biosorption, de la dégradation plasma assistée de la Merbromine et du Vert Naphtol B par le procédé fenton hétérogène et les résultats de l'étude de la dépollution d'un effluent minier. La spectroscopie infrarouge a révélé la présence des fonctions chimiques généralement retrouvées dans les biomasses et les ferrites. Les fibres naturelles de jacinthe d'eau présentent une structure sans aspérité (structure lisse) et moins accidentée alors qu'au niveau de la surface des fibres modifiées par plasma on peut observer une non-agrégation des fibres. Le traitement par plasma provoque une modification probable de la surface du matériau par hydrolyse de la cellulose. L'analyse de la composition élémentaire des matériaux révèle majoritairement la présence du carbone (C), de l'oxygène (O), du calcium (Ca) et du fer (Fe) à des proportions variées. Les valeurs d'aimantation à saturation des composites C-PAW valent 15 emu.g^{-1} faisant montre de ce que le composite obtenu a des propriétés magnétiques. L'élimination en milieu aqueux de la Merbromine et du Vert Naphtol B suit un modèle cinétique de pseudo-second

Résultats et discussion

ordre et est décrit par le modèle thermodynamique de Lieu. Les capacités maximales d'absorption de 47,2 et 36,9 mg/g ont été obtenues respectivement pour la Merbromine et le Vert Naphtol B pour des taux d'élimination de 97,8 et 75,1 %. Les polluants cibles lors de la dégradation par le procédé fenton en milieu plasma suivent une décroissance exponentielle ce qui correspond à la cinétique d'ordre 1 et les taux d'abattement de 99,7 et 97,1 % ont été obtenus pour le Vert Naphtol B et la Merbromine respectivement.

**CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES**

Pour proposer une piste de solution aux problèmes épineux d'eutrophisation des cours d'eau par les plantes aquatiques envahissantes et contribuer au développement de nouveaux matériaux, la présente étude était consacrée de manière générale à l'élaboration des hybrides organo-minéraux magnétiques et des hybrides amphiphiles bifaces autofflotants grâce au plasma d'air humide et application à la dégradation par le procédé fenton en milieu plasma et à la biosorption de deux composés organométalliques (Merbromine et Vert Naphtol B). Des observations faites, il ressort que la modification de la biomasse par plasma induit la formation des groupements OH et COOH issu du greffage des radicaux HO[°] générés par le plasma contribuant à l'accroissement des propriétés adsorbantes du matériau et l'eau activée par plasma joue le rôle d'inhibiteur d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) lors de la formation du composite hybride magnétique. Les matériaux élaborés dans ce travail ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, diffractométrie de Rayons X, microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de diffraction des Rayons X à dispersion d'énergie et mesure des points de charges nulle et mesure d'aimantation.

Les résultats de l'influence du pH sur l'efficacité d'élimination en milieu aqueux de la merbromine et du vert naphtol B à l'aide des fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma et dispersé sur la cire d'abeille montrent que ces deux composés donnent des meilleurs taux d'élimination en milieu acide. Ces taux d'élimination diminuent avec l'accroissement du pH à cause de la variation de la charge surfacique des biosorbants avec l'accroissement du pH. L'étude de la cinétique d'adsorption des organométalliques (MB et GNB) a permis de statuer sur l'influence du temps de contact sur la rétention de ces derniers par les fibres naturelles, les fibres modifiées par plasma et le composite amphiphile. Le model pseudo-second ordre est celui qui est le mieux dessiné pour cette expérience au regard des valeurs des SD (mg/g) qui sont plus faible comparé au modèle d'Elovich et au modèle pseudo-premier ordre. L'étude thermodynamique a permis d'observer que le model de Liu est celui indiqué pour mieux décrire les données obtenues expérimentalement lors de la biosorption. Ainsi, l'adsorption de ces deux polluants avec le composite amphiphile est exothermique avec une capacité maximale d'adsorption variant de 47,1 à 39,1 mg/g et de 36,9 à 30,0 mg/g pour la Merbromine et le Vert Naphtol B respectivement entre 298 et 323 K selon le modèle de Liu.

Lors de la dégradation plasma assistée de la Merbromine et du Vert Naphtol B par le procédé fenton hétérogène, il a été remarqué une amélioration de l'efficacité de dégradation avec le

Conclusion générale et perspectives

couplage Plasma/Fenton hétérogène les différents taux d'élimination passant de 61,2 % à 97,1 % pour le cas de la Merbromine et de 40,1 % à 99,7 % pour le cas du complexe de Vert Naphtol B. Les coefficients de corrélations obtenus pour le modèle premier ordre sont plus proches de l'unité que ceux obtenus pour le modèle second ordre. En effet, pour le modèle cinétique du premier ordre nous avons R^2 égale à 0,9971 et 0,9801 pour la Merbromine et le Vert Naphtol B respectivement. Ceci permet de conclure que la dégradation plasma assistée des solutions de Merbromine et de Vert Naphtol B traitées par couplage Plasma/Fenton hétérogène avec les composites hybrides (C-PAW) suit le modèle cinétique du premier ordre. L'étude du modèle cinétique de L-H a permis de remarquer une augmentation des constantes apparentes avec l'accroissement de la concentration en molécules polluantes pour la Merbromine alors que c'est l'effet inverse pour le Vert Naphtol B. Pour le Vert Naphtol B, les constantes K_r et K_s valent 0,152 mg/L/min et 0,548 L/mg respectivement, pendant qu'elles valent -6,988 mg/L/min et $-4,04 \cdot 10^{-3}$ L/mg pour la Merbromine. D'après ces résultats, l'adsorption des molécules polluantes d'organométalliques à la surface du composite hybride est l'étape qui limite le processus de dégradation de ceux-ci. Les agents sacrificiels d'espèces générées par le plasma et la réaction de Fenton ont un effet sur la dégradation de la Merbromine et du Vert Naphtol B d'après l'étude du mécanisme de dégradation. En effet, le t-BuOH inhibe la dégradation du Vert Naphtol B alors que l'EDTA-2Na n'a presque aucun effet, ce qui prouve que les radicaux hydroxyles sont les espèces qui contribuent majoritairement à la dégradation du Vert Naphtol B par le procédé Fenton hétérogène à l'aide des composites hybrides organo-minéraux magnétiques. Par contre pour la Merbromine, l'ajout du t-BuOH et de l'EDTA-2Na diminue presque de moitié la dégradation pour les 15 premières minutes faisant montre de ce qu'il pourrait avoir d'autres espèces dans le milieu réactionnel qui interviennent.

Une application aux effluents miniers synthétiques et réel a été réalisée et il est remarqué que les concentrations en mg/L de tous les ions dosés après traitement sont inférieures à celles avant traitement avec le composite amphiphile, faisant montre de ce que le composite amphiphile est efficace même après quatre cycles de réutilisations.

En perspective, il serait intéressant d'envisager une étude similaire avec d'autres classes de polluants (colorants, polluants pharmaceutiques et insecticides) et effluents (issus des industries brassicoles, laitières et textiles) pour une application diversifiée des hybrides élaborés.

REFERENCES

Références

- [1] Lindberg S.E., Wallschlager D., Prestbo E.M., Bloom N.S., Price J., Reinhart D., (2001) Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA. *Atmospheric Environment*, **35**, 4011-4015. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00176-5).
- [2] Mohan D., Gupta V.K., Srivastava S.K., Chander S., (2000) Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste, *Physicochemical and Engineering Aspects*, **177**, 169-181. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00669-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00669-5).
- [3] Vinodhini R., Narayanan M., (2008) Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (Common carp), *International Journal of Environmental Science and Technology*, **5**, 179–182 <https://doi.org/10.1007/BF0332601>.
- [4] Noriyuki H., (2006) The history and the present of Minimata disease, *Japan Medical Association Journal*, **49**, 112-118.
- [5] Elangovan R., Philip L., Chandraraj, K., (2010) Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 100 – 112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.067>.
- [6] Ghodbane I., Nouri L., Hamdaoui O., Chiha M., (2010) Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.079>.
- [7] Zhan H., Bian Y., Yuan Q., Ren B., Hursthouse A., Zhu, G., (2018) Preparation and potential applications of super paramagnetic Nano-Fe₃O₄, *Processes*, **6** :33. <https://doi.org/10.3390/pr6040033>.
- [8] Ullah A., Zahoor M., Alam S., (2019) Removal of ciprofloxacin from water through magnetic nanocomposite/membrane hybrid processes, *Desalination and Water Treatment*, **137**, 260–272. DOI : [10.5004/dwt.2019.23187](https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23187).
- [9] Muhammad Z., Azmat U., Sultan A., Mian M., Roy H. S., Ivar Z., Amir S., (2022) Novel Magnetite Nanocomposites (Fe₃O₄/C) for Efficient Immobilization of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions through Adsorption Pretreatment and Membrane Processes, *Water*, **14**, 724. <https://doi.org/10.3390/w14050724>.
- [10] Acayanka E., Tiya Djowe A., Laminsi S., Tchoumkwe C. C., Nzali S., Mbouopda P.A., Ndifon P. T., Gaigneaux E. M., (2013) Plasma-Assisted Synthesis of TiO₂ Nanorods by Gliding Arc

Références

Discharge Processing at Atmospheric Pressure for Photocatalytic Applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **33**. DOI [10.1007/s11090-013-9455-7](https://doi.org/10.1007/s11090-013-9455-7).

[11] Jôse R. A. L., Douglas L. F., Thalles H. S. M., Rhayza V. M. O., Amanda A. S., Grazielle C. C., Luciane P. C. R., (2020) Potential of a magnetic hybrid material produced using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for removal of inorganic and organic pollutants from aqueous media, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 104100. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104100>.

[12] Buzea C., Pacheco I. I., Robbie K., (2007) Nanomaterials and nanoparticles : sources and toxicity, *Biointerphases 2*, MR17–MR7. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>.

[13] Pitois S., Jackson M. H., Wood B. J., (2001) Sources of the eutrophication problems associated with toxic algae : an overview, *Journal of environmental Health*, **64**, 25-34.

[14] Hou H., Qian, S. Takeuchi I., (2022) Materials, physics and systems for multicaloric cooling. *Nature Review Material*, **7**, 633–652. <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00428-x>

[15] Ana R., Ribeiro C., Manuel F.R., Adrián M., Silva T., (2015) An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environment International*, **75**, 33-51, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>.

[16] Lundy L., Ellis J.B., Revitt D.M., (2012) Risk prioritisation of stormwater pollutant sources, *Water Research*, **46**, 6589-6600. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.039>.

[17] Hazrat A., Ezzat K., Ikram I., (2019) Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation, *Journal of Chemistry*, **14**, <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>.

[18] Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J., (2012) Heavy Metal Toxicity and the Environment, *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, **101**, 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6.

[19] Femina C., Senthil K., Saravanan A., Joshiba J., Naushad, M., (2017) Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 2782-2799, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>.

[20] Malm O., Pfeiffer W. C., Souza C. M., Reuther R., (1990) Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River basin, Brazil. *ambio*, **19**, 11-15. Record Number : 19902070147.

Références

- [21] María C., Villarín S. M., (2020) Paradigm shifts and current challenges in wastewater management, *Journal of Hazardous Materials*, **390**, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122139>.
- [22] Arezoo A., Mashallah R., Meisam A., (2017) Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review, *Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, **4**, 37-59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>.
- [23] Cabral P., Marinho-Reis A.P., Almeida A., (2018) Human predisposition to cognitive impairment and its relation with environmental exposure to potentially toxic elements, *Environmental Geochemistry and Health*, **40**, 1767–1784. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9928-3>.
- [24] Marina M.S., Cabral P., Maria M.V.G., Eduardo A., Ferreira da Silva P. A., Dinis F., (2017) Transfer processes of potentially toxic elements (PTE) from rocks to soils and the origin of PTE in soils: A case study on the island of Santiago (Cape Verde), *Journal of Geochemical Exploration*, **183**, 140-151, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.06.004>.
- [25] Pinto M.M.S., Ferreira da Silva E.A. (2019) Heavy Metals of Santiago Island (Cape Verde) Alluvial Deposits: Baseline Value Maps and Human Health Risk Assessment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* , **16**, 2. <https://doi.org/10.3390/ijerph16010002>.
- [26] Xi Z., Ziwu C., Yaying L., Kengbo D., Wenshen L., Ye L., Yongqiang Y., Miaoyue Z., Yingheng F., Yujie W., Yuanqing C., Rongliang Q., (2020) Factors influencing heavy metal availability and risk assessment of soils at typical metal mines in Eastern China, *Journal of Hazardous Materials*, **400**, 123289, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123289>.
- [27] Vendrell-Puigmit L., Meritxell A., Lorenzo P., Carmen E. A., Marta R., Darren L. O., Paul M., Mabrouk Z., Laia L., (2020) Assessing the effects of metal mining effluents on freshwater ecosystems using biofilm as an ecological indicator: Comparison between nanofiltration and nanofiltration with electrocoagulation treatment technologies, *Ecological Indicators*, **113**, 106213. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106213>.
- [28] Jain R. K., Cui Z. C., Domen J. K. (2016) Chapter 4-Environmental Impacts of Mining, *Environmental impact of mining and mineral processin*.
- [29] Voundi E., (2021) Mining extractivism in East Cameroon and socio-environmental controversies : what prospects for peaceful development of local communities ?, *Belgeo*, **2** , DOI : <https://doi.org/10.4000/belgeo.48699>.

Références

-
- [30] Salas C. G. (2017) Mining and the living materiality of mountains in Andean societies, *Journal of Material Culture*, **22**, 133-150. <https://doi.org/10.1177/1359183516679439>.
- [31] Bebbington A., Hinojosa L., Bebbington D. H., Burneo M. L., Warnars X., (2008) Contention and ambiguity : Mining and the possibilities of development, *Development and Change*, **39**, 887-914. <https://doi.org/10.1111/j.1467-7660.2008.00517.x>
- [32] Emmanuel A. Y., Jerry C. S., Dzigbodi D. A. (2018) Review of environmental and health impacts of mining in Ghana, *Journal of Health and Pollution*, **8**, 43-52. <https://doi.org/10.5696/2156-9614-8.17.43>.
- [33] Ross M. H., Murray J., (2004) Occupational respiratory disease in mining, *Occupational Medicine*, **54**, 304–310. <https://doi.org/10.1093/occmed/kqh073>.
- [34] Tayebi-Khorami M., Edraki M., Corder, G., Golev A., (2019) Re-Thinking Mining Waste through an Integrative Approach Led by Circular Economy Aspirations, *Minerals*, **9**, 286. <https://doi.org/10.3390/min9050286>.
- [35] Adiansyah J. S., Rosano M., Vink S., Keir G., (2015) A framework for a sustainable approach to mine tailings management : disposal strategies. *Journal of Cleaner Production*, **108**, 1050-1062. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.139>.
- [36] Lèbre É., Corder G., (2015) Integrating industrial ecology thinking into the management of mining waste, *Resources*, **4**, 765-786. <https://doi.org/10.3390/resources4040765>.
- [37] Aryee B. N., Ntibery B. K., Atorku E., (2003) Trends in the small-scale mining of precious minerals in Ghana : a perspective on its environmental impact, *Journal of Cleaner Production*, **11**, 131-140. Doi :[10.1016/s0959-6526\(02\)00043-4](https://doi.org/10.1016/s0959-6526(02)00043-4).
- [38] Felaniaina R., Ngoupayou R., Mfonka Z., Harilala E. R., Nyangono A. A., Ako A., (2018) Water quality assessment in the Bétaré-Oya gold mining area (East-Cameroon) : Multivariate Statistical Analysis approach, *Science of The Total Environment*, **610**, 831-844, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.080>.
- [39] Cornils B., Herrmann W. A., (2003) Concepts in homogeneous catalysis : the industrial view, *Journal of Catalysis*, **216**, 23-31. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00128-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00128-8).
- [40] Wentrup C., (2019) Zeise Liebigs, Hückel Dewar, and the Olefin π -Complex bonds, *Angewandte International Edition*, doi :[10.1002/anie.201913840](https://doi.org/10.1002/anie.201913840).

Références

- [41] Haas K. L., Franz K. J., (2009) Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology, *Chemical Reviews*, **109**, 4921-4960. <https://doi.org/10.1021/cr900134a>.
- [42] Boudier A., Bromm L. O., Lotz M., Knochel P., (2000) New applications of polyfunctional organometallic compounds in organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **39**, 4414-4435. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001215\)39:24<4414::AID-ANIE4414>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001215)39:24<4414::AID-ANIE4414>3.0.CO;2-C)
- [43] Vessieres A., Top S., Pigeon P., Hillard E., Boubeker L., Spera D., Jaouen G., (2005) Modification of the estrogenic properties of diphenols by the incorporation of ferrocene. Generation of antiproliferative effects in vitro, *Journal of Medicinal Chemistry*, **48**, 3937-3940. <https://doi.org/10.1021/jm050251o>.
- [44] Yan Y. K., Melchart M., Habtemariam A., Sadler P. J. (2005) Organometallic chemistry, biology and medicine : ruthenium arene anticancer complexes. *Chemical Communications*, **38**, 4764-4776. <https://doi.org/10.1039/B508531B>.
- [45] Dougan S. J., Habtemariam A., McHale S. E., Parsons S., Sadler P. J., (2008) Catalytic organometallic anticancer complexes, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**, 11628-11633. <https://doi.org/10.1073/pnas.080007610>.
- [46] Wang D., Lippard S. J., (2005) Cellular processing of platinum anticancer drugs, *Nature Reviews Drug discovery*, **4**, 307-320, <https://doi.org/10.1038/nrd1691>.
- [47] Bratsos I., Gianferrara T., Alessio E., Hartinger C. G., Jakupec M. A., Keppler B. K., (2011) Ruthenium and Other Non-Platinum Anticancer Compounds, *Bioinorganic Medicinal Chemistry*, 151-174, DOI :10.1002/9783527633104.
- [48] Yih C. O., Gilles G., (2020) Organometallic compounds in drug discovery: Past, present and future, *Drug Discovery Today: Technologies*, **37**, 117-124, <https://doi.org/10.1016/j.ddtec.2019.06.001>.
- [49] Malay P., Gilles G., Nils M. N., (2021) Small organometallic compounds as antibacterial agents, *Dalton Transactions*, **50**, 13768-13777, <https://doi.org/10.1039/C2DT12460B>
- [50] Jaouen G., Metzler-Nolte N., (2010) *Medicinal Organometallic Chemistry*, **32**. Springer.
- [51] Gasser G., Ott I., Metzler-Nolte N., (2011) Organometallic anticancer compounds, *Journal of Medicinal Chemistry*, **54**, 3-25, <https://doi.org/10.1021/jm100020w>.
- [52] Chu K. W., (2020) Development of bidentate N^N triazole platinum group metal complexes : catalysis and anticancer evaluation. University of Johannesburg (South Africa).

Références

- [53] Mary T. A., Burke A. N., Breyse P., John M., Mary A. F., (2014) Global methylmercury exposure from seafood consumption and risk of developmental neurotoxicity: A systematic review, *Bulletin of the World Health Organization*, 92, [10.2471/BLT.12.116152](https://doi.org/10.2471/BLT.12.116152).
- [54] Saha R., Mondal B., Mukherje P. S., (2022) Molecular cavity for catalysis and formation of metal nanoparticles for use in catalysis, *Chemical Reviews*, 122, 12244-12307. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00811>.
- [55] Hashiguchi B. G., Bischof S. M., Konnick M. M., Periana R. A., (2012) Designing catalysts for functionalization of unactivated C–H bonds based on the CH activation reaction. *Accounts of Chemical Research*, 45, 885-98. <https://doi.org/10.1021/ar200250r>.
- [56] Parshall G.W., (1987) Trends and opportunities for organometallic chemistry in industry, *Organometallics*, 6, 687-692. <https://doi.org/10.1021/om00147a001>.
- [57] Liu J., Pemberton B., Lewis J., Scales P. J., Martin G. J., (2020) Wastewater treatment using filamentous algae—a review, *Bioresource Technology*, 298, 122556. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122556>.
- [58] Soulet A. H., Bourahima K. S., Alhou B., Djima I. T., (2023) Contribution à l'Étude des Macrophytes de la Mare d'Albarkaïzé dans le Département de Gaya au Niger Occidental (Afrique de l'Ouest), *European Scientific Journal*, 19, 272. <https://doi.org/10.19044/esj.2023.v19n6p272>.
- [59] Le C., Zha Y., Li Y., (2010) Eutrophication of Lake Waters in China : Cost, Causes, and Control, *Environmental Management*, 45, 662–668. <https://doi.org/10.1007/s00267-010-9440-3>.
- [60] Chislock M. F., Doster E., Zitomer R. A. Wilson A. E., (2013) Eutrophication : Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems, *Nature Education Knowledge*, 4,10
- [61] Tewachew A., Biadgilgn D., Amae G.N., Abraha G., (2020) Detecting spatiotemporal expansion of water hyacinth in Lake Tania, Northern Ethiopia; *Journal of the Indian society of remotesensing*, 4, 37-41. <https://doi.org/10.1007/s12524-020-01107-6>.
- [62] Mayo A.W., Hanai E.E., (2017) Modeling phytoremediation of nitrogen-polluted water using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), *Physical Chemistry Earth*, 100, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2016.10.016>.
- [63] Aloo P., Ojwang W., Omondi R., Njiru J. M., Oyugi D. (2013) A review of the impacts of invasive aquatic weeds on the biodiversity of some tropical water bodies with special reference to Lake Victoria (Kenya), *Biodiversity Journal*, 4, 471-482.
- [64] Hershner C., Havens K. J., (2008) Managing invasive aquatic plants in a changing system : strategic consideration of ecosystem services. *Conservation Biology*, 22, 544-550. <https://doi.org/10.1111/j.1523-1739.2008.00957.x>.

Références

- [65] Pinero-Rodríguez M.J., Fernández-Zamudio R., Arribas R., (2021) The invasive aquatic fern *Azolla filiculoides* negatively impacts water quality, aquatic vegetation and amphibian larvae in Mediterranean environments, *Biological Invasions*, **23**, 755–769. <https://doi.org/10.1007/s10530-020-02402-6>.
- [66] Anushree M., (2007) Environmental challenge vis a vis opportunity: The case of water hyacinth, *Environment International*, **33**, 122-138, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.08.004>.
- [67] Abraham M., Kurup G. M., (1996) Bioconversion of tapioca (*Manihot esculenta*) waste and water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)-Influence of various physico-chemical factors, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **82**, 259-263. [https://doi.org/10.1016/0922-338X\(96\)88817-9](https://doi.org/10.1016/0922-338X(96)88817-9).
- [68] Rezanian S., Ponraj M., Talaiekhosani A., Mohamad S. E., Din M. F. M., Taib S. M., Sairan F. M., (2015) Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater, *Journal of Environmental Management*, **163**, 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.018>.
- [69] Chanakya H. N., Borgaonkar S., Meena G., Jagadish K. S., (1993) Solid-phase biogas production with garbage or water hyacinth. *Bioresource technology*, **46**, 227-231. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90125-U](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90125-U).
- [70] Begum S. L., Himaya S. M. M. S., Afreen S. M. M., (2022) Potential of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) as compost and its effect on soil and plant properties : A review. *Agricultural Reviews*, **43**, 20-28. DOI : 10.18805/ag.R-184.
- [71] Rezanian S., Ponraj M., Din M. F., Songip A. R., Sairan F., Chelliapan S., (2015) The diverse applications of water hyacinth with main focus on sustainable energy and production for new era: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41**, 943–954. [doi:10.1016/j.rser.2014.09.006](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.006).
- [72] Taj S., Munawar M. A., Khan S., (2007) Natural fiber-reinforced polymer composites, *Proceedings-Pakistan Academy of Sciences*, **44**, 129.
- [73] Al Rashid A., Khalid M. Y., Imran R., Ali U., Koc M., (2020) Utilization of banana fiber-reinforced hybrid composites in the sports industry, *Materials*, **13**, 3167. <https://doi.org/10.3390/ma13143167>.
- [74] Sedki A., Ouazar D., (2012) Hybrid particle swarm optimization and differential evolution for optimal design of water distribution systems, *Advanced Engineering Informatics*, **26**, 582-591. <https://doi.org/10.1016/j.aei.2012.03.007>.

Références

- [75] Satyanarayana K. G., Arizaga G. G., Wypych F., (2009) Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview, *Progress in Polymer Science*, **34**, 982-1021. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>.
- [76] Jawaid M. H. P. S., Khalil H. A., (2011) Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites : A review, *Carbohydrate Polymers*, **86**, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.04>
- [77] Saba N., Paridah M. T., Mohammad J., (2014) A Review on Potentiality of Nano Filler/Natural Fiber Filled Polymer Hybrid Composites, *Polymers*, **6**, 2247-2273. <https://doi.org/10.3390/polym6082247>.
- [78] Kalia S., Kaith B. S., Kaur I., (2009) Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—a review. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1253-1272. <https://doi.org/10.1002/pen.21328>.
- [79] Laurent G., (2008) Généralités sur les matériaux composites, *Engineering school*, France. ([cel-00470296v2](https://doi.org/10.1002/1522-00470296v2)).
- [80] Mathes V., (2018) The composites industry : plenty of opportunities in heterogeneous market, *Reinforced Plastics*, **62**, 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.repl.2017.05.002>.
- [81] Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F., (2007) Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>.
- [82] Culita D. C., Simonescu C. M., Dragne M., Stanica N., Munteanu C., Preda S., Oprea O., (2015) Effect of surfactant concentration on textural, morphological and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles and evaluation of their adsorptive capacity for Pb(II) ions, *Ceramics International*, **41**, 13553–13560. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.150>.
- [83] Roco M.C., (2005) The emergence and policy implications of converging new technologies integrated from the nanoscale, *Journal of Nanoparticles Research*, **7**, 129–143. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-3733-0>.
- [84] Ma X., Wang M., Li G., Chen H., Bai R., (2006) Preparation of polyaniline–TiO₂ composite film with in situ polymerization approach and its gas-sensitivity at room temperature, *Materials Chemistry and Physics*, **98**, 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.027>.
- [85] Novak B. M., (1993) Hybrid nanocomposite materials—between inorganic glasses and organic polymers, *Advanced Materials*, **5**, 422-433. <https://doi.org/10.1002/adma.19930050603>.

Références

- [86] Gómez-Romero P., Cuentas-Gallegos K., Lira-Cantú M., Casañ-Pastor N., (2005) Hybrid nanocomposite materials for energy storage and conversion applications, *Journal of Materials Science*, **40**, 1423-1428. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-0578-y>.
- [87] Mulligan R. F., Iliadis A. A., Lee U., Kofinas P., (2000) Synthesis of self-assembled metal-oxide nanostructures in a diblock copolymer matrix and integration onto semiconductor surfaces. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, **642**, J2-11. <https://doi.org/10.1557/PROC-642-J2.11.1>.
- [88] Ansari M. O., Khan M. M., Ansari S. A., Cho M. H., (2015) Polythiophene nanocomposites for photodegradation applications : Past, present and future. *Journal of Saudi Chemical Society*, **19**, 494-504. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.06.004>.
- [89] Sheng G., Gaoke Z., Yadan G., Jimmy C. Y., (2013) Graphene oxide-Fe₂O₃ hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants, *Carbon*, **60**, 437-444. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.058>.
- [90] Ferede E., Atalie D., (2022) Mechanical and water absorption characteristics of sisal fiber reinforced polypropylene composite, *Journal of Natural Fibers*, **19**, 14825-14838. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2069188>.
- [91] Huang X. W., Sappin A. A., Boutroy É., Beaudoin G., Makvandi S., (2019) Trace element composition of igneous and hydrothermal magnetite from porphyry deposits: Relationship to deposit subtypes and magmatic affinity, *Economic Geology*, **114**, 917-952. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4648>.
- [92] Rakshit R., Hattori A. N., Naitoh Y., Shima H., Akinaga H., Tanaka H., (2019) Three-Dimensional Nanoconfinement Supports Verwey Transition in Fe₃O₄ Nanowire at 10 nm Length Scale. *Nano Letters*, [doi:10.1021/acs.nanolett.9b01222](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01222).
- [93] Pereira M. C., Oliveira L. C. A., Murad E., (2012) Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions—a review, *Clay minerals*, **47**, 285-302. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>.
- [94] Pliego G., Zazo J. A., Garcia-Muñoz P., Munoz M., Casas J. A., Rodriguez J. J., (2015) Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment : an overview, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **45**, 2611-2692., <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1025646>
- [95] Wu W., He Q., Jiang C., (2008) Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies, *Nanoscale research letters*, **3**, 397-415. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>.

Références

- [96] Donadel K., Felisberto M. D., Fávere V. T., Rigoni M., Batistela N. J., Laranjeira M. C. (2008) Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer, *Materials Science and Engineering : C*, **28**, 509-514. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.06.004>.
- [97] Rezgui S., Díez A. M., Monser L., Adhoum N., Pazos M., Sanromán M. A., (2021) ZnFe₂O₄-chitosan magnetic beads for the removal of chlordimeform by photo-Fenton process under UVC irradiation, *Journal of Environmental Management*, **283**, 111987. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111987>.
- [98] Bediako J.K., El Ouardi Y., Massima M. E.S., Mensah B., Repo E., (2023) Polyelectrolyte and polyelectrolyte complex-incorporated adsorbents in water and wastewater remediation – A review of recent advances, *Chemosphere*, **325**, 138418. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138418>.
- [99] Nascimento V.X., Pinto D., Lütke S.F., da Silva M.C.F., Machado F.M., Lima É.C., Silva L.F.O., Dotto G.L., (2023) Brilliant blue FCF dye adsorption using magnetic activated carbon from Sapelli wood sawdust, *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/S11356-023-26646-6>.
- [100] Bretanha M.S., Dotto G.L., Vaghetti J.C.P., Dias S.L.P., Lima E.C., Pavan F.A., (2016) Giombo persimmon seed (GPS) an alternative adsorbent for the removal Toluidine Blue dye from aqueous solutions, *Desalination and Water Treatment*, **57**, 28474–28485. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1179223>.
- [101] Rajeswari A., Vismaiya S., Pius A., (2017) Preparation, characterization of nano ZnO-blended cellulose acetate-polyurethane membrane for photocatalytic degradation of dyes from water, *Chemical Engineering Journal*, **313**, 928–937. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.124>.
- [102] Maya J. J., Cornelia B., Rajesh D. A., (2010) Kenaf–polypropylene composites : Effect of amphiphilic coupling agent on surface properties of fibres and composites, *Carbohydrate Polymers*, **82**, 549-554, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.015>.
- [103] Przysaś W., Zabłocka-Godlewska E., Grabińska-Sota E., (2012) Biological Removal of Azo and Triphenylmethane Dyes and Toxicity of Process By-Products, *Water Air Soil Pollution*, **223**, 1581–1592. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0966-7>.
- [104] Imran M., Crowley D.E., Khalid A., (2015) Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **14**, 73–92. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9344-4>.

Références

- [105] Sarkar S., Banerjee A., Halder U., (2017) Degradation of Synthetic Azo Dyes of Textile Industry: a Sustainable Approach Using Microbial Enzymes, *Water Conservation Science and Engineering*, 2, 121–131. <https://doi.org/10.1007/s41101-017-0031-5>.
- [106] Jie M., Runnan W., Xiyue W., Hao Z., Bo Z., Lili L., Dawei L., (2019) Drinking water treatment by stepwise flocculation using polysilicate aluminum magnesium and cationic polyacrylamide, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103049. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103049>.
- [107] Franceschi M., Girou A., Carro-Diaz A. M., Maurette M. T., Puech-Costes E., (2002) Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method, *Water Research*, 36, 3561–3572, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00066-0).
- [108] Sher F., Malik A., Liu H., (2013) Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 684–689. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.003>.
- [109] Agedah E. C., Ineyougha E. R., Izah S. C., Orutugu L. A., (2015) Enumeration of total heterotrophic bacteria and some physico-chemical characteristics of surface water used for drinking sources in Wilberforce Island, Nigeria, *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 3, 28–34. ISSN: 2309-1185.
- [110] William G., Kang J. W., Chapin D. H., (1987) The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Science and Engineering*, 9, 335–352. (DOI 10.1080/01919518708552148).
- [111] Martinez-Huitle C. A., Ferro S., (2006) Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chemical Society Reviews*, 35, 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/B517632H>.
- [112] Benitez F.J., Acero J.L., Garcia J., Leal A.I., (2003) Purification of cork processing wastewater by ozone, activated sludge system and by their two sequential applications, *Water Research*, 37, 4081–4090. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00350-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00350-6).
- [113] Lafi W. K., Al-Qodah Z., (2006) Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.027>.
- [114] Chan S. S., Khoo K. S., Chew K. W., Ling T. C., Show P. L., (2022) Recent advances biodegradation and biosorption of organic compounds from wastewater: Microalgae-bacteria consortium-A review, *Bioresource Technology*, 344, 126159. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126159>

Références

- [115] Hsing H. J., Chiang P. C., Chang E. E., Chen M. Y., (2007) The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 8-16. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.122>.
- [117] Wang J., Wang S., (2021) Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants, *Chemical Engineering Journal*, **411**, 128392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128392>.
- [118] Gurol M. D., Nekouinaini S., (1984) Kinetic behavior of ozone in aqueous solutions of substituted phenols, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **23**, 54-60. <https://doi.org/10.1021/i100013a011>.
- [119] Marco S., Lucas J. A., Peres G. L. P., (2010) Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, *Separation and Purification Technology*, **72**, 235-241, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.016>.
- [120] Cristina O., Ion U., Gheorghe N., Adina E. S., Mihaela E. C., (2014) Effect of a modified photo-Fenton procedure on the oxidative degradation of antibiotics in aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, **122**, 290-296, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.020>.
- [121] Filiz A., Fikret K., (2010) Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment, *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 622-627, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.048>.
- [122] Herney-Ramirez J., Vicente M. A., Madeira L. M., (2010) Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **98**, 10-26. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.004>.
- [123] Nie Y., Hu C., Zhou L., Qu J., (2008) An efficient electron transfer at the Fe⁰/iron oxide interface for the photoassisted degradation of pollutants with H₂O₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, **82**, 151-156. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.019>.
- [124] Gogate P. R., Pandit A. B., (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in environmental research*, **8**, 501-551. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
- [125] Kitsiou V., Filippidis N., Mantzavinos D., Poullos I., (2009) Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **86**, 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.018>.

Références

- [126] Wenderich K., Mul G., (2016) Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: a review, *Chemical reviews*, **116**, 14587-14619. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327>.
- [127] Asahi R. Y. O. J. I., Morikawa T. A. K. E. S. H. I., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., (2001) Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *science*, **293**, 269-271. DOI: [10.1126/science.1061051](https://doi.org/10.1126/science.1061051).
- [128] Oturan M. A., Oturan N., Aaron J. J., (2004) Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, *Actualité Chimique*, 57-64.
- [129] Kehrer J. P., (2000) The Haber–Weiss reaction and mechanisms of toxicity, *Toxicology*, **149**, 43-50. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(00\)00231-6](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(00)00231-6).
- [130] Bouafia-Chergui S., Oturan N., Khalaf H., Oturan M. A., (2010) Parametric study on the effect of the ratios $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ and $[H_2O_2]/[substrate]$ on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **45**, 622-629. <https://doi.org/10.1080/10934521003595746>.
- [131] Bautista P., Mohedano A. F., Gilarranz M. A., Casas J. A., Rodriguez J. J., (2007) Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.004>.
- [132] Meric S., Lofrano G., Belgiorno V., (2005) Treatment of reactive dyes and textile finishing wastewater using Fenton's oxidation for reuse, *International Journal of Environment and Pollution*, **23**, 248-258. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2005.006865>
- [133] Lesueur H., Czernichowski A., Chapelle J., (1988) Dispositif de génération de plasmas basse température par formation de décharges électriques glissantes, *French patent*, 2639172.
- [134] Czernichowski A., (2001) Glidarc assisted preparation of the synthesis gas from natural and waste hydrocarbons gases, *Oil and technology reviews*, **56**, 181-198. <https://doi.org/10.2516/ogst:2001018>.
- [135] Cadorin B. M., Tralli V. D., Ceriani E., de Brito Benetoli L. O., Marotta E., Ceretta C., Paradisi C., (2015) Treatment of methyl orange by nitrogen non-thermal plasma in a corona reactor: the role of reactive nitrogen species, *Journal of hazardous materials*, **300**, 754-764. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.009>.
- [136] Vanraes P., Willems G., Daels N., Van Hulle S. W., De Clerck K., Surmont P., Leys C., (2015) Decomposition of atrazine traces in water by combination of non-thermal electrical discharge and adsorption on nanofiber membrane, *water research*, **72**, 361-371. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.009>.

Références

- [137] Joshi R. P., Thagard S. M., (2013) Streamer-like electrical discharges in water: Part II. Environmental applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **33**, 17-49. <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9436-x>.
- [138] Glaze W. H., (1987) Drinking-water treatment with ozone, *Environmental science & technology*, **21**, 224-230. <https://doi.org/10.1021/es00157a001>.
- [139] Lesueur H., Czernichowski A., Chapelle J., (1988) Dispositif de génération de plasmas basse température par formation de décharges électriques glissantes, *French patent*, 2639172.
- [140] Czernichowski A., (1994) Gliding Arc. Applications to Engineering and Environment Control, *Pure and Applied Chemistry*, **6**, 1301-1310.
- [141] Takam B., Tarkwa J. B., Acayanka E., Nzali S., Chesseau D. M., Kamgang G. Y., Laminsi S., (2020) Insight into the removal process mechanism of pharmaceutical compounds and dyes on plasma-modified biomass: the key role of adsorbate specificity, *Environmental Science and Pollution Research*, **27**, 20500-20515. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08536-3>.
- [142] Vasanth K. K., Porkodi K., Rocha F., (2008) Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study, *Catalysis Communications*, **9**, 82-84, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019>.
- [143] Dionmbete G., Miloh N., Tarkwa JB., Acayanka E., Poupi Mbouopda A., Boyom-Tatchemo F., Youbi Kamgang G., (2023) Hybrid composite with lignocellulosic biomass supported titania obtained under plasma conditions for photocatalytic application, *Biomass Conversion and Biorefinery*, <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04246-1>.
- [144] Tulloch A. P., (1980) Beeswax—composition and analysis. *Bee world*, 61(2), 47-62. <https://doi.org/10.1080/0005772X.1980.11097776>
- [145] Mbouopda A., Acayanka E., Boyom-Tatchemo F., Kamgang G., Nzeufa A., Laminsi S., Richard D., (2018) New-route synthesis of N-doped TiO₂ via exposing the TiCl₃ precursor to non-thermal quenched plasma at various times, *Materials Chemistry and Physics*, **206**, 224-231. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.019>.
- [146] Brisset J-L., Benstaali B., Moussa D., Fanmoe J., Njoyim-Tamungang E., (2011) Acidity control of plasmachemical oxidation: application to dye removal, urban wastes abatement and microbial inactivation; *Plasma source science and technology*, **4**, 20-26. DOI 10.1088/0963-0252/20/3/034021
- [147] Mohanty K., Jha M., Meikap B. C., Biswas M. N., (2006) Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*, *Chemical Engineering Journal*, **117**, 71 – 77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.11.018>

Références

- [148] Flores N., Sanchez H. Y., Cruz de Leon J., Vasquez G. S. R., L. Domratcheva L., Garcia G. L., (2015) Composites from Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipe*) and Polyester Resin, *Fibers and Polymers*, **16**, 196-200. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0196-5>
- [149] Sameer f., Nicola S., Joel P., Rodenburg C., (2019) Exploiting plasma exposed, natural surface nanostructures in ramie fibers for polymer composite applications, *Materiels*, **12**, 1631-1646. <https://doi.org/10.3390/ma12101631>
- [150] Zhou W.B., Zhu D.W., Langdon A., Li L., Liao S.J., Tan L.F., (2009) The structure characterization of cellulose xanthogenate derived from the straw of *Eichhornia crassipes*, *Bioresources Technology*, **100**, 5366-5369. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.066>
- [151] Pothiraj C., Arumugam R., Gobinath M., (2014) Sustaining ethanol production from lime pretreated water hyacinth biomass using mono and co-cultures of isolated fungal strains with *Pichia stipitis*, *Bioresources Bioprocess*, **1**, 27. <https://doi.org/10.1186/s40643-014-0027-3>
- [152] Jiang L., Fang Z., Li X.K., Luo J., (2013) Production of 2,3-butanediol from cellulose and *Jatropha* hulls after ionic liquid pretreatment and dilute-acid hydrolysis, *AMB Express*, **3**, 1–8. <https://doi.org/10.1186/2191-0855-3-48>
- [153] Benassi L., Dalipi R., Consigli V., Pasquali M., Borgese L., Depero L.E., Clegg F., Bingham P.A., Bontempi E., (2017) Integrated management of ash from industrial and domestic combustion : a new sustainable approach for reducing greenhouse gas emissions from energy conversion. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**, 14834–14846. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9037-y>
- [154] Pakutsah K., Aht-Ong D., (2020) Facile isolation of cellulose nanofibers from water hyacinth using water-based mechanical defibrillation: Insights into morphological, physical, and rheological properties, *International Journal of Biological Macromolecules*, **145**, 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.172>
- [155] Yves G., Alice M., Alain B., Darque-Ceretti E., Felder E., Sbirrazzuoli N., (2011) Green material composites from renewable resources: Polymorphic transitions and phase diagram of beeswax/rosin resin, *Thermochimica Acta*, **521**, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.010>
- [156] Mochamad A., Hairul A., Anwar K., Adjar P., (2017) XRD and FTIR studies of nanocrystalline cellulose from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) fiber, *Journal of metastable and nanocrystalline materials*, **29**, 9-16. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.29.9>

Références

- [157] Tao R., Rong Z., Xiao-Yan Y., Sen-Xiang Z., Zhong-Hua Y., (2016) Water Hyacinth (Eichhornia crassipes) Biomass as a Biofuel Feedstock by Enzymatic Hydrolysis, *BioResources*, **11**, 2372-2380. <http://ncsu.edu/bioresources> ISSN: 1930-2126
- [158] Mukaratirwa-Muchanyereyi N., Jameson K., Fungayi Z. M., (2016) Surface composition and surface properties of water hyacinth (Eichhornia crassipes) root biomass: Effect of mineral acid and organic solvent treatment, *African Journal of Biotechnology*, **15**, 897-909. DOI: [10.5897/AJB2015.15068](https://doi.org/10.5897/AJB2015.15068)
- [159] Thi B. T. N., Ong L. K., Thi D. T. N., Ju Y., (2017) Effect of subsritical water pretreatment on cellulose recovery of water hyacinth (Eichhornia crassipes), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **7**, 55-61. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.028>
- [160] Shahabaldin R., Hossein A., Jinwoo C., Negisa D., Junboum P., Beshare H., Mohd F., Santhana K., Krishna K., Gupta N., Sandeep K., (2019) Changes in composition and structure of water hyacinth on various pretreatment methods, *BioResources*, **14**, 6088-6099. <http://ncsu.edu/bioresources> ISSN : 1930-2126
- [161] Rathod V.P., Bhale P., Mehta R., Harmani K., Bilimoria S., Mahida A., Champaneri H., (2018) Biogas production from water hyacinth in the batch type anaerobic digester, *Materials Today*, **5**, 23346–23350. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.072>
- [162] Anakalo K. G., Shitandi A. A., Mahungu M. S., Khare K.B., Harish K. S., (2008) Nutritional Composition of Pleurotus sajor-caju Grown on Water Hyacinth, Wheat Straw and Corncob Substrates, *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, **4**, 321-326.
- [163] Mekhalef B F., Smail K., Abdelkader L., Kumar D. B., (2018) Comparative study of Victoria Blue Basic dye adsorption from aqueous solutions using used cardboard and sawdust, *Revue des Sciences de l'Eau*, **31**, 109-126. DOI <https://doi.org/10.7202/105169>
- [164] Fayoud N., Alami Y. S., Tahiri S., Albizane A., (2015) Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, **6**, 3295-3306.
- [165] Antunes M., Esteves VI., Guégan R., Crespo J., Fernandes A., Giovanela M., (2012) Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse, *Chemical Engineering Journal*, **192**, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.062>

Références

- [166] Delle S. A., (2001) Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review, *Journal of Physical and Chemical Reference*, **30**, 187–439.
- [167] Ho Y., Ofomaja A. E., (2006) Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent, *Biochemical Engineering Journal*, **30**, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.02.012>
- [168] Chesseau M. D., Acayanka E., Takam B., Leundjeu N. L., Kamgang Y. G., Laminsi S., Lotf S., Bonilla-Petriciolet A., (2021) Influence of plasma-based surface functionalization of palm fibers on the adsorption of diclofenac from water: experiments, thermodynamics and removal mechanism, *Journal of Water Process Engineering*, **43**:102254. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102254>
- [169] Rajeswari M., Arivalagan K., Sivanesan S., Tamilarasan R., (2017) Modeling studies for the removal of Naphthol Green B from aqueous solution using Albizia saman seed shell activated carbon, *International Journal of Innovative Research Sciences and Technology*, **4**, 142–148.
- [170] Lima E. D., Hosseini-Bandegharai A., Moreno-Piraján J. C., Anastopoulos I., (2018) A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of Molecular Liquid*, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- [171] Caroline S., Matthew A., A., Lima E. D., Renato C., Pascal S. T., Prola D. T., Puchana-Roseroa M. J., Fernando M. M., Flavio A. P., Dotto G. L., (2015) Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *Journal of Hazardous Materials*, **289**, 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.026>
- [172] Ghodbane I., Nouri L., Hamdaoui O., Chiha M., (2008) Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 148 – 158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.079>
- [173] Elangovan R., Philip L., Chandraraj K., (2008) Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 100 – 112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.067>

Références

- [174] Geçgel U., Kolancılar H., (2012) Adsorption of remazol brilliant blue R on activated carbon prepared from a pine cone, *Natural Product Research*, **26**, 659–664. <https://doi.org/10.1080/14786419.2010.541878>
- [175] Yanping Z., Runliang Z., Yunfei X., Jianxi Z., Gangqiang Z., Hongping H., (2019) Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **255**, 117739, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>.
- [176] Huston P.L., Pignatello J.J., (1999) Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, *Water Research*, **33**, 1238–1246. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00330-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00330-3).
- [177] Mustapha M. B., Abdul A., Anam A., (2019) A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment, *Process Safety and Environmental Protection*, **126**, 119-140, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>.
- [178] Xiaoling L., Yuanhong Z., Sanyuan Z., Ligya M., Peg Y., Jianxi Z., Hongping H., Zheng J., (2012) The contribution of vanadium and titanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous Uv-Fenton reaction catalyzed by their co-doped magnetite, *Journal of Hazardous Materials*, **200**, 247-254. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.007>
- [179] Muhammad Z., Azmat U., Sultan A., Mian M., Roy H. S., Ivar Z., Amir S., (2022) Novel Magnetite Nanocomposites (Fe₃O₄/C) for Efficient Immobilization of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions through Adsorption Pretreatment and Membrane Processes, *Water*, **14**, 724. <https://doi.org/10.3390/w14050724>
- [180] Mohanty K., Jha, M., Meikap B. C., Biswas M. N., (2006) Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*, *Chemical Engineering Journal*, **117**, 71 – 77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.11.018>.
- [181] Flores R., N., Sanchez H., Cruz de Leon J., (2015) Composites from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and polyester resin. *Fibers Polym* **16**, 196–200. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0196-5>
- [182] Sameer f., Nicola S., Joel P., Rodenburg C., (2019) Exploiting plasma exposed, natural surface nanostructures in ramie fibers for polymer composite applications, *Materiels*, **12**, 1631-1646. <https://doi.org/10.3390/ma12101631>.

Références

- [183] Musa M. C., Sadan O., Abdullah C., Tezer F., (2010) Effet of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling, *Materials Science and Engineering B*, **172**, 72-75. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.04.019>.
- [184] Zhang J., Wang Y., Zhang L., Zhang R., Liu G., Cheng G. (2014) Understanding changes in cellulose crystalline structure of lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment by XRD, *Bioresource technology*, **151**, 402-405. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.009>
- [185] Valentina G., Ecaterina A., Alina M., Laurențiu M., George D.M., Alexandru M., Anca S., Gabriel S., Florin I., Horia M., Mariana Carmen C., (2015) MAPLE fabrication of thin films based on kanamycin functionalized magnetite nanoparticles with anti-pathogenic properties, *Applied Surface Science*, **336**, 188-195, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.177>.
- [186] Mohamed G., Nader H., Ahmed S., Akram E., Ashraf A., (2021) Synthesis and Characterization of Porous Magnetite Nanosphere Iron Oxide as a Novel Adsorbent of Anionic Dyes Removal from Aqueous Solution, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **11**, 13377 – 13401. <https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1337713401>.
- [187] Muhammad Z., Azmat U., Sultan A., Mian M., Roy H. S., Ivar Z., Amir S., (2022) Novel Magnetite Nanocomposites (Fe₃O₄/C) for Efficient Immobilization of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions through Adsorption Pretreatment and Membrane Processes, *Water*, **14**, 724. <https://doi.org/10.3390/w14050724>
- [188] Ullah A., Zahoor M., Alam S., (2019) Removal of ciprofloxacin from water through magnetic nanocomposite/membrane hybrid processes. *Desalination and Water Treatment*, **137**, 260–272. DOI : [10.5004/dwt.2019.23187](https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23187).
- [189] RO U., Mohapatra S., Ahmad S., (2012) Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, **132**, 96–202. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.032>.
- [190] Zhan H., Bian Y., Yuan Q., Ren B., Hursthouse A., Zhu G. (2018) Preparation and potential applications of super paramagnetic Nano-Fe₃O₄. *Processes* **6** :33. <https://doi.org/10.3390/pr6040033>.
- [191] Shen J., Wang B., Cai L., (2023) Propriétés magnétiques et stabilité thermique des composites magnétiques doux à base de fer amorphe/carbone, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, **34**, 1169. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10512-9>

Références

- [192] Wang J., Sun Y., Jiang H., Feng J., (2016) Removal of caffeine from water by combining dielectric barrier discharge (DBD) plasma with goethite, *Journal of Saudi Chemical Society*, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.08.002>.
- [193] Yolanda F., Roberto F., Alberto A. G., (2008) Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H₂O₂, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **281**, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.019>.
- [194] Laminsi S., Acayanka E., Ndifon P. T., Tiya A. D., Brisset J. L. (2012) Plasmachemical dissociation and degradation of naphtol green B complex, *Environmental Engineering and Management Journal*, **11**, 1461-1466.
- [195] Clarizia L., Russo D., DiSomma I., Marotta R., Andreozzi R., (2017) Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH : A review, *Applied Catalysis B : Environmental*, **209**, 358–371, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.
- [196] Mahmoud M. E., Abdelwahab M.S., (2019) Fabricated and functionalized magnetite/phenylenediamine for adsorptive removal of methylene blue, *International Journal of Biological Macromolecules*, **128**, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.102>.
- [197] Idrissi M., Miyah Y., Benjelloun Y., Chaouch M., (2016) Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂, *Journal of Materials and Environmental Science*, **7**, 50-58.
- [198] Wang J., Sun Y., Jiang H., Feng J., (2016) Removal of caffeine from water by combining dielectric barrier discharge (DBD) plasma with goethite, *Journal of Saudi Chemical Society*, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.08.002>.
- [199] Sun Peng., Jun Z., Wenxiu L., Qi W., Wenbin C., (2018) Modification to L-H Kinetics Model and Its Application in the Investigation on Photodegradation of Gaseous Benzene by Nitrogen-Doped TiO₂, *Catalysts*, **8**, 326. <https://doi.org/10.3390/catal8080326>.
- [200] Smaali A., Berkani M., Merouane F., Vasseghian Y., Rahim N., Kouachi M., (2021) Photocatalytic-persulfate-oxidation for diclofenac removal from aqueous solutions : modeling, optimization and biotoxicity test assessment, *Chemosphere*, **266**, 129158. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020>.
- [201] Voufouo A. S., Tarkwa J. B., Acayanka E., Momeni N., Nzali S., Kamgang Y. G., Laminsi S. (2022) Photocatalytic performance of N–TiO₂@SiO₂ composite obtained under gliding arc plasma processing at atmospheric pressure, *Results in Engineering*, **15**, 100516. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100516>.

**LISTE DES PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES
ISSUES DE LA THESE**

Liste des publications

- **Miloh, N.**, Kengne, V.K., Acayanka, E., Mountapmbeme, K.P., Kamgang, Y.G., (2024) Plasma-assisted Synthesis of Supported Superparamagnetic Oxides for Enhanced Fenton Reactions, *Water Air Soil Pollution*, **235**, 631, <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07446-1>
- **Miloh, N.**, Tarkwa, J.B., Sop-Tamo, B., Mbafo, F.G., Kouotou, M.P., Acayanka, E., Kamgang, Y.G., (2024) Floating amphiphilic biomass-based material obtained by plasma processing for enhanced wastewater remediation, *journal of water chemistry and technology*, **46**, 554-565, DOI : 10.3103/S1063455X4060080

ANNEXE

➤ **Annexe 1 : Courbes d'étalonnage**

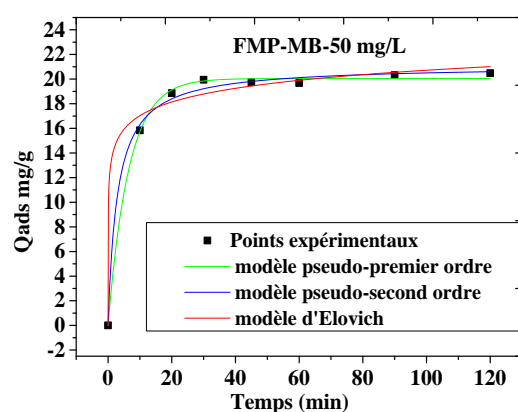
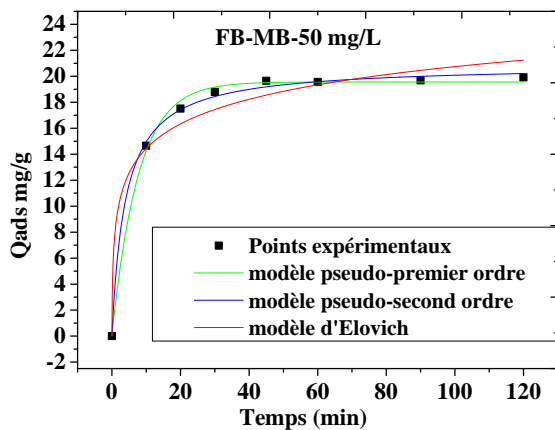
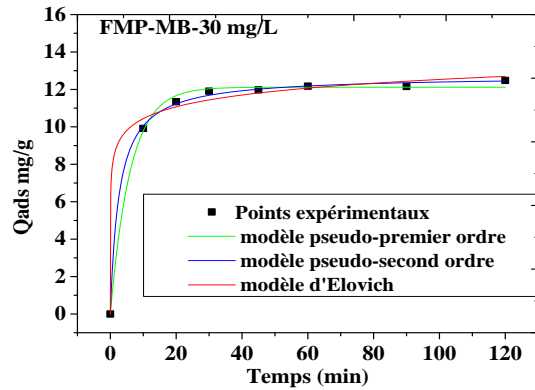
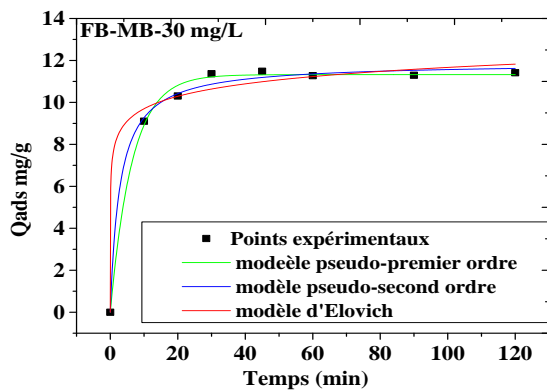
✓ Données de la courbe d'étalonnage de la merbromine

Concentration (mg/L)	O	10	20	30	40	50
Absorbance	O	0,601	1,114	1,515	2,081	2,639

✓ Données de la courbe d'étalonnage du vert naphtol B

Concentration (mg/L)	O	50	100	200	300	500
Absorbance	O	0,122	0,318	0,591	0,945	1,531

➤ **Annexe 2 : Etude cinétique de l'élimination en milieu aqueux de la merbromine avec les fibres naturelles de jacinthe d'eau et les fibres modifiées par plasma**

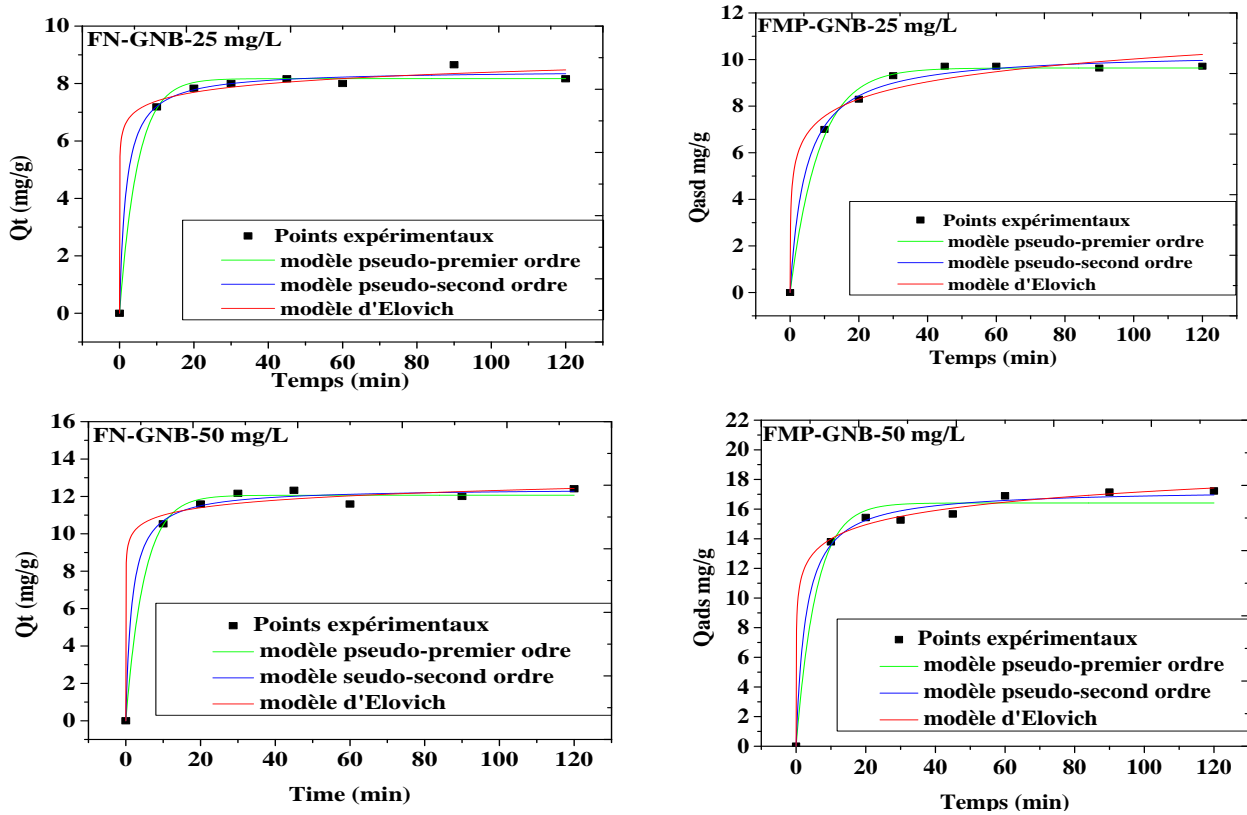


Annexe 2.1 : Cinétique d'élimination en milieu aqueux de la merbromine avec les fibres naturelles de jacinthe d'eau et les fibres modifiées par plasma

Annexe 2.a : Paramètres cinétiques de la merbromine

Modèle cinétiques	Paramètres	Fibres Naturelles		Fibres modifiées par Plasma	
		30 mg/mL	50 mg/mL	30 mg/mL	50 mg/mL
Pseudo-first order	Qe (mg/g)	11,3243	19,5626	12,1200	20,0443
	K ₁ (min)	0,1047	0,1303	0,1042	0,1536
	R ²	0,9961	0,9969	0,9972	0,9980
	SD (mg/g)	0,0598	0,1385	0,0486	0,0947
	SD _{ratio}	1,2	2,8	1,0	1,9
Pseudo-second order	Qe (mg/g)	11,8925	20,8787	12,7254	21,1060
	K ₂ (g/mg/min)	0,0297	0,0120	0,0294	0,0160
	R ²	0,9948	0,9977	0,9988	0,9959
	h (mg/g/min)	4,2005	5,2310	4,7609	7,1274
	SD (mg/g)	0,0803	0,1038	0,0203	0,0984
	SD _{ratio}	4,9	6,3	1,2	6,0
Elovich	α (mg/g/min)	7157,5245	52,4918	8801,5899	6613,0390
	β (g/mg)	1,1687	0,3642	1,0997	0,6240
	R ²	0,9851	0,9690	0,9831	0,9871
	SD (mg/g)	0,2306	0,7710	0,1227	0,6259
	SD _{ratio}	2,7	9,0	1,4	7,5

➤ **Annexe 3** : Etude cinétique de l'élimination en milieu aqueux du vert naphthol B avec les fibres naturelles de jacinthe d'eau et les fibres modifiées par plasma

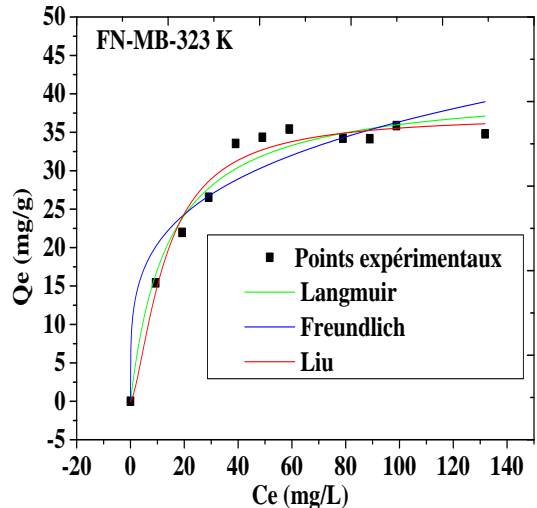
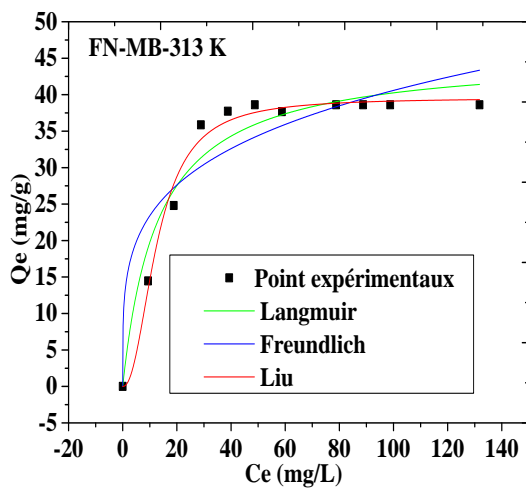
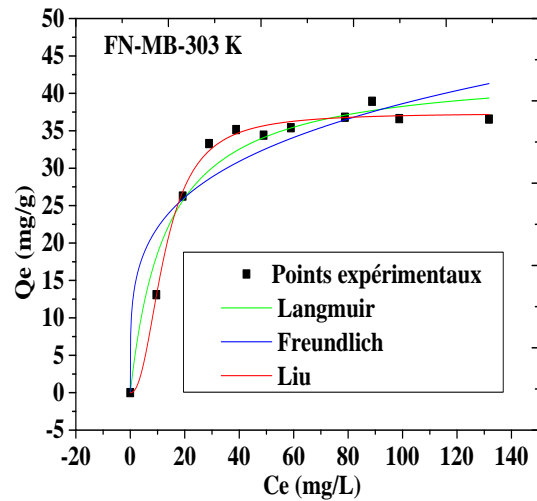
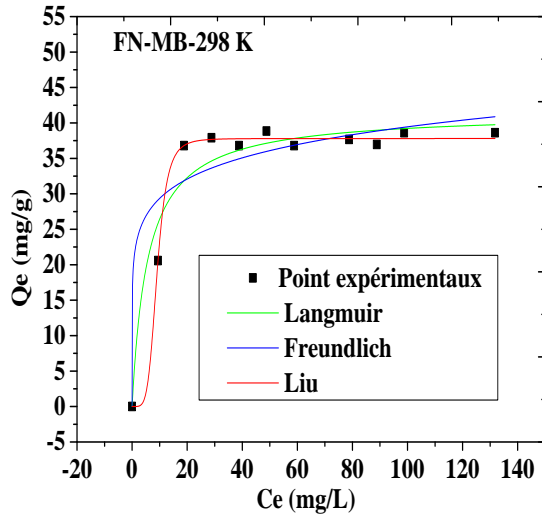


Annexe 3.1 : Cinétique d'élimination en milieu aqueux du vert naphthol B avec les fibres naturelles de jacinthe d'eau et les fibres modifiées par plasma

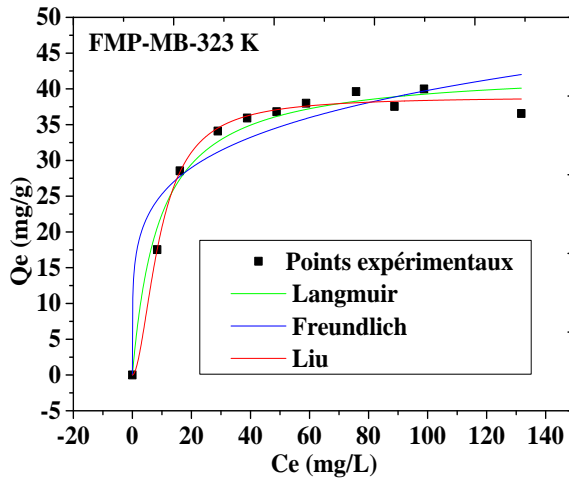
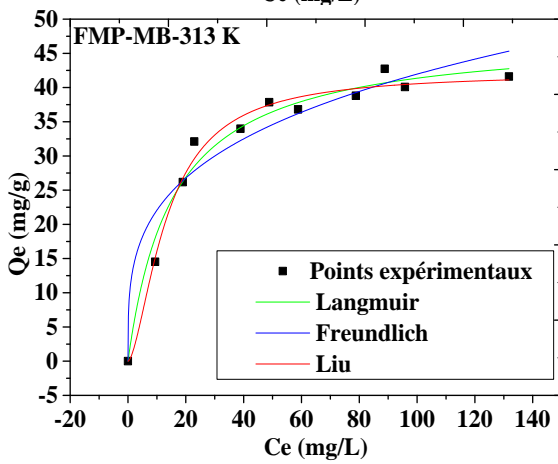
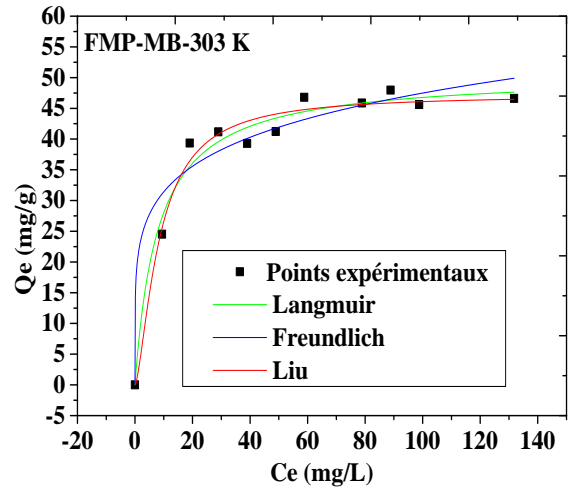
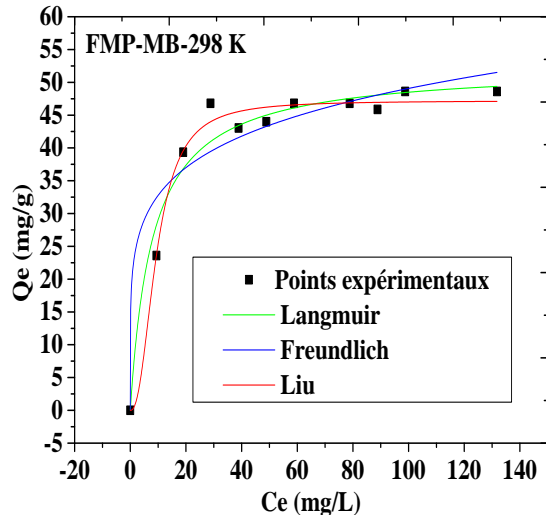
Annexe 3.a : Paramètres cinétiques du vert naphtol B

Modèle cinétique	Paramètres	Fibres Naturelles		Fibres Modifiées par Plasma	
		25 mg/mL	50 mg/mL	25 mg/mL	50 mg/mL
Pseudo-first order	Qe (mg/g)	8,1704	12,0630	9,6374	16,4137
	K ₁ (min)	0,1056	0,2024	0,1194	0,2137
	R ²	0,9932	0,9952	0,9952	0,9829
	SD (mg/g)	0,0548	0,0838	0,0530	0,5640
	SD _{ratio}	1,0	1,5	1,0	10,6
Pseudo-second order	Qe (mg/g)	8,4638	12,4459	9,3372	16,3494
	K ₂ (g/mg/min)	0,0675	0,0459	0,0715	0,0488
	R ²	0,9957	0,9943	0,9947	0,9940
	h (mg/g/min)	4,8354	7,1099	6,2336	13,0443
	SD (mg/g)	0,0347	0,1011	0,0590	0,1961
	SD _{ratio}	1,0	2,9	1,7	5,6
Elovich	α (mg/g/min)	1,0123 10 ⁶	1,1316 10 ⁷	1,2649 10 ²	3,3876 10 ²
	β (g/mg)	2,2945	1,7363	0,9357	0,7225
	R ²	0,9836	0,9904	0,9802	0,9963
	SD (mg/g)	0,0521	0,1692	0,2208	0,1206
	SD _{ratio}	1,4	4,6	6,0	3,3

- **Annexe 4 :** Etudes thermodynamiques de l'élimination en milieu aqueux de la merbromine avec les fibres naturelles de jacinthe d'eau et les fibres modifiées par plasma



Annexe 4.1 : Etude thermodynamique de d'élimination en milieu aqueux de la merbromine avec les fibres naturelles de jacinthe d'eau

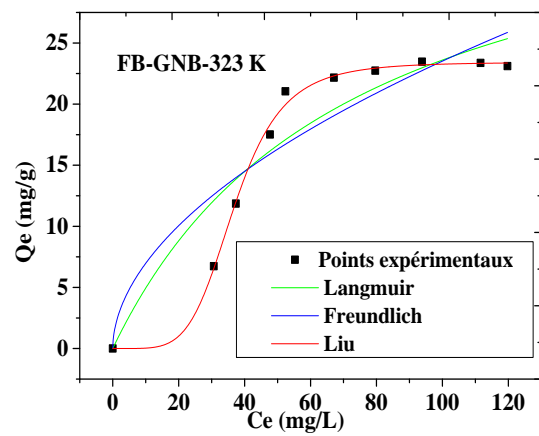
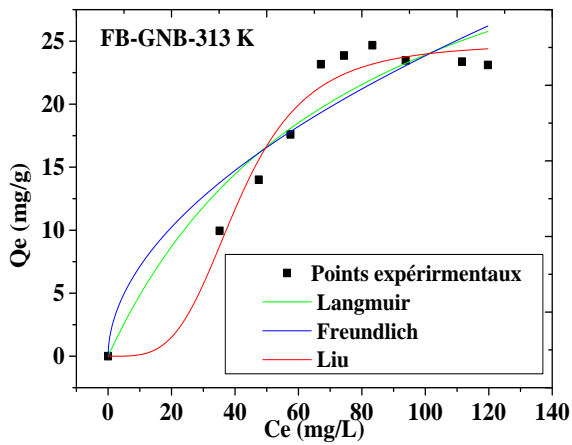
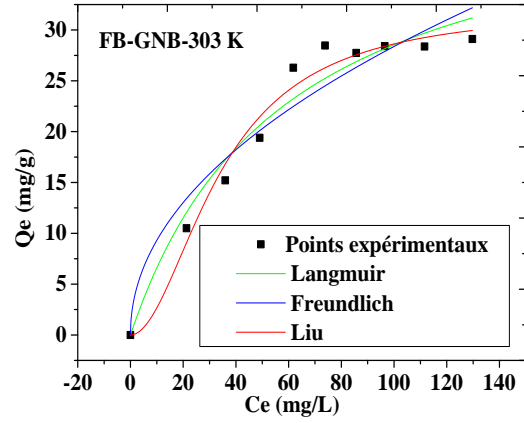
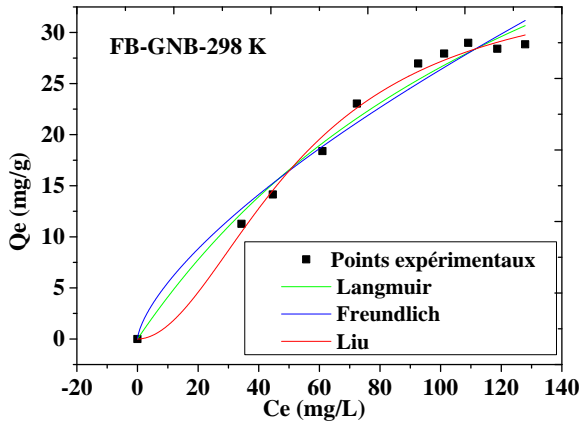


Annexe 4.2 : Etude thermodynamique de l'élimination en milieu aqueux de la merbromine avec les fibres de jacinthe d'eau modifiées par plasma

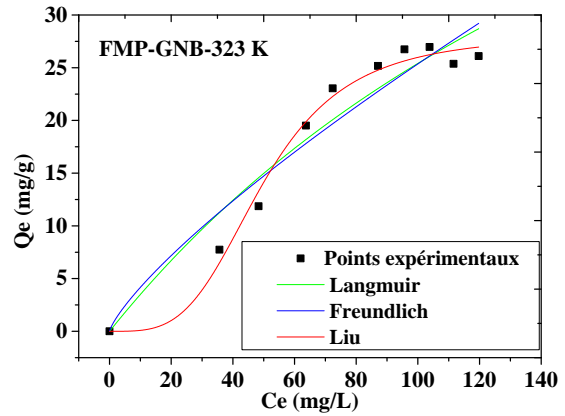
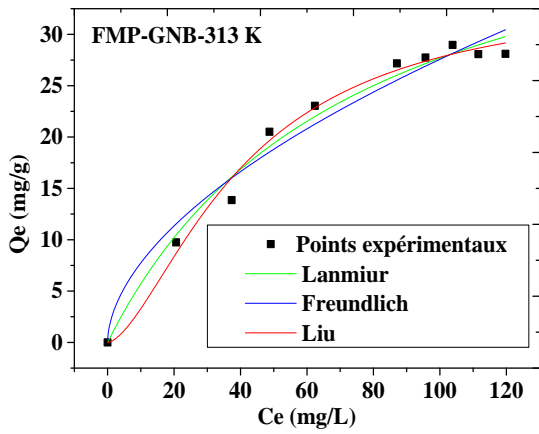
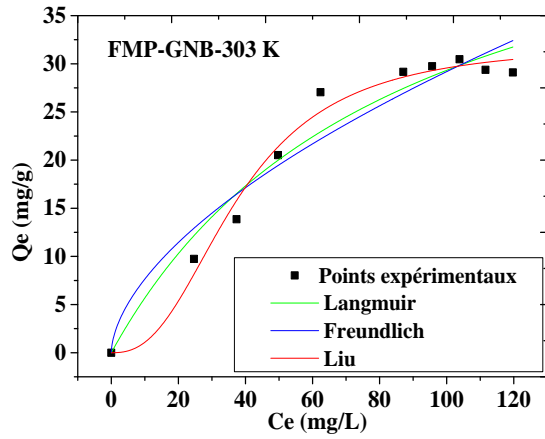
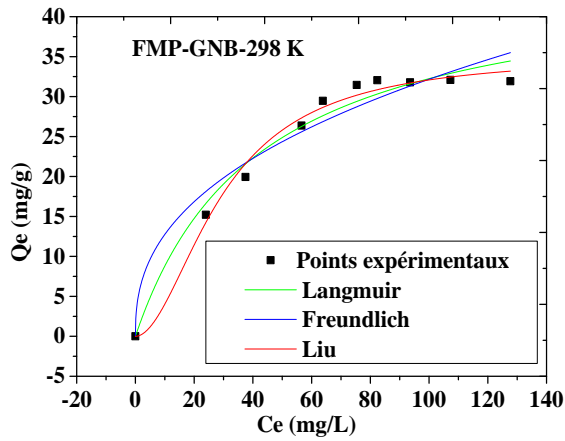
Annexe 4.a : Paramètres thermodynamiques de la merbromine

	Paramètres	Fibres Naturelles				Fibres Modifiées par Plasma			
		298 K	303 K	313 K	323 K	298 K	303 K	313 K	323 K
Langmuir	Q_{\max} (mg/g)	41,463	43,341	45,501	41,032	52,396	50,533	47,797	42,870
	K_L (L/mg)	0,1757	0,0752	0,0766	0,0716	0,1243	0,1244	0,0643	0,1099
	SD (mg/g)	8,2154	6,5845	8,7017	3,8806	7,7560	5,1771	4,0799	3,5744
	SD_{ratio}	2,2	1,8	2,4	1,0	2,1	1,6	1,1	1,0
	R^2	0,9431	0,9560	0,9480	0,9699	0,9649	0,9743	0,9765	0,9760
Freundlich	$K_F(\text{mg/g} \times (\text{mg/L})^{1/n_F})$	21,842	12,593	13,491	11,494	21,874	20,783	11,603	16,062
	n_f	7,7885	4,1091	4,1814	3,9979	5,6992	5,5732	3,5825	5,0768
	SD (mg/g)	15,24038	16,992	21,215	10,706	17,722	11,089	11,757	12,251
	SD_{ratio}	2,9	4,75	5,9	1,0	4,8	3,0	3,2	3,42
	R^2	0,8944	0,8865	0,8733	0,9171	0,9199	0,9451	0,9323	0,9179
Liu	Q_{\max} (mg/g)	37,800	37,367	39,559	37,253	47,197	47,221	42,154	38,894
	K_g (L/mg)	0,1101	0,0788	0,0783	0,0769	0,1065	0,1182	0,0740	0,1069
	n_L	4,9446	2,2534	2,1872	1,4890	2,332	1,5016	1,6158	1,8278
	SD (mg/g)	0,6426	1,0680	2,2495	3,0100	3,1644	4,9217	2,6180	1,2756
	SD_{ratio}	1,0	1,6	3,4	4,6	4,9	7,6	4,0	1,9
	R^2	0,9955	0,9928	0,9865	0,9767	0,9857	0,9756	0,9849	0,9914

- **Annexe 5 :** Etudes thermodynamiques de l'élimination en milieu aqueux du vert naphthol B avec les fibres naturelles de jacinthe d'eau et les fibres modifiées par plasma



Annexe 5.1 : Etude thermodynamique de d'élimination en milieu aqueux du vert naphthol B avec les fibres naturelles de jacinthe d'eau



Annexe 5.2 : Etude thermodynamique de d'élimination en milieu aqueux du vert naphthol B avec les fibres modifiées par plasma de jacinthe d'eau

Annexe 5.a : Paramètres thermodynamiques du vert naphtol B

	Paramètres	Fibres Naturelles				Fibres Modifiées par Plasma			
		298 K	303 K	313 K	323 K	298 K	303 K	313 K	323 K
Langmuir	Q_{\max} (mg/g)	37.73309	35.2779	32.4763	30.6583	45,82599	43,51667	40,4044	38,6761
	K_L (L/mg)	0.00647	0.0170	0.0128	0.0138	0,02373	0,01164	0,0133	0,0043
	SD (mg/g)	1,7417	4,3322	6,7935	8,2563	2,816	5,43628	1,8383	6,3641
	SD_{ratio}	1,0	2,4	3,8	4,7	1,6	3,1	1,0	3,6
	R^2	0,9817	0,9562	0,8971	0,8794	0,97475	0,95185	0,9809	0,9290
Freundlich	$K_F(\text{mg/g} \times (\text{mg/L})^{1/n_F})$	1,1510	3,0566	2,1238	2,0659	5,0518	2,0043	2,1728	0,6854
	n_F	1,4705	2,0667	1,9044	1,8934	2,48737	1,71935	1,8126	1,2753
	SD (mg/g)	2,5785	7,2386	8,5326	10,4905	5,71101	7,8419	3,2505	7,4208
	SD_{ratio}	1,0	2,8	3,3	4,0	2,2	3,0	1,2	2,8
	R^2	0,9729	0,9268	0,8708	0,8468	0,94879	0,93054	0,9663	0,9172
Liu	Q_{\max} (mg/g)	35,33943	32,2050	24,8369	23,4262	35,2291	32,12246	34,2979	28,1213
	K_g (L/mg)	0,01861	0,0290	0,0241	0,0270	0,0339	0,02643	0,0246	0,0200
	n_L	1,92845	1,9474	3,7664	5,0291	1,8983	2,51903	1,6037	3,5876
	SD (mg/g)	0,8558	2,6786	2,4189	0,9922	1,4385	2,07131	1,3353	1,2197
	SD_{ratio}	1,0	3,1	2,8	1,5	1,6	3,1	1,5	1,4
	R^2	0,99101	0,9729	0,9633	0,9956	0,9871	0,98165	0,9861	0,9864

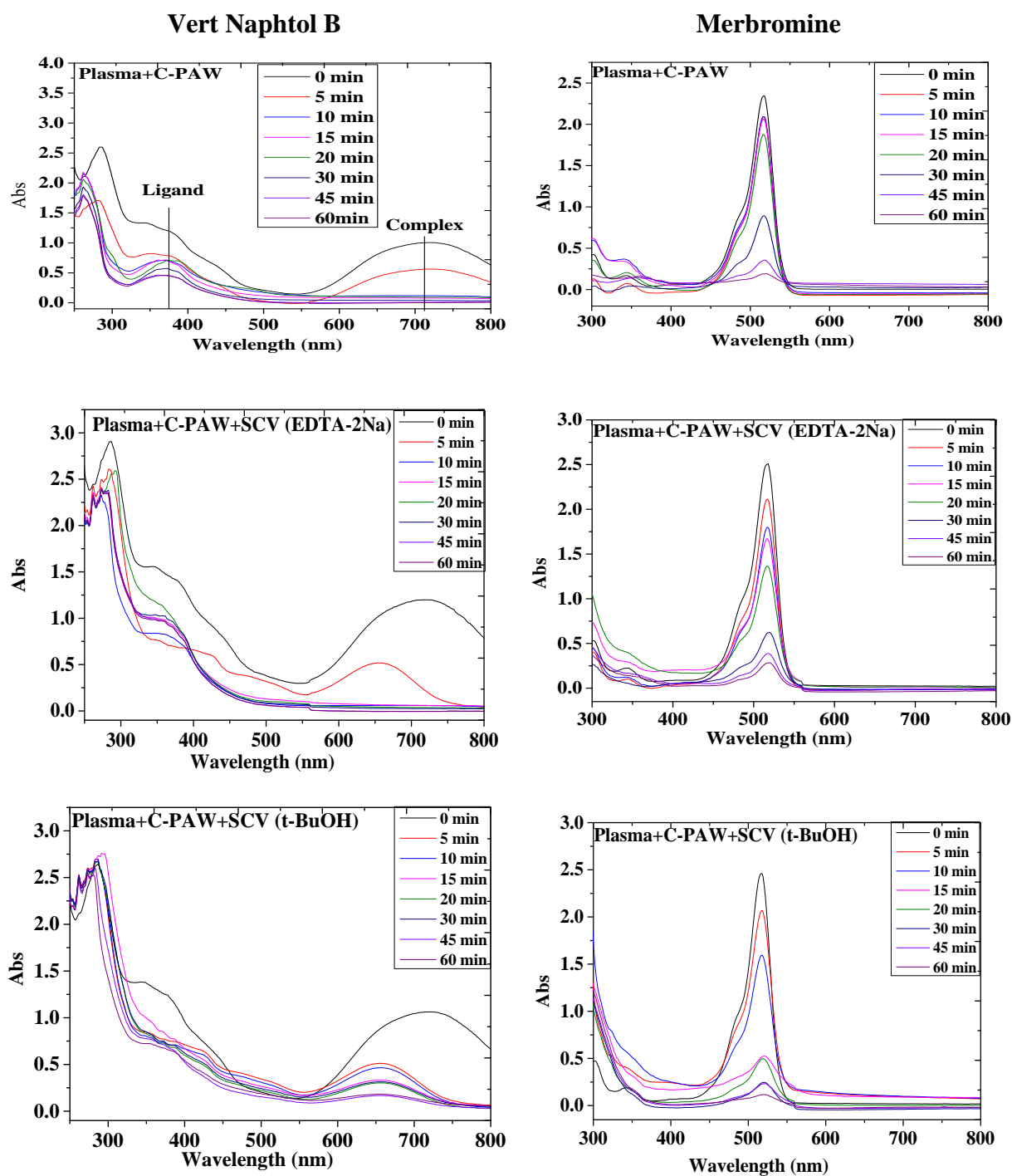
➤ **Annexe 6 : Mécanisme de dégradation des organométalliques (vert naphтол B et merbromine) par le procédé fenton hétérogène en milieu plasma**

Annexe 6.a : Données de l'expérience de piégeage des espèces : cas du vert naphтол B

Temps (min)	Plasma seul	Plasma+Fenton hétérogène	Plasma+Fenton hétérogène+EDTA-2Na	Plasma+Fenton hétérogène+t-BuOH
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,6317	0,2407	0,1849	0,8401
10	0,5551	0,1119	0,1536	0,6237
15	0,5674	0,0649	0,1051	0,6192
20	0,5577	0,0400	0,0758	0,6069
30	0,4405	0,0205	0,0920	0,5698
45	0,3436	0,0116	0,0718	0,5636
60	0,3357	0,0098	0,0679	0,5627

Annexe 6.b : Données de l'expérience de piégeage des espèces : cas de la merbromine

Temps (min)	Plasma seul	Plasma+Fenton hétérogène	Plasma+Fenton hétérogène+EDTA-2Na	Plasma+Fenton hétérogène+t-BuOH
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
5	0,9573	0,4245	0,8952	0,8141
10	0,8505	0,3089	0,6810	0,6205
15	0,6707	0,2134	0,6041	0,3779
20	0,5530	0,1582	0,4174	0,1984
30	0,4709	0,1073	0,2024	0,1598
45	0,3872	0,0320	0,1210	0,0557
60	0,3842	0,0233	0,0799	0,0392

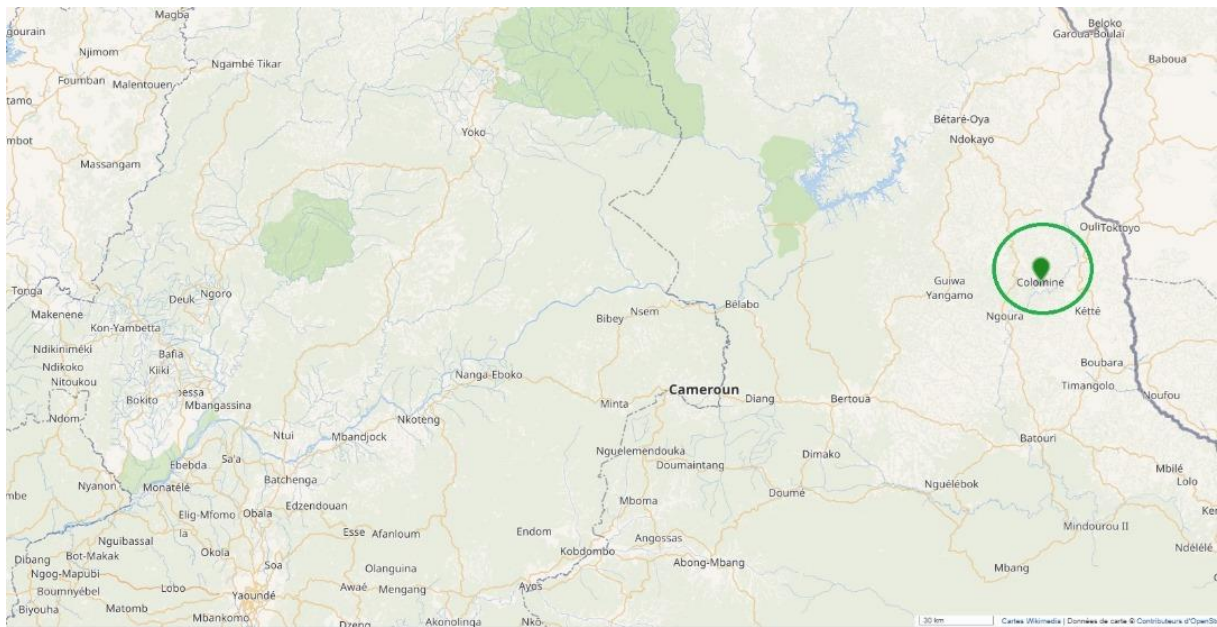


Annexe 6.1 : Evolution spectrale du vert naphthol B et de la merbromine lors de l'étude du mécanisme de dégradation

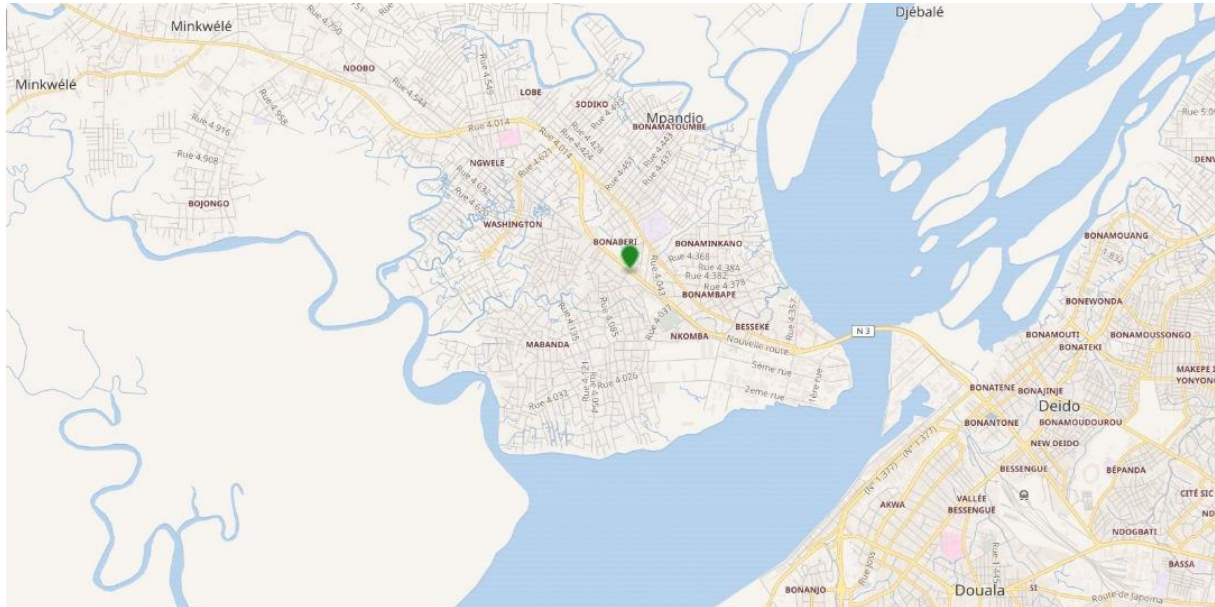
➤ Annexe 7 : Images des sites de prélèvement des échantillons

❖ Localisation du site de prélèvement de l'effluent minier

Kolomine est un village minier situé dans l'arrondissement de NGOURA, Département du Lom et Djerem.



❖ Localisation du site de prélèvement des jacinthes d'eau



➤ **Annexe 8 : Appareillage**



Plasma Glidarc



Compresseur



Balance de marque Sartorius



**Générateur de haute
Tension (10 Kv)**



**Spectrophotomètre
Jenway**



**Multimètre de marque
Hanna**