

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

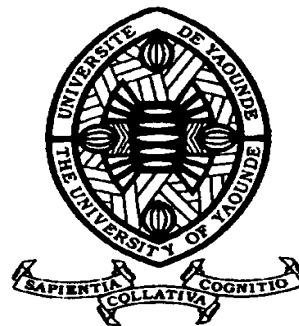
Paix - Travail - Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace - Work - Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

LABORATORY OF APPLIED
PHYSICAL AND ANALYTICAL
CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE
ET ANALYTIQUE APPLIQUEE

Activation des fibres lignocellulosiques (cas de la sciure de cortex des cabosses de cacao) par plasma de type « glidarc » en vue de la biosorption des polluants organiques industriels : cas de l'Azur II, du rouge de réactif 2 et du vert de malachite

THESE

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du
Doctorat/Ph.D. en Chimie

Par : **TAKAM Brice**
MASTER en Chimie minérale

Sous la direction de
LAMINSI Samuel
Professeur

Année Académique : 2019



DEDICACE

A la mémoire de mon Feu père TALLA RENE

A toute ma famille :

*en témoignage de ma reconnaissance et ma
profonde gratitude pour les encouragements,
la mobilisation inconditionnelle et permanente pour
mener à bien cette thèse.*

REMERCIEMENTS

La présente étude a été effectuée au sein du Département de Chimie Inorganique et particulièrement au sein du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée, Equipe de Recherche : Physico-Chimie de l'Environnement, avec l'appui et le concours de plusieurs personnes, que je tiens à remercier très chaleureusement.

Je tiens tout d'abord à rendre grâce à Dieu tout puissant pour ses bénédictions, sa miséricorde et la force qu'il m'a donné tout au long de ces années de dur labeur.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur NDIFON Peter TEKE, Professeur à la Faculté des Sciences et Chef de Département de Chimie Inorganique pour sa disponibilité et toute l'attention qu'il a apportée à résoudre certains de mes problèmes académiques.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur NGAMENI Emmanuel, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Ses qualités scientifiques et sa disponibilité permanente m'ont permis de mener à bien ce travail.

Mes remerciements s'adressent à mon directeur de thèse Monsieur Samuel LAMINSI, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I qui n'a épargné aucun effort pour mener à bien ce travail. Ses précieux conseils scientifiques et qualités humaines, sa constante disponibilité et ses encouragements permanents, m'ont été d'un grand secours. Qu'ils trouvent ici mon respect le plus profond.

Je remercie le feu Professeur Jean Louis BRISSET, pour tout l'appui logistique qu'il nous a offert pour mener à bien les travaux dans le domaine du plasma au sein de l'équipe de recherche physico-chimie de l'environnement.

Je tiens à remercier le feu Professeur Avaly DOUBLA, pour les notions importantes de la Chimie du plasma et des solutions qu'il nous a apprises.

Je voudrais également exprimer du fond de mon cœur ma gratitude au Dr Elie ACAYANKA, Chargé de cours à l'Université de Yaoundé I, qui a contribué à la mise sur pied de ce projet de thèse. Ses soutiens dans les moments difficiles et sa confiance témoignent le suivi qu'il a eu pour mon travail durant ces années de thèse.

Je tiens à remercier Pr George KAMGANG YOUNBI, Maître de conférences à l'Université de Yaoundé I, pour les discussions scientifiques et sa forte implication dans le travail de fond.

Qu'il trouve ici toute ma gratitude.

J'adresse mes remerciements à EDER. C. LIMA, Professeur à l'Institut de Chimie de l'Université Fédéral de Rio Grande do Sul, Brésil, pour certains réactifs utilisés dans ce travail.

Je tiens également à remercier Dr CHIMENI. Y. Désiré, Dr BOYOM.T. Franck et Dr J.B. TARKWA pour certaines caractérisations réalisées respectivement à l'Université de Laval, Canada, à l'Université Catholique de Louvain, Belgique et à l'Université de Paris-Est, France. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux enseignants du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé I. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance pour la formation qu'ils m'ont donnée.

Je remercie sincèrement Dr. Serge NJEPANG, pour ses encouragements et son assistance permanente.

Je remercie tous mes aînés de L'équipe de recherche Physico-Chimie de l'Environnement :

Dr S. NZALI, Dr M. FOUODJOUO, Dr A. DAOUDA, Dr SADOU D. Dr A. TIYA, Dr TADOM, H. MOSSAK pour leurs franches collaborations, l'esprit d'équipe et les discussions scientifiques partagées avec eux.

Je dis un grand merci à mes camarades et cadets du laboratoire : Dr J.B. TARKWA, Dr B. SOP TAMO, Dr A. POUPI, DIFFO DJIMELI, TABAKAM, M. PEDEKWANG, P. BOROHOUL, pour leurs encouragements, leur sympathie, leur dévouement, leurs franches collaborations, l'esprit d'équipe et les discussions scientifiques partagées avec eux dans le cadre de ce travail. Merci pour leur amitié et les innombrables heures de dissertation, sur toute l'actualité.

Je remercie ma famille, tous mes cousins et cousines, oncles et tantes, parents, et proches qui me soutiennent depuis longtemps ; plus particulièrement aux familles TALLA, KAMAMO et TOUSSOM pour leur assistance permanente.

SOMMAIRE

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iv
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES ABREVIATIONS	xi
RÉSUMÉ.....	xii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1. Généralités sur la pollution.	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Pollution de l'eau	6
I.1.3. Paramètres de la pollution de l'eau	6
I.2. Généralités sur les colorants industriels.....	8
I.2.1. Définition	8
I.2.2. Classification des colorants.....	9
I.2.3. Toxicité des colorants synthétiques cibles	12
I.2.4. Contraintes et législation des colorants au Cameroun	14
I.3. Procédés d'élimination des colorants organiques	15
I.3.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption	15
I.3.2 Procédés d'Oxydation Avancée.....	29
I.3.3. Dégradation des polluants organiques par plasma.....	34
I.3.4. Décharge glissante ou « Glidarc »	39
Conclusion	40
Chapitre 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	42
II-1 Matériel.	43
II-1-1 Réactifs chimiques et préparation des solutions synthétiques.	43
II-1-2 Dispositif expérimental de la décharge glissante.....	46
II-1-3 Mise en œuvre des échantillons de sciures de cortex des cabosses de cacao	48
II-2- Méthodes expérimentales.....	49
II-2-1 Méthodes de caractérisation des biosorbants	49

II-2-2 Techniques analytiques.....	52
II-2-3 Méthodologies des expériences de biosorption en mode « batch ».....	54
II-2-4 Méthodologies des expériences de couplage plasma/biosorption	56
II-2-5 Etude de la désorption.....	57
Chapitre 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	58
III.1. Caractérisations des matériaux adsorbants.....	59
III.1.1 Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN}).....	59
III.1.2. Diffraction des rayons X	60
III.1.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge.	61
III.1.4 Thermogravimétrie (ATG/ATD).....	64
III.1.5. Analyse par microscopie électronique (MEB)	66
III.1.6. Détermination de la Surface spécifique	68
Conclusion	69
III-2. Biosorption d'un colorant cationique et d'un colorant anionique par les fibres de cacao non traitées et traitées par plasma glidarc.	70
III.2.1. Conditions optimales de l'adsorption des colorants par les sciures de cacao traitées et non traitées.	71
III.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption.	77
III.2.3 Isothermes d'adsorption de l'Azur II et du RR-2 par les sciures de cortex des cabosses de cacao traitées et non traitées.	82
III.2.4. Influence de la température et étude thermodynamique.	86
III.2.5 Mécanisme de biosorption proposé.....	89
Conclusion	90
III.3. Elimination par couplage plasma glidarc/biosorption d'un colorant cationique (Azur II) et d'un colorant anionique (RR-2).	92
III.3.1. Etude de la décoloration de l'Azur II et du RR-2 par couplage.....	92
III.3.2. Modélisation des cinétiques de décoloration.	95
III.3.3. Etude comparative de la minéralisation de l'Azur II et du RR-2 par traitement plasma seule et par couplage.	99
III.3.4. Evolution du pH lors du traitement plasma.....	102
Conclusion	104
III.4. Optimisation du procédé de traitement couplant plasma et biosorption : Application à l'élimination du Vert de Malachite.	105
III.4.1. Etude de la désorption et du recyclage.....	105

III.4.2. Estimation du bilan et du coût énergétique de traitement.	107
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	111
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	115
ANNEXE	127
PUBLICATION	134

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Weber., 1963).....	16
Figure 2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (Giles.C.H., 1974)..	19
Figure 3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.	24
Figure 4: Représentation schématique des différents types de pores.....	25
Figure 5: Cacaoyer, la feuille, la cabosse et les fèves.....	27
Figure 6: Cacaoyer (théobroma cacao).....	28
Figure 7: Cabosses de cacao.....	28
Figure 8: Modifications chimiques de la cellulose les plus rencontrées (Adil., 2011).....	29
Figure 9: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	34
Figure 10: Etats de la matière (Benstaali.B., 2001)	35
Figure 11: Dispositif expérimental de création du plasma (Held., 1994).	35
Figure 12: Variation de la température des espèces lourdes T_g et des électrons T_e dans un plasma en fonction de la pression (Pointu., 1983).	36
Figure 13: Evolution du pH d'une solution de soude en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide	38
Figure 14: Structure de l'Azur II.....	44
Figure 15: Structure du Rouge Réactif 2 (RR-2)	44
Figure 16: Structure du Vert de Malachite (VM).....	45
Figure 17 : Dispositif expérimental du plasma « Glidarc » utilisé.....	46
Figure 18: Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante.....	47
Figure 19: Schéma de principe de la spectroscopie UV-Visible.....	53
Figure 20: points isoélectriques du biosorbant avant et après traitement au plasma..	59
Figure 21: Modèles DRX de CPHN et de CPHP	60
Figure 22: Spectre FTIR de CPHN et CPHP	61
Figure 23: Courbes ATG et DTG de: (a) CPHN; (b) CPHP.....	65
Figure 24: Images MEB des fibres de cacao modifiées et non modifiées.	67
Figure 25: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N_2 sur les CPHN et CPHP.	69
Figure 26: Influence du pH sur la biosorption de l'Azur II (a); RR-2 (b) sur les biosorbants CPHN et CPHP.....	71
Figure 27: Influence de la dose adsorbante (Azur II).....	73
Figure 28 : Influence de la dose adsorbante (RR-2).	74

Figure 29: Influence de la taille des particules sur la biosorption des colorants Azur II (A) et RR-2 (B) sur les biosorbants CPHN et CPHP.	74
Figure 30: Influence de la concentration initiale sur le taux d'élimination de l'Azur II par les fibres CPHN et CPHP.	76
Figure 31: Influence de la concentration initiale sur le taux d'élimination de RR-2 par les fibres CPHN et CPHP.	76
Figure 32: Courbes cinétiques de la biosorption: Influence du temps de traitement sur le taux d'élimination d'Azur II (a) et de RR-2 (b).	77
Figure 33: Représentation graphique de la modélisation des cinétiques de l'Azur II (a) et du RR-2 (b) pour CPHN et CPHP, le modèle de pseudo-second-ordre fit linéaire.	79
Figure 34: Courbe de la diffusion Intraparticulaire.	79
Figure 35: Représentation graphique des isothermes simples de l'adsorption de l'Azur II [CPHN (a) ; CPHP(b)] et du RR-2 [CPHN (a) ; CPHP (b)].	83
Figure 36: Influence de la température sur l'adsorption des deux colorants. (a) Azur II: $C_0 = 25\text{mg/L}$; (b) RR-2: $C_0 = 100\text{mg/L}$	86
Figure 37: Courbe $\log K (q_e/C_e) = f (1/T)$ de l'adsorption des colorants (a) Azur II; (b) RR-2) sur CPHN et CPHP.	88
Figure 38: Mécanisme de biosorption des colorants Azur II (a) et RR-2 (b) par les biosorbants CPHN et CPHP.	90
Figure 39: Taux de décoloration de l'Azur II lors du couplage ($C_0: 25 \text{ mg/L}$, $\text{pHi } 10$, dose du biosorbant : 1 g/500mL).	92
Figure 40: Taux de décoloration de RR-2 lors du couplage ($C_0: 100 \text{ mg/L}$, $\text{pHi } 2$, dose de biosorbant : $1,5 \text{ g/500mL}$).	93
Figure 41: Spectre UV-visible de l'effluent synthétique d'Azur II avant et après traitement par plasma seul, plasma couplé à CPHN et plasma couplé à CPHP.	95
Figure 42: Spectre UV-visible de l'effluent synthétique de RR-2 avant et après traitement par plasma seul, plasma couplé à CPHN et plasma couplé à CPHP.	95
Figure 43: Modèles cinétiques pseudo-premier ordre : (a) RR-2 ; (b) Azur 2.	98
Figure 44: Modèles cinétiques pseudo-second ordre de : (a) RR-2 ; (b) Azur II.	98
Figure 45: Evolution et taux d'abattement du COT de l'Azur II avec le temps de traitement.	100
Figure 46 : Evolution et taux d'abattement du COT du RR-2 avec le temps de traitement.	100
Figure 47: Evolution et taux d'abattement du COT de l'Azur II avec le temps de post-décharge.	101

Figure 48: Evolution et taux d'abattement du COT du RR-2 avec le temps de post-décharge.	102
Figure 49: Evolution du pH en fonction du temps de traitement Azur II	103
Figure 50: Evolution du pH en fonction du temps de traitement RR-2	103
Figure 51: Taux de désorption obtenus avec différents éluant	106
Figure 52: Evolution du taux de décoloration lors du couplage plasma/BP recyclé et non recyclé.	106

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Principaux groupements chromophores et auxochromes (Barka., 2008).....	9
Tableau II: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile (Demirbas., 2009).....	12
Tableau III: Normes Camerounaises de rejet des effluents liquides des industries textiles (Doubla .A, 2008).....	15
Tableau IV: Différence entre la physisorption et la chimisorption (EL Bakouri., 2006).....	18
Tableau V: Inventaire des principales fibres disponibles au plan mondial (Rowell et al., 1997 ; Gandini et al., 2002).....	26
Tableau VI: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.	30
Tableau VII: Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux HO [•] (Souhaila., 2011).....	32
Tableau VIII: Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux HO [•] par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.....	33
Tableau IX: Couples Redox et leurs potentiels	38
Tableau X: Produits chimiques utilisés dans cette étude.	43
Tableau XI: Pics caractéristiques de l'analyse FTIR	63
Tableau XII : propriétés texturales obtenues par des études d'adsorption/désorption de N ₂ sur les fibres traitées au plasma (CPHP) et non traitées (CPHN).....	68
Tableau XIII: Paramètres cinétiques d'élimination de l'Azur II et RR-2 par CPHN et CPHP comme biosorbants.....	80
Tableau XIV: Valeurs estimée des paramètres du modèle cinétique de « Weber and Morris ».	81
Tableau XV: Paramètres des isothermes de biosorption de l'Azur II et de RR-2, utilisant CPHN et CPHP comme biosorbants..	84
Tableau XVI: Paramètres thermodynamiques de la biosorption des colorants Azur II et RR-2 sur les biosorbants CPHN.....	87
Tableau XVII: Variation de la charge surfacique des sciures de cabosse de cacao en fonction du pH.	89
Tableau XVIII: Paramètres cinétiques d'Azur II et de RR-2.....	97
Tableau XIX: Estimation du coût énergétique du processus de décoloration du VM.....	108
Tableau XX: Estimation du coût énergétique du processus de minéralisation du VM	108

LISTE DES ABREVIATIONS

- PCB** : Polychlorobiphényle
DBO : Demande biologique en oxygène.
DCO : Demande chimique en oxygène.
MES : Matières en suspension.
STD : Solides totaux dissous.
NTU : Nephelometric turbidity unit
POA : Procédé d'oxydation avancée
Glidarc : Arc électrique glissant
Te : Température des électrons
Tg : Température des espèces lourdes
ETL : Equilibre thermodynamique local
MOX : Matières oxydables
CPHN (ou BN): Biosorbant naturel
CPHP (ou BP) : Biosorbant prétraité au plasma
DBD : Décharge à barrière diélectrique
CLHP : Chromatographie liquide haute performance
BET : Brunauer - Emmett – Teller
MEB : Microscope électronique à balayage
SEM: Scanning electron microscopy
HPLC: Chromatographie liquide haute performance
pH_{PCN} : pH du point de charge nulle.
IRTF : Spectroscopie infrarouge transformé de Fourier.
DRX : Diffraction des rayons X.
ATG : Analyse thermogravimétrique.
DTG: Dérivée thermogravimétrique.
RR-2 : Reactive red 2 (Rouge de réactif 2)
Azur II : Bleu d'azur II
VM : Vert de malachite
COT : Carbone organique total.
TC : Carbone total
I.U.P.A.C: International Union of Pure and Applied Chemistry
D-R : Isotherme de Dubinin-Radushkevich
ESH : Electrode standard à hydrogène

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur la modification des propriétés de surface des sciures de cortex des cabosses de cacao (déchets d'exploitation de cacao) par plasma « glidarc » en vue de l'élimination des colorants textiles en solution aqueuse. La particularité de ce procédé porte sur l'effet synergétique de l'adsorption chimique à la surface des biosorbants et de l'action oxydante des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) produits dans le milieu entraînant la minéralisation des molécules organiques. Les cabosses de cacao non traitées (CPHN) et traitées par plasma « glidarc » (CPHP) ont été caractérisées par la mesure du point de charge nulle (pH_{PCN}), la spectroscopie Infrarouge transformé de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG), l'Isotherme d'adsorption d'azote N_2 (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les variables expérimentales telles que le pH initial, la taille des particules, la dose des biosorbants, le temps de contact et la température ont été optimisés pour caractériser l'adsorption sur CPHN et CPHP des colorants anioniques et cationiques. Les résultats montrent que l'élimination du colorant cationique (Azur II) est favorable aux pH basiques (pH 10) alors que le colorant anionique (« Reactive Red 2 » ou RR-2) est favorable aux pH acides (pH 2). Le temps minimum d'équilibre pour les colorants Azur II et RR-2 a été obtenu après 40 et 240 minutes, respectivement. La cinétique d'adsorption et les données isothermes obtenues ont été mieux décrites par un modèle cinétique de pseudo-second ordre et par une combinaison des modèles isothermes de Langmuir-Freundlich. Afin de réduire le temps et le coût énergétique de traitement, l'élimination de ces polluants (Azur II et RR-2) par un procédé couplant plasma « glidarc » et biosorption simultanément dans le réacteur a été évaluée. Les résultats obtenus ont permis de montrer que ces polluants disparaissent rapidement des solutions avec ce procédé. Après 5 min de traitement de l'Azur II par ce procédé, on obtient un taux d'abattement de 91,12% ; et pour RR-2 on obtient 78,13% après 10 min de traitement. Les constantes cinétiques ont été déterminées. Les mesures du COT dans les conditions optimales ont montré que ce procédé augmente le taux de minéralisation du traitement plasma seul d'environ 25% pour la solution d'Azur II (soit 38,60% plasma/BP contre 13,58% plasma seul) et d'environ 21% pour la solution de RR-2 (soit 58,79% plasma/BP contre 37,67% plasma seul). Ces taux de minéralisation augmentent en post-décharge temporelle (solution laissée dans les conditions ambiantes après traitement). Afin d'optimiser le procédé et d'évaluer la possibilité de réutilisation des biosorbants pollués, des expériences de désorption et de recyclage menées sur un autre colorant cationique, le Vert Malachite (VM) démontrent que la sciure de cortex de

cacao comme biosorbant peut être réutilisée plusieurs fois. Ce travail montre que le plasma froid permet de valoriser les résidus agricoles issus de la biomasse végétale locale ; ces résidus modifiés par plasma constituent une bonne solution alternative comme biosorbants pour l'élimination de plusieurs types de polluants coexistant en solution aqueuse.

Mots clés: Cortex des cabosses de cacao, Biosorption, Plasma "glidarc", Effet synergétique, Colorants textiles, Etudes cinétique et thermodynamique.

ABSTRACT

This study is based on the modification of surface properties of Cocoa shell by gliding arc plasma for the removal of textile dyes in aqueous solution. Removal of cationic dye, Azur II, and anionic dye, Reactive Red 2 (RR-2) from aqueous solutions, has been successfully achieved by using a modified agricultural biomaterial waste: cocoa shell husk (*Theobroma cacao*) treated by gliding arc plasma (CPHP). The biomass in its natural form CPHN and modified form CPHP was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), thermo gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), XRD analysis, BET analysis and point of zero charge (pHpzc). Experimental variables such as initial pH, contact time, particle size, sorbent dosage and temperature were optimized for adsorptive characteristics of CPHN and CPHP. The results show that the removal of the Azur II dye was favorable in the basic pH region (pH 10) while the Reactive Red 2 dye was favorable in the acidic pH region (pH 2). The minimum equilibrium time for Azur II and RR-2 dye was obtained after 40 and 240 min, respectively. The adsorption kinetics and isotherm data obtained were best described by a pseudo-second-order kinetic rate model and a combination of Langmuir-Freundlich isotherm models. The thermodynamic parameters of biosorption (ΔH° ; ΔS° and ΔG°) were calculated and indicated that the biosorption process for CPHN and CPHP was exothermic and spontaneous in nature. In order to reduce the treatment time and to improve the efficiency of the discolouration process of dyes solutions (RR-2 and Azur II) observed on the previous; the Azur II and RR-2 solutions were treated in three different experimental processes: in-situ treatment by plasma alone, in-situ treatment by plasma coupled with CPHN and in-situ treatment by plasma coupled with CPHP. The combination of the plasma and the biosorbents improved the discolouration efficiency of plasma alone from 18.08% to 79.14% and 18.08% to 91.12% respectively for CPHN and CPHP biosorbents after five minutes exposure time for cationic dye Azur II and from 16.09% to 58.93% and 16.09% to 78.13% after ten minutes exposure time for anionic dye RR-2. Desorption and recycle experiments conducted on the other textile dye, malachite green (MG) demonstrate that cocoa shell as biosorbent can be reuse several times. This work indicates that the plasma-treated raw materials are good alternative multi-purpose sorbents for the removal of many coexisting pollutants from aqueous solutions.

Keywords: Cocoa shell, Biosorption, Gliding arc plasma, synergetic effect, Textile dyes, Kinetic and thermodynamic studies.

INTRODUCTION GENERALE

La contamination des eaux par les colorants synthétiques est l'un des problèmes environnementaux majeurs dans le monde. Ces colorants synthétiques le plus souvent rejetés par les effluents d'origine industrielle tels que les industries du textile, du cuir, de l'agroalimentaire, des peintures et cosmétiques ont des effets toxiques et cancérigènes chez l'homme (**Ratna and Pahdi., 2012**) et conduisent également à un déséquilibre de l'écosystème aquatique (**De Sousa et al., 2012**). Les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter ces substances qui sont difficilement biodégradables (**Hammani et al., 2008**). Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement recommandées pour que ces dernières puissent remplir les conditions de rejet exigées. Compte tenu de la complexité des rejets et des coûts des techniques de traitements classiques, de nombreuses recherches menées ces dernières décennies ont porté sur les procédés d'oxydation avancée (POA) (**Czernichowski., 1994**). Ces procédés sont centrés sur la réactivité du radical hydroxyle (HO^\bullet) qui, en milieu aqueux, réagit rapidement avec les molécules organiques. Les procédés d'oxydation avancée (POA) incluent l'oxydation chimique en phase homogène et/ou hétérogène et les procédés de décharge électrique (tels que les plasmas froids) (**Doublet et al., 2003**). L'un d'entre eux, la décharge électrique glissante ou « glidarc » peut être bien adaptée à l'environnement industriel avec des coûts de fonctionnement et d'investissement modestes (**Djepang et al., 2014**).

La technologie du plasma « glidarc » a déjà montré son efficacité dans la dépollution des eaux usées de rejets déversés par plusieurs industries (textiles, brasseries, tanneries, abattoirs, etc.), ainsi que dans la dégradation de certains polluants organiques récalcitrants que l'on retrouve le plus souvent dans ces eaux (**Fouodjouo et al., 2013 ; Abba et al., 2014**). Cependant, il a été constaté d'une part que certains polluants résistent encore à cette technologie, et d'autre part qu'une dégradation complète de ces polluants par plasma « glidarc » seul peut nécessiter un temps de traitement assez long, posant un problème de coût énergétique de la méthode pour les industries. D'où la nécessité de chercher de nouvelles alternatives afin de réduire le coût de traitement et d'optimiser cette technique de dépollution.

L'effet combiné du procédé plasma « glidarc » et de la biosorption est une hypothèse pouvant remédier à la situation. Cette hypothèse vise à exploiter d'une part les propriétés acidifiantes (liées aux radicaux NO°) du plasma pour activer la surface des fibres afin d'accroître les sites d'adsorption ; et d'autre part les propriétés oxydantes (liées aux radicaux HO°) pour rendre la surface de ces matériaux plus hydrophiles et faciliter ainsi l'adhésion des colorants. En effet, les plasmas non-thermiques d'air humides tels que la décharge électrique glissante génèrent automatiquement des espèces réactives qui sont le plus souvent les

radicaux HO° et NO° (Czernichowski et al., 1996). L'interaction entre ces espèces réactives et la surface des solides placés dans les réacteurs plasmas crée à la surface de ces matériaux des fonctionnalités chimiques par incorporation des groupes hydroxyles (-OH), carbonyles (-CO) et carboxyles (-COOH) (Desmet et al., 2009; Omer Yavuz et al., 2013) qui peuvent accroître considérablement leur capacité d'adsorption. Ces groupes hydrophiles formés à la surface des fibres peuvent également fixer les molécules de polluants organiques en solution aqueuse pour les stabiliser et faciliter l'action des radicaux HO° sur ces polluants lors d'un traitement *in-situ*.

L'objectif de cette thèse est donc d'exploiter les propriétés du plasma « glidarc » pour valoriser les déchets agricoles (cas des cabosses de cacao) rejetés dans les champs traditionnels au Cameroun. Ces déchets sont ensuite appliqués pour l'élimination des colorants textiles des effluents industriels. Ceci met en évidence la dépollution économe dont l'intérêt est de valoriser les déchets (agricoles) en les utilisant pour traiter d'autres déchets (colorants).

Ce travail est présenté en trois chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur la pollution de l'eau, les colorants textiles, les fibres lignocellulosiques et les procédés de dépollution. Un accent particulier sera mis sur le processus d'adsorption et les procédés d'oxydation avancés (POA) notamment les plasmas non-thermiques.

Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord la description du mode de mise en œuvre des coquilles de cacao et ensuite l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le troisième chapitre sera subdivisé en quatre parties. La première partie portera sur la caractérisation des fibres de cacao non traitées et traitées par plasma « glidarc » utilisées comme matériaux adsorbants. L'étude de l'adsorption des colorants cationiques (Bleu d'Azur II ou AZII) et anioniques (Rouge réactif 2 ou RR-2) par ces matériaux adsorbants fera l'objet de la deuxième partie. Dans la troisième partie, il sera question de faire une étude synergétique de la dégradation par plasma et de la biosorption dans le réacteur et de comparer les résultats obtenus à ceux de la biosorption seule d'une part et du traitement plasma seul d'autre part. Dans la dernière partie, afin d'optimiser ce procédé couplant plasma/biosorption, l'étude de la désorption d'un autre colorant cationique, le Vert Malachite ou VM et de l'évaluation du coût énergétique de traitement ont été effectuées.

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur la pollution.

I.1.1. Définition

La pollution est par définition une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine. Cette pollution s'opère suite à une modification des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. La pollution modifie directement ou indirectement, à court ou long terme, l'utilisation qu'on peut faire d'une ressource (agricole, en eau, en produits biologiques ou encore au niveau de ses fonctions récréatives). Globalement, il existe deux principales causes de pollution (**Mustel., 1992 ; Boeglin et al., 2008 ; Trifi Beyram., 2012**) :

➤ **La pollution géonique (d'origine naturelle)**

Les roches des chaînes montagneuses sont en effet riches en polluants naturels. Les sols ou sédiments localisés dans ces contextes géographiques particuliers, affichent des concentrations naturelles élevées en Arsenic, antimoine, fluor, nickel ou sélénium, bien supérieures aux normes sanitaires définies au niveau mondial. Ces polluants se diffusent progressivement et peuvent affecter l'eau qui transite dans ces sous-sols.

➤ **La pollution d'origine anthropique.**

- ✓ **La production d'énergie** est la source de pollution qui va de pair avec la civilisation industrielle moderne. En effet, que ce soit l'usage des combustibles fossiles, ou l'exploitation de l'énergie nucléaire, l'activité de production d'énergie est fatalement liée à la production d'agents polluants : de l'extraction de la ressource (pétrolière ou nucléaire) à la consommation, ou encore à l'élimination des déchets secondaires.
- ✓ **Les activités industrielles**, en particulier métallurgiques et chimiques sont la deuxième cause de pollution de l'eau et une fois encore tant au niveau de la production que de la consommation. De nos jours, 120000 espèces chimiques différentes sont commercialisées, et ce chiffre s'accroît d'un millier par an. Toutes ces substances, d'une manière ou d'une autre, influent sur l'environnement et bien souvent il est difficile d'identifier leur mode d'action à l'avance.
- ✓ **L'agriculture moderne** est devenue une cause essentielle de la pollution des eaux et des sols (il est impératif de retenir que la pollution des sols entraîne forcément la pollution des eaux par des phénomènes de ruissellement). En effet, l'usage d'engrais chimiques et de pesticides à fortes doses peut être clairement apparenté aux armes

chimiques. Les pollutions agricoles sont d'autant plus sournoises qu'elles sont diffuses dans les milieux et sont souvent répandues sur de vastes surfaces.

I.1.2. Pollution de l'eau

Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence dans l'eau d'agents physiques, chimiques ou biologiques issus des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques. Les sources de la pollution de l'eau peuvent être (**Sareh Rezaei et al., 2011**) :

- Thermique à cause des eaux de refroidissement des centrales thermiques ou nucléaires, des industries métallurgiques...
- Microbiologique à cause des eaux de vannes (issues des WC), élevages...
- Mécanique à cause des eaux riches en matières minérales ou organiques en suspension (gravières, mines...).
- Radioactive à cause des eaux usées des hôpitaux et des centrales nucléaires.
- Organique à cause des eaux domestiques, industries agroalimentaires...
- Nutritives à cause des eaux domestiques, pollution diffuse agricole (excès d'azote et de phosphore).
- Toxique à cause de certaines eaux industrielles.

I.1.3. Les paramètres de la pollution de l'eau

Il est possible de caractériser et d'évaluer la pollution de l'eau à travers l'estimation des paramètres de pollution des eaux dont les plus significatifs sont les suivants : les Paramètres organoleptiques, physico-chimiques et ceux liés à la teneur en oxygène.

I.1.3.1. Les paramètres organoleptiques

Ils sont perceptibles grâce aux organes de sens. On peut avoir entre autre : la couleur, l'odeur, la saveur et la turbidité (**Lowe et al., 1995**).

- **La couleur** : Elle résulte de l'absorption sélective des radiations lumineuses dans le domaine du visible.
- **L'odeur** : Elle se définit comme l'ensemble des sensations perçues par l'organe olfactif en flairant certaines substances volatiles.
- **La saveur** : C'est l'ensemble des sensations gustatives et olfactives perçues à la suite de la stimulation par certaines substances solubles des bourgeons ou papilles gustatives.

- **La turbidité** : Elle est l'appréciation de l'abondance des matières en suspension finement divisées (argiles, limons grains de silice, matières organiques) dans l'eau. La néphélométrie est utilisée pour mesurer la turbidité en unité N.T.U. On a ainsi les caractéristiques suivantes (**Rodier et al., 1984**) :
 - ✓ NTU < 30 pour une eau légèrement trouble ;
 - ✓ NTU > 50 pour une eau trouble.

I.1.3.2. Les paramètres physico-chimiques

On peut citer : le pH, la température, la conductivité et Les matières en suspension (MES).

- **Le potentiel d'hydrogène (pH)**

Le pH d'une solution mesure la concentration en ions hydronium (H_3O^+). La valeur du pH étant toujours comprise entre 0 et 14, conditionne l'équilibre acido-basique en solution et peut le déplacer vers la formation des composés ou éléments plus ou moins toxiques. Une diminution considérable de la valeur du pH entraîne une solubilisation des métaux lourds ainsi que leurs sels et leurs hydroxydes (**Rodier et al., 1984**).

- **La température**

C'est un facteur important pour la vie aquatique. L'augmentation de la température due aux activités industrielles affecte les propriétés physico-chimiques de l'eau et peut avoir des graves conséquences sur le métabolisme des êtres vivants.

- **La conductivité et les solides totaux dissous (STD)**

La conductivité mesure la capacité d'une eau à conduire le courant électrique. La mesure de la conductivité permet d'évaluer approximativement la minéralisation d'une eau et de suivre son évolution.

- **Les matières en suspension (MES)**

Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond. Elles diminuent la luminosité dans l'eau, freinant ainsi la photosynthèse. Les espèces végétales se développent difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent (**Degremont., 1989**).

I.1.3.3. Les paramètres liés à la teneur en oxygène

- **Le carbone organique total (COT)**

Le carbone organique total représente la totalité de carbone associé aux composés organiques contenus dans les matières dissoutes ou en suspension dans l'eau. Il permet

d'apprécier la dégradation des matières organiques. Sa mesure se fait par oxydation après élimination de l'anhydride carbonique lié au carbonate et au bicarbonate par usage d'un acide **(Rodier et al., 1996)**.

➤ **La demande chimique en oxygène (DCO)**

Elle représente la quantité d'oxygène (en mg/L) nécessaire à l'oxydation sous l'action d'un oxydant chimique énergétique de l'ensemble des matières organiques et minérales biodégradables ou non. La DCO exprime la quantité d'oxygène fournie par les bichromates de potassium et nécessaire à l'oxydation des matières organiques (glucides, lipides, protéines) présentes dans les eaux résiduaires ainsi que toutes les autres substances chimiques contenues dans les eaux polluées **(Rodier et al., 1996)**.

➤ **La demande biochimique en oxygène (DBO)**

Elle exprime la quantité d'oxygène (en mg/L) nécessaire à l'oxydation sous l'action des microorganismes des matières organiques présentes dans l'eau. La mesure de la DBO permet d'évaluer le contenu d'une eau en matières organiques biodégradables c'est-à-dire le degré de pollution et sa qualité. La DBO peut être caractérisée par les besoins en oxygène des bactéries épuratrices. Cette valeur est d'autant plus intéressante que beaucoup de stations épurent par voie bactériologique. L'évolution de la DBO peut permettre de suivre la dégradation des composés organiques (glucides, lipides, protides). Conventionnellement, on détermine la demande biochimique en oxygène pendant 5 jours (DBO 5), ce qui ne mesure que l'effet des transformations biochimiques relatives à la plus grande partie des composés carbonés et ne prend pas en compte la nitrification (elle s'exprime en mg/L d'oxygène consommé) **(Rodier et al., 1996)**.

I.2. Généralités sur les colorants industriels.

I.2.1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense **(Barka., 2008)**. Le **tableau I** donne les groupements

chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons p conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Capon., 1999).

Tableau I: Principaux groupements chromophores et auxochromes (Barka., 2008)

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.2.2. Classification des colorants

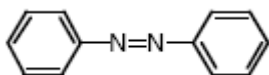
Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité (Rangabhashiyam et al., 2013).

I.2.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

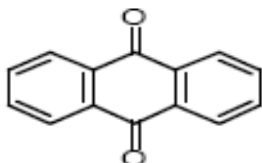
➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (Bauer et al., 2001). Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga et al., 1986).



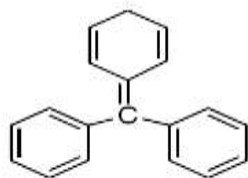
➤ **Les colorants anthraquinoniques**

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose.



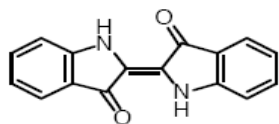
➤ **Les colorants triphénylméthanés.**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes (**Hamami et al., 2008**). Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille (**Barka., 2008**).



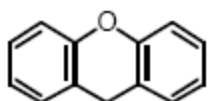
➤ **Les colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



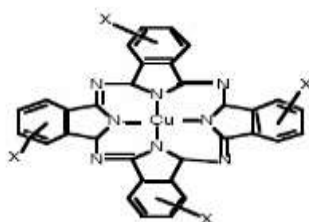
➤ Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



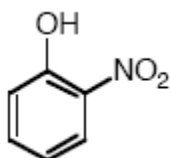
➤ Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



➤ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



I.2.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la

solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le **tableau II** on représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau II: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile (Demirbas., 2009).

Classe de colorant	description
acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

I.2.3. Toxicité des colorants synthétiques cibles

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Le choix des colorants cibles a été guidé par certains critères notamment :

- Composés organiques utilisés comme colorants dans l'industrie textile,
- volatilité très faible,
- colorants acides ou anioniques et colorant basiques ou cationiques afin de voir l'action comparée des fibres de cacao sur ces deux types de colorants.

Les colorants organiques sélectionnés sont : le Bleu d'Azur II (Azur II) ; le Rouge Réactif 2 (RR2) et le Vert de Malachite (VM).

I.2.3.1. Toxicité du Bleu d'Azur II

Ce colorant a été confondu durant longtemps avec d'autres substances colorantes et il a reçu divers noms, jusqu'en 1891, époque où ROMANOVSKY, biologiste russe, découvre de manière tout à fait fortuite qu'une solution d'éosine mélangée à une solution de bleu de méthylène permet de colorer le noyau de *Plasmodium falciparum* (Protozoaire Hématozoaire, qui détruit les globules rouges) responsable du paludisme (ou malaria, ou fièvre des marais), qui est transmis par un moustique de la famille des Anophèles. Cette coloration très précise en violet carmin est remarquable, car jusque-là, aucun autre réactif ou colorant n'avait pu mettre ce noyau en évidence (**Sorunmu et al., 2006**).

C'est un colorant cationique couramment utilisé dans l'industrie textile et permettant de teindre les vêtements. Les rejets provenant de ces industries peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement. La fixation de l'Azur II sur les fibres utilisées n'atteint toujours pas les 100%. Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement et ceci est dû à des quantités perdues au cours des différentes étapes de teinture par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. L'Azur II en solution aqueuse est toxique et ne doit être dans aucun cas utilisé comme colorant alimentaire. Il tache facilement la peau et peut être responsable d'une agression cutanée (**Sorunmu et al., 2006**).

I.2.3.2. Toxicité du rouge réactif 2 (RR-2)

Actuellement, plus de $7 \cdot 10^5$ tonnes de ces colorants sont produits chaque année dans le monde. Plus de 50% de l'ensemble des colorants utilisés dans différentes industries sont des colorants azoïques (**Zhu et al., 2000**). Il est estimé qu'environ 15% des colorants produits dans le monde sont perdus lors des procédés de synthèse et de traitement des eaux usées. Les effluents non traités de teinture qui sont habituellement utilisés dans l'agriculture ont un sérieux impact sur l'environnement et la santé humaine (**Pourbabae et al., 2006**). Certains de ces colorants comme le Rouge Réactif 2 (colorant anionique) présentent un réel danger sur la santé, ce sont aussi des agents cancérigène et mutagène (**Guyer et al., 2006**). Ils peuvent aussi provoquer l'irritation cutanée et oculaire et l'irritation de tractus respiratoires et digestive s'ils sont inhalés ou digérés. Ce sont aussi une source considérable de pollution de l'anesthétique, l'eutrophisation et les perturbations dans la vie aquatique (**Sauer et al., 2002**).

Devant cette toxicité et la menace que présentent ces colorants, plusieurs études et travaux ont porté sur l'étude de la dégradation des colorants azoïques.

I.2.3.3. Toxicité du Vert de Malachite (VM)

Le Vert de Malachite (colorant cationique) est utilisé comme indicateur coloré pour mettre en évidence la présence de sulfites dangereux pour la santé, comme teinture organique destiné à la coloration de matériaux comme le cuir, le papier ou les textiles. Outre comme colorant, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment) et aussi en aquariophilie. Cependant, en 1992, au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Cela a été confirmé en 2002 par des études officielles réalisées en Suisse. Sa toxicité augmente avec le temps d'exposition, température et concentration. Il a été signalé pour provoquer la cancérogenèse, mutagenèse, les fractures chromosomiques, la tératogénicité et la toxicité respiratoire. Il fait partie de la famille des triphénylméthanes, qui sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères (**Mason et al., 2004**). La nature cancérogène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne ou levure. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN (**Cowman et al., 1996**). Le vert de malachite est facilement converti par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes. Par conséquent le traitement par voie biologique de ce composé est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. Vu les effets néfastes que peuvent causer ce type de colorant, un traitement d'effluent le contenant s'avère d'un grand intérêt avant tout rejets dans le milieu récepteur.

I.2.4. Contraintes et législation des colorants au Cameroun

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. Le Cameroun a adopté une réglementation sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Face au problème de pollution, des pratiques environnementales courantes dans les entreprises du secteur textile camerounais ont été implantées visant la prévention de la pollution. Lorsque le flux maximal apporté par l'effluent est susceptible de dépasser 15 kg/j de MEST ou 15 kg/j de DBO ou 45 kg/j de DCO, les valeurs limites imposées à

l'effluent à la sortie de l'installation avant raccordement à une station d'épuration urbaine ne peuvent dépasser les valeurs des paramètres du **tableau III** ci-dessous qui précise les limites réglementaires pour les industries textiles (**Doubla .A, 2008**).

Tableau III: Normes Camerounaises de rejet des effluents liquides des industries textiles (Doubla .A, 2008).

Paramètres étudiés	Valeurs limites
pH	6 – 9
Matière en suspension	30 mg/l
Chrome (VI)	< 0,10 mg/l
Phénols	0,01 mg/l
Sulfures	0,2 mg/l
Coliformes	400 NPP / 100ml
Couleur	Incolore
Odeur	Inodore
MEST	600 mg/L
DB0₅	800 mg/L
DCO	2 000 mg /L
Azote total (exprimé en N)	150 mg/L
Phosphore total (exprimé en P)	50 mg/L
Température	30°C

Pour les micro polluants minéraux et organiques les valeurs limites sont les mêmes que pour un rejet dans le milieu naturel.

Afin de respecter la législation des colorants au Cameroun, plusieurs procédés ont été mis sur pieds pour pallier au problème de pollution dus à l'usage courant des colorants textiles dans les industries.

I.3. Procédés d'élimination des colorants organiques

I.3.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.3.1.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. *L'adsorption* à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans les

effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât (**Barka., 2008**). La *désorption* est le phénomène inverse de l'adsorption et représente la libération dans la phase liquide des molécules préalablement adsorbées.

Le mécanisme d'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La **figure 1** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

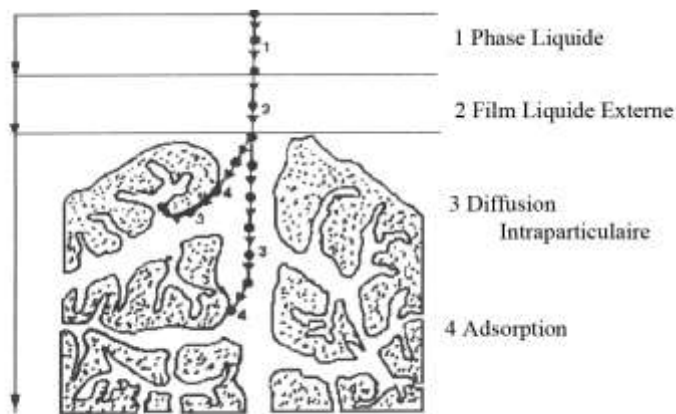


Figure 1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (**Weber., 1963**).

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- ✓ Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ✓ Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Le phénomène d'adsorption résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.3.1.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide (Calvet et al., 1980). La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol (Ferro-Garcia et al., 1998).

I.3.1.3. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol (Calvet et al., 1980). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) (Senesi., 1989). La physisorption est rapide et réversible. Les critères qui permettent de différencier la chimisorption et la physisorption sont rassemblés dans le **tableau IV**.

Tableau IV: Différence entre la physisorption et la chimisorption (EL Bakouri., 2006)

	Adsorption Chimique	Adsorption Physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbat)	Liaisons faibles (force de Van der waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de site de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50KJ/mol	De 100 à 1000KJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans les micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorables suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I.3.1.4. Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

En milieu aqueux, le phénomène d'adsorption peut être étudié en différents régimes, les plus importants sont :

- *Régime statique* (Bath equilibration) : qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant le polluant jusqu'à atteindre l'équilibre, ensuite sur la centrifugation de cette suspension.
- *Régime dynamique* (Flow equilibration) : Dans ce cas, on mesure après passage de la solution du polluant à travers une colonne contenant l'adsorbant, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant (EL Bakouri., 2006).

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La **figure 2** illustre la forme de chaque type d'isothermes.

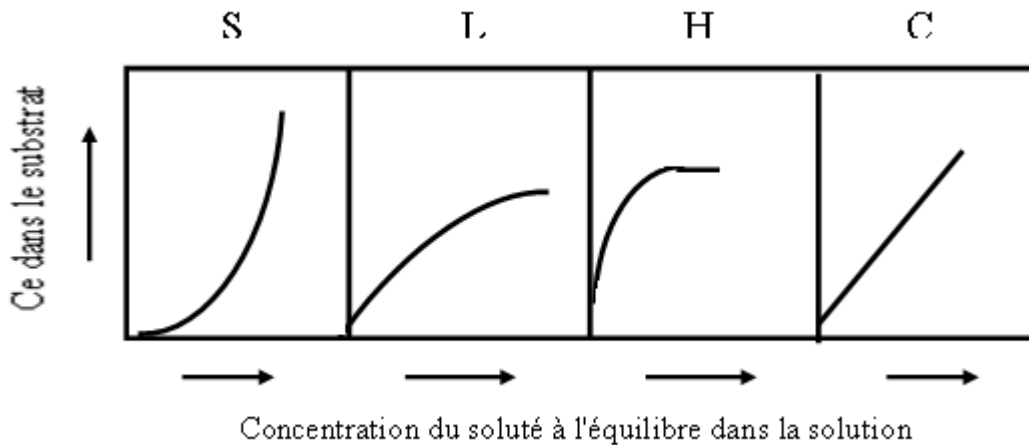


Figure 2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (Giles., 1974).

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses (Giles., 1974):

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

➤ Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

➤ Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der

Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (**Belmouden., 2000**).

➤ **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (**Belmouden., 2000**).

➤ **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (**Belmouden., 2000**).

I.3.1.5. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption.

Plusieurs modèles mathématiques permettent une description satisfaisante du phénomène d'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

➤ **Isotherme de Langmuir**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation (1) :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation (2) (Stumm et al., 1981):

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K \cdot Q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/KQ_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle (Hiemenz., 1986) : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

➤ Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles (Calvet et al., 1980). Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \quad (3)$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique (Stumm et al., 1981) :

$$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \times \ln C_e \quad (4)$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$

➤ **Isotherme de BET (Brunauer, Emmett, Teller)**

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes (**Lautrette., 2004**):

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les molécules successives suivantes.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET s'écrit:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

Où,

V: volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression P

Po: pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience

Vm: volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbant.

C: constante caractéristique du système gaz-solide avec $C = e^{\frac{E-E_1}{RT}}$

E: chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

E1: chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée

R: constante des gaz parfaits

T: température absolue

➤ **Isotherme de Tempkin**

Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption est due aux interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. De plus, ce modèle est une application de l'adsorption de Gibbs où la surface est considérée comme énergiquement homogène (**Maghri et al, 2012**). L'équation de cette isotherme est donnée par (**Din et al, 2013**):

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (6)$$

Où,

B=RT/b_T est une constante liée à l'énergie d'adsorption

R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol)

T est la température (K)

b_T est le potentiel d'adsorption (J/mol)

K_T constante de la liaison à l'équilibre (L/mg)

➤ **Isotherme de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (D-K-R)**

Les isothermes de Langmuir et Freundlich se sont avérées insuffisantes pour expliquer les caractéristiques physique et chimique de l'adsorption. D-K-R est le plus souvent utilisée pour décrire les isothermes d'adsorption dans des systèmes monosoluté (**Ketcha et al, 2011 ; Din et al, 2013**). La forme linéaire de cette isotherme est :

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (7)$$

Où $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ est le potentiel de Polanyi

L'énergie libre d'adsorption est donnée par (**Din et al, 2013**) :

$$\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

➤ **Isotherme d'Elovich**

Cette isotherme est basée sur l'expansion de la cinétique en supposant que les sites d'adsorption croissent exponentiellement avec l'adsorption et est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \theta = K_E C_e \exp(-\frac{Q_e}{Q_m}) \quad (9)$$

Avec K_E (L/mg) la constante d'Elovich et sa forme linéaire est la suivante :

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = -\frac{Q_e}{Q_m} + \ln(K_E Q_m) \quad (10)$$

I.3.1.6. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont les suivants :

➤ **Surface spécifique**

La surface spécifique ou aire massique (en $m^2.g^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc

la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant **Figure 3**.

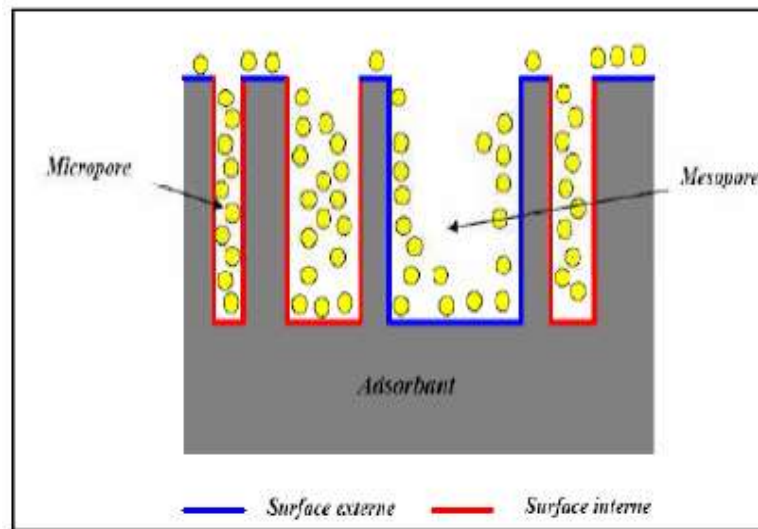


Figure 3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe (Manole., 2007). Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore (Manole., 2007).

➤ porosité

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (**Figure 4**).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- ✓ Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- ✓ Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- ✓ Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

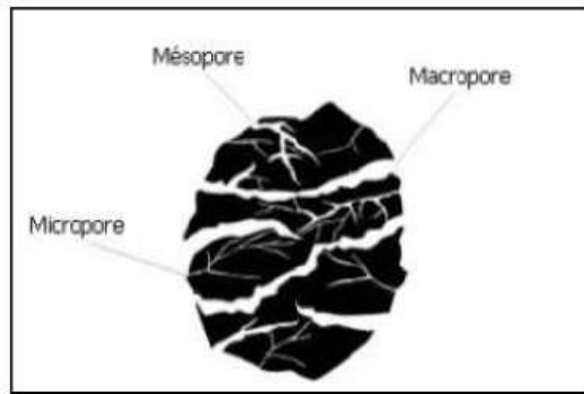


Figure 4: Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif (Yu et al., 2014). Les mesopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption.

➤ **Nature de l'adsorbat**

Moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée (Manole., 2007). De plus, l'adsorption en solution aqueuse croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues (substances organiques qui remplissent les mêmes fonctions et ont des structures semblables) (Errais, 2011).

➤ **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbure, dérivés chlorés, phénol ...) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymère poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine ...) (Errais., 2011).

➤ **pH**

Le pH a des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption car il influence à la fois l'adsorbant et l'adsorbat (Ekpete et al, 2010 ; Ndi et Ketcha, 2013).

I.3.1.7. Utilisation des fibres lignocellulosiques (L.C) comme adsorbants

➤ **Généralités**

Une très grande variété de fibres L.C existe dans la nature, parmi lesquelles les fibres lignocellulosiques du bois qui sont les plus utilisées au niveau mondial, spécialement à cause de leur utilisation dans la fabrication des pâtes à papiers et pâtes à dissoudre, dans les

industries du mobilier et la construction, et aussi comme combustible (**Reyne et al., 1990**). Le **tableau V** représente les principales fibres disponibles dans le monde.

Tableau V: Inventaire des principales fibres disponibles au plan mondial (**Rowell et al., 1997** ; **Gandini et al., 2002**)

Source de fibres	Milliers de tonnes fibres sèches par an
Bois	1 750 000
Pailles (blé, riz, orge, avoine, seigle, lin)	1 454 000
Tiges (maïs, sorgho, coton)	970 000
Bagasse de cannes à sucre	75 000
Roseaux	30 000
Bambou	30 000
Fibres de coton	15 000
Tiges (jute, kénaf, chanvre)	8 000
Papyrus	5 000
Péribériennes (jute, kénaf, chanvres)	2 900
Linters de coton	1 000
Alfa, sparte	500
Feuilles (sisal, abaca, henequen)	480
Sabai (herbe à éléphant)	200

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à l'adsorption des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des *déchets agricoles* comme supports d'adsorption (forme naturelle / charbon actif). Les

produits agricoles sont disponibles en grandes quantités dans le monde, en conséquence des quantités énormes de ces produits sont rejetées.

➤ Cas des cabosses de cacao

Les cacaoyers ou cacaotiers (**Figure 5**) appelés *theobroma cacao* (qui signifie : « Nourriture des dieux ») sont des plantes appartenant à la famille des *sterculiaceae* dont on cultive plus dans les forêts tropicales. D'une taille d'environ 4 à 5 m, ces cacaoyers se ramifient à partir de 1 à 1,5 m en plusieurs rameaux portant un système foliaire très dense. Les fleurs, poussant le long du tronc et des grosses branches, donnent entre 10 et 80 fruits, communément appelés « cabosses », contenant 20 à 50 fèves blanches (**Figure 6**). Il existe trois principales variétés de cacao : « *Forastero* », de couleur jaune et parfois rouge quand la cabosse est mûre, « *Criollo* », plus recherchée et plus chère, dont les cabosses à maturité sont rouges ou rouge-oranges, et « *Trinitario* », qui est un hybride des deux variétés précédentes. « *Forastero* » est la variété la plus cultivée en Afrique de l'Ouest et centrale, mais son goût n'est pas aussi agréable que celui des deux autres variétés (**Kokou Edoh Adabe et Lionelle Ngo-Samnack., 2014**). L'Afrique est le plus grand producteur de fèves de cacao au monde avec environ 53% de la production mondiale totale (**Olugbenga et al., 2011**). Les coquilles de cacao sont obtenues après enlèvement des fèves de cacao des fruits et chaque tonne de fèves de cacao sec correspond à environ 10 tonnes de coquilles ou cabosses de cacao (**Figure 7**) considérées comme déchets et abandonnés dans les champs agricoles (**Serra and Ventura., 1999**). Ces déchets agricoles bons marchés et abondantes pourrait être utilisés comme biosorbants pour l'adsorption des colorants textiles en solution aqueuse.

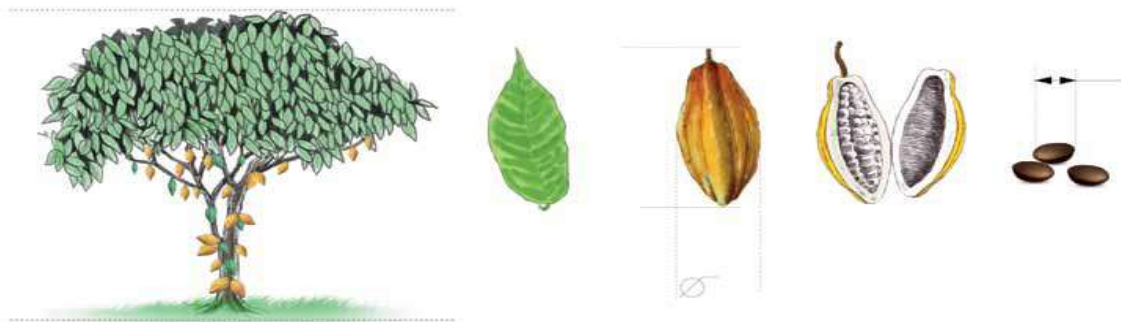


Figure 5: Le cacaoyer, la feuille, la cabosse, les cortex et les fèves.



Figure 6:cacaoyer (théobroma cacao)



Figure 7: cortex de cabosses de cacao

➤ **Modification chimique des fibres lignocellulosiques**

L'utilisation de fibres lignocellulosiques dans l'adsorption des polluants tend à se développer car elle permet de répondre à deux préoccupations : l'utilisation de matériaux d'origine renouvelable et biodégradable et la valorisation de ressources agricoles, notamment pour les pays émergents. Les propriétés de ces matériaux sont bien évidemment intimement liées aux propriétés de chacun de leurs composants, mais également à l'interface fibre-matrice.

La modification chimique des fibres lignocellulosiques revient en réalité à modifier la cellulose qui représente le constituant majoritaire dans ces fibres.

La cellulose est un polymère renouvelable et présente de ce fait un grand intérêt du point de vue industriel. Cependant, son utilisation est limitée vu sa faible solubilité dans différents solvants organiques, du fait des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles des unités glucoses (Adil., 2011). Ce polymère peut être modifié afin d'obtenir des dérivés de cellulose pour diverses applications industrielles (textiles, peintures, vernis), ou technologiques (phase stationnaire chirale pour chromatographie,...). Les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification, l'oxydation et l'éthérisation des groupements hydroxyles de la chaîne moléculaire (figure 8). On peut aussi évoquer le greffage par voie radicalaire.

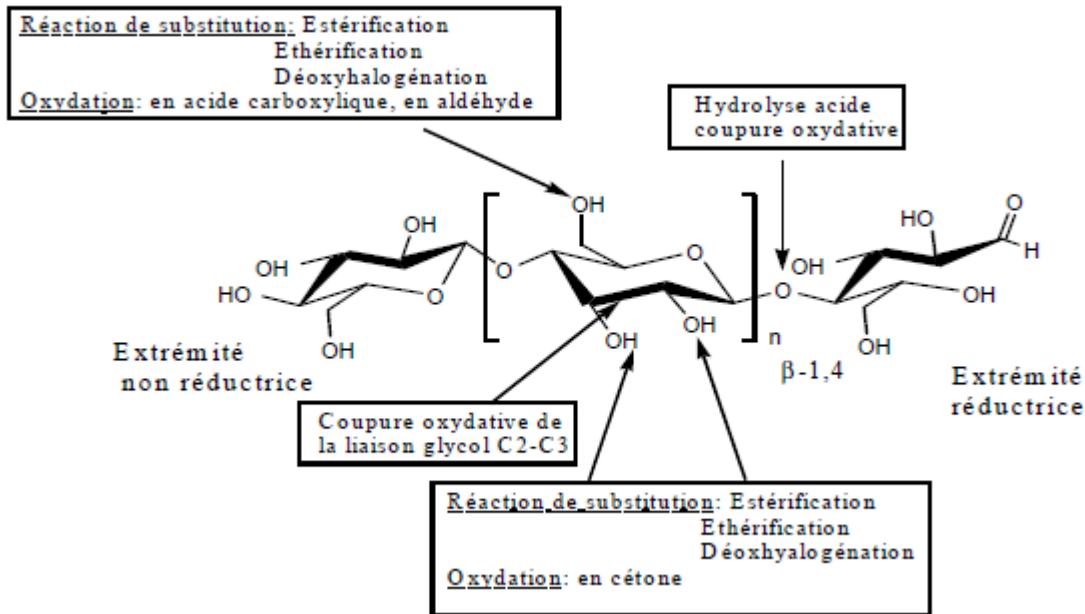


Figure 8: les modifications chimiques de la cellulose les plus rencontrées (Adil., 2011)

La conformation spatiale de la cellulose contrôle ses propriétés physiques et chimiques. Le traitement plasma froid modifie la surface des fibres cellulosiques sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau. De plus, cette technique ne nécessite pas l'usage de solvant et les temps de traitements sont courts.

Les modifications de surface des matériaux après traitement sont dues à un changement de leur composition chimique. Les analyses des fonctions chimiques obtenues à la surface du polymère traité montrent que l'énergie fournie par ce traitement permet de casser les liaisons chimiques C-C et C-H, pour créer des radicaux libres à la surface (Adil., 2011).

I.3.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour *Advanced Oxidation Process*). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$. En effet, le radical $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ENH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ENH}$ à 25°C). Le **tableau VI** résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus

élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ENH}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$). (**Hammami et al., 2008**)

Tableau VI: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
HO[•] (Radical hydroxyle)	2,80
O₃ (Ozone)	2,07
H₂O₂ (Peroxyde d'hydrogène)	1,77
HO₂[•] (Hydroperoxyde)	1,70
MnO₄⁻ (Ion permanganate)	1,67
ClO₂ (Dioxyde de chlore)	1,50
Cl₂ (Chlore)	1,36
O₂ (Oxygène)	1,23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (**Buxton et al., 1988; Haag et al., 1992**). Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures.

I.3.2.1. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle très réactif et produit *in-situ* du milieu réactionnel possède un électron non apparié et un caractère électrophile (**Imamura et al., 1979**). C'est un acide faible, son pKa est égal à 11,9 dans le couple $\bullet\text{OH} / \text{O}^-$, il se trouve sous forme de $\bullet\text{OH}$ à pH acide et neutre. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 188 nm (**Buxton et al., 1988**). Les radicaux hydroxyles sont des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres)

(Janzen et al., 1992) à cause de leur réactivité très élevée. En effet, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production car ils ont une forte réactivité sur les composés organiques (Kesraoui Abdessalem et al., 2010). En milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 11,9$), les radicaux hydroxyles sont convertis en leur base conjuguée O^- (réaction 11).



Ces radicaux hydroxyles sont capables de détruire la majorité des composés organiques et organométalliques, essentiellement par trois types de réaction :

➤ Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



➤ Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles ou hydroxyaryles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.

➤ Transfert d'électrons (oxydoréduction)

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité des réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène, il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau VII):

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires $\text{R}\bullet$;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires $\text{R}\bullet$ qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

Tableau VII: Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux $\bullet\text{OH}$ (Souhaila., 2011).

Réactions
Initiation :
$\text{RH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{H}_2\text{O}$
Propagation :
$\text{R}\bullet + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{RH} + \text{R}'\bullet$
$\text{R}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\bullet$
Terminaison :
$\text{R}\bullet + \text{R}\bullet \rightarrow \text{R-R}$
$\text{R}\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R-OH}$
$\bullet\text{OH} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

I.3.2.2. Réactions parasites

Les réactions des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant la limite du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (**Haag et al., 1992**) ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des $\bullet\text{OH}$ et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, les composés inorganiques présents dans la matrice ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, Fe^{2+}) et /ou les réactifs eux-mêmes (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}) (**Tableau VIII**). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

Tableau VIII: Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux $\bullet\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire

$\bullet\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{HO}^-$	$7,5 \times 10^9$
$\bullet\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$
$\bullet\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$
$\bullet\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}\bullet + \text{HO}^-$	$4,3 \times 10^9$
$\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4\bullet^- + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7$

I.3.2.3. Détermination des constantes cinétiques

La cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques (réaction d'initiation) est régie par une loi cinétique d'ordre 2 selon la **réaction 14**:



La constante de vitesse de cette réaction peut être déterminée par la méthode de cinétique compétitive en mettant en compétition le substrat de constante k_s à déterminer avec un composé de référence dont la constante cinétique est connue $k'_{s'}$ (**Diagne, 2006**). Dans le cas où on admet que la dégradation des deux composés S et S' ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations **15** et **16** :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_s [\bullet\text{OH}] [S] \quad (15)$$

$$-\frac{d[S']}{dt} = k'_{s'} [\bullet\text{OH}] [S'] \quad (16)$$

L'intégration et le rapport des équations donnent :

$$\text{Ln}\left(\frac{[S]_0}{[S]_t}\right) = \frac{k_s}{k'_{s'}} \text{Ln}\left(\frac{[S']_0}{[S']_t}\right) \quad (17)$$

La constante $k'_{s'}$ est connue et la cinétique de dégradation est supposée être de pseudo-premier ordre. La pente du graphe $\ln([S]_0/[S]_t)$ en fonction de $\ln([S']_0/[S']_t)$ nous permet d'accéder à la constante cinétique de dégradation k_s . C'est la méthode qui a été utilisée dans cette étude pour déterminer les constantes cinétiques des composés organiques étudiés.

Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la **Figure 9**.

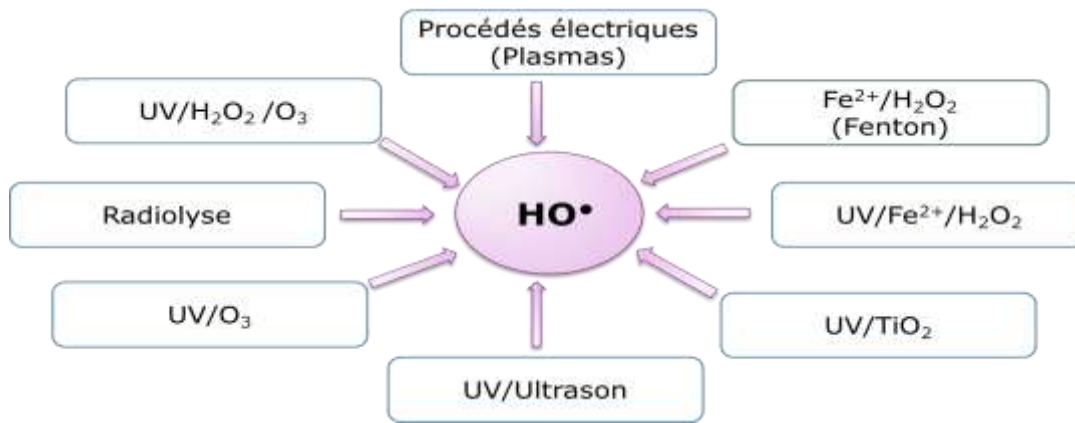


Figure 9: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

I.3.3. Dégradation des polluants organiques par plasma

I.3.3.1. Définitions

Le terme plasma a été utilisé pour la première fois en 1928 par le physicien américain Langmuir pour décrire la région centrale d'une décharge électrique. Le plasma est défini comme un gaz neutre ionisé, il est constitué de particules en permanente interaction. Ces particules peuvent être des photons, des électrons, des anions, des cations, des atomes, des radicaux libres et des molécules excitées ou non. Les électrons et les photons sont généralement appelés des espèces « légères » au contraire des autres espèces appelées « lourdes ». Un plasma est donc un milieu qui résulte d'un apport d'énergie (bombardement électrique, rayonnement, décharge électrique, onde de choc, champ électromagnétique, énergie thermique ou ultrasonique...) à un gaz. Ainsi, dans l'échelle des températures, il fait suite aux trois états classiques de la matière (solide, liquide, et gazeux), et est considéré comme le quatrième état de la matière (**Benstaali.B., 2001**). **La figure 10** ci-dessous illustre les différents états de la matière indiqués plus haut.

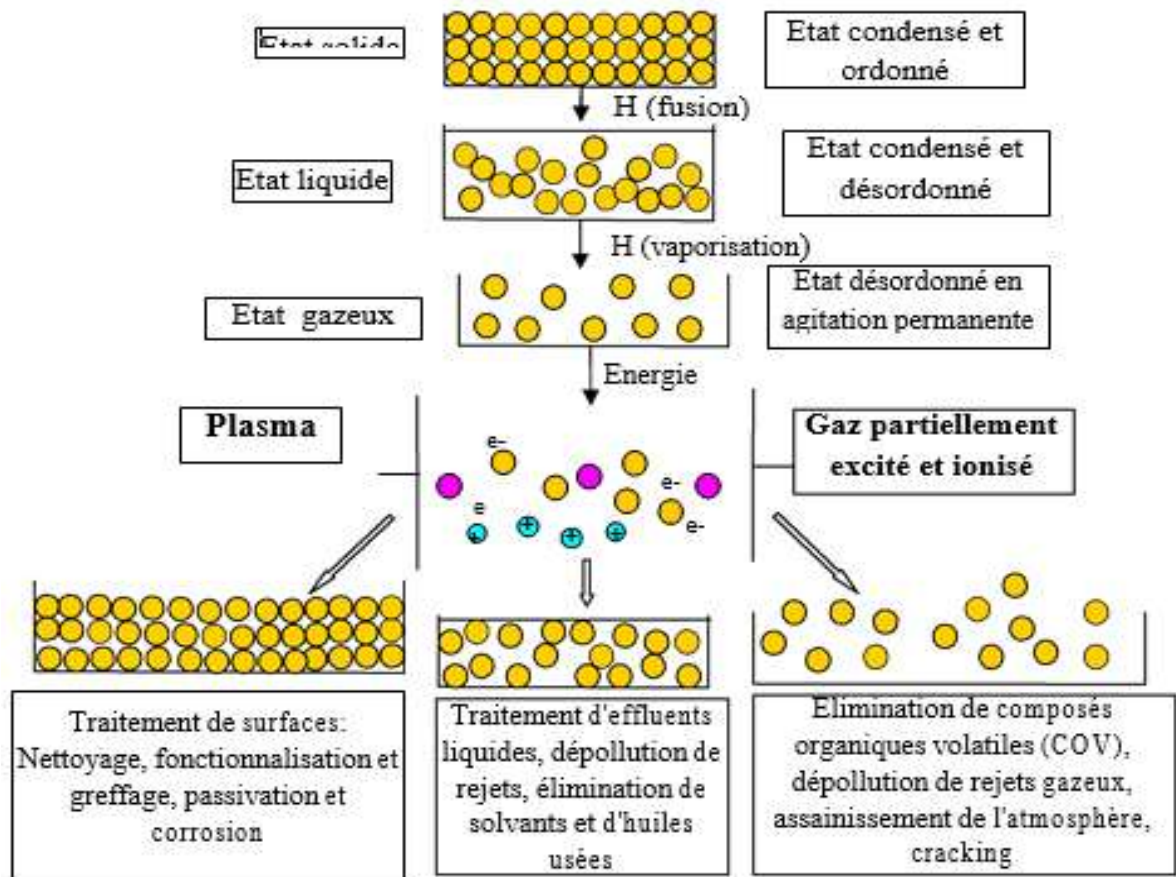


Figure 10: Les états de la matière (Benstaali.B., 2001)

I.3.3.2. Mode opératoire

Le plasma peut s'obtenir au laboratoire grâce à un système de décharge électrique résultant des transferts énergétiques entre une source d'énergie et un gaz. Ceci étant, en appliquant une différence de potentiel suffisamment intense à un gaz entre deux électrodes métalliques, il y a production d'entités chimiques nouvelles telles que : les électrons, les atomes, des radicaux libres et des ions. Le gaz partiellement ionisé obtenu est appelé plasma (Held., 1994). Le montage expérimental permettant d'obtenir une décharge électrique est le suivant:

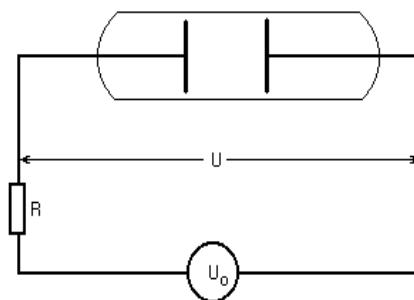


Figure 11: Dispositif expérimental de création du plasma (Held., 1994).

Il est constitué d'une source d'alimentation de tension U_0 , d'une résistance R du circuit et d'un tube rempli de gaz sous une pression P . Le tube est muni de deux électrodes entre lesquelles une décharge électrique de courant I et de tension U peut se réaliser.

I.3.3.3. Classification thermique des plasmas

Au sein du plasma il n'y a pas toujours équilibre thermodynamique entre les espèces, mais un état stationnaire dans lequel chaque espèce de particule a une énergie caractérisée par une température T_j . Suivant les conditions de leur création, il existe trois catégories de plasmas qui sont entre autres le plasma thermique ou "chaud", le plasma non thermique ou "froid" et le plasma tiède. Les espèces lourdes ont des énergies cinétiques moyennes comparables entre elles et représentées par la température macroscopique T_g . En revanche l'énergie des électrons (représentée par T_e) peut être beaucoup plus élevée (**Pointu., 1983**). Illustration **figure 12**.

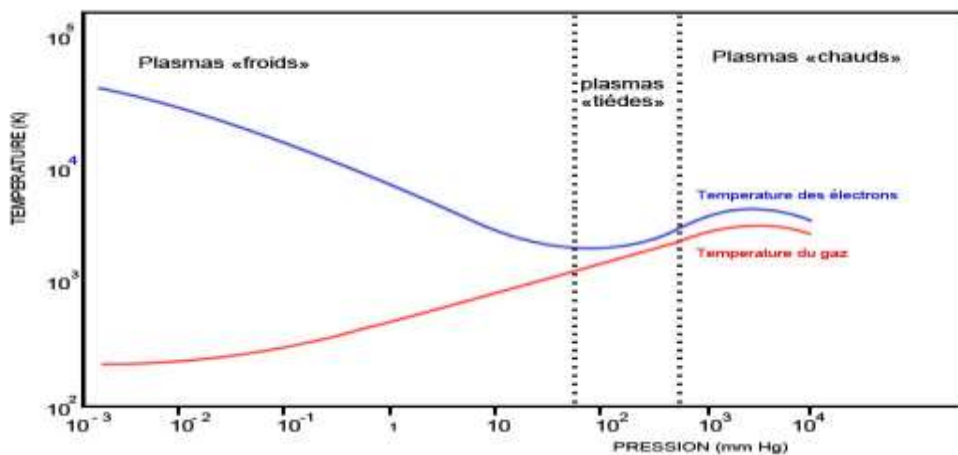


Figure 12: Variation de la Température (énergie) des espèces lourdes T_g et des électrons T_e dans un plasma en fonction de la pression (**Pointu., 1983**).

➤ Plasmas thermiques

Les plasmas thermiques sont obtenus à haute pression ($\geq 10^5$ Pa) et ont besoin d'une pression substantielle supérieure à 50 MW (**Moreau et al., 2008**) pour être observés. Ils sont caractérisés par un équilibre thermodynamique local (ETL) réalisé entre les électrons et les espèces lourdes ($T_e \approx T_g \approx 10^4$ K). Ce type de plasma se trouve, par exemple, dans les torches à plasma ou dans l'arc soufflé.

Cependant, les plasmas thermiques présentent des inconvénients tels que :

- L'usure rapide des électrodes en plasma d'arc.
- La complexité et le coût des installations.

- La nécessité d'utiliser des matériaux réfractaires coûteux résistant à la gamme de température de travail.

➤ **Plasmas non thermiques ou «froids»**

Dans ces plasmas appelés aussi plasmas « froid », l'équilibre thermodynamique local (ETL) n'est pas réalisé. Ils sont définis à basse pressions ($P \leq 10^{-1}$ atm) et ils sont caractérisés par une température électronique T_e beaucoup plus élevée que la température macroscopique T_g ($T_e \approx 10^5 - 10^6$ K ; $T_g \approx 10^2 - 10^3$ K). Dans ce cas c'est l'excitation et la réactivité chimique des espèces lourdes qui caractérisent le plasma. Ces plasmas se prêtent donc bien aux situations où la thermicité est secondaire (réaction chimiques en phase gazeuse, traitement des surfaces, des liquides...). Ce type de plasma est généralement généré par des décharges « radiofréquences », décharge luminescente et la décharge glissante (Glidarc) (**Beyram., 2012**).

➤ **Plasmas « tièdes »**

Les plasmas « tièdes » sont ceux générés à pression atmosphérique par des plasmas «froids» tout en conservant une température macroscopique T_g proche de la température ambiante. Ce type de plasma peut être obtenu par plusieurs type de décharge (la décharge couronne, la décharge à barrière diélectrique et la décharge électrique glissante «glidarc») (**Peyrous., 1986**).

I.3.3.4. Propriétés chimiques des espèces présentes dans un plasma d'air humide

➤ **Propriétés oxydantes**

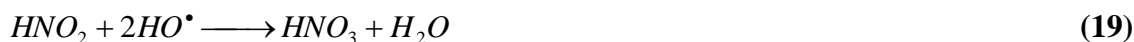
Benstaali et *al.* ont prouvé que le plasma d'air humide est le siège de formation d'espèces fortement oxydantes telles que HO° , HO_2° , H_2O_2 , O_2 et O_3 (**Benstaali et al., 2002**). Le **tableau IX** rassemble quelques couples redox et la valeur de leurs potentiels.

Tableau IX: Couples Redox et leurs potentiels

Ox + n e ⁻ ↔ Red	E° (V/ENH)
$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,85
$\text{O}_{(\text{gaz})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	2,42
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\cdot\text{OH} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$	2,02
$\text{HO}\cdot + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,70
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \leftrightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,50
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	1,23
$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{HNO}_2$	1,09
$\text{NO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,05
$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,92

➤ Propriétés acides

La formation d'acides nitreux et nitrique dans le plasma d'air humide permet de prévoir des propriétés acidifiantes du plasma.



Les propriétés acides du plasma sont aisément mises en évidence, il suffit juste de suivre la variation du pH en fonction de la durée du traitement par un plasma d'une solution de soude. (Doubla et al., 2008).

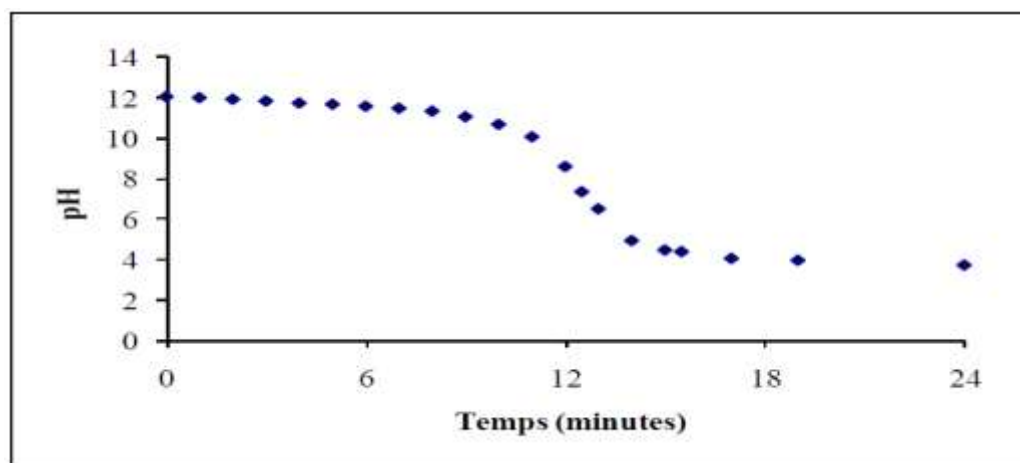


Figure 13: Evolution du pH d'une solution de soude ($C_i = 10^{-2}$ M) en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide ($V = 200$ mL, $Q = 650$ L/h, $d = 2,5$ cm).

Le pH de la solution diminue rapidement (au bout de 14 minutes seulement) pour atteindre des pH acide et ensuite se stabilise à un pH $\approx 3,5$ dû à l'effet tampon du système $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ ($\text{pK}_a = 3,37$).

I.3.3.5. Interaction du plasma avec un milieu aqueux

Au sein des plasmas on assiste à la formation des espèces fortement oxydantes. Ces espèces actives présentent un fort potentiel d'oxydation qui leurs confère la possibilité d'oxyder et par conséquent de dégrader les composés organiques (**Benstaali et al., 1998**). Des études ont pu montrer que les radicaux OH° sont présents dans le plasma d'air humide avec une densité plus importante que NO° (**Doubla et al., 2003**). Les radicaux hydroxyles ayant le plus haut potentiel d'oxydation sont responsable des propriétés oxydantes du plasma tandis que NO° sont responsable du caractère acidifiant. Cependant divers autres espèces chimiques à potentiel d'oxydation élevé, formées au sein du plasma (HO_2° , H_2O_2 , $\text{O}_3\dots$) lui confèrent aussi un caractère fortement oxydant (**Tsagou-Sobze et al., 2008**). L'ensemble des espèces actives formées vont diffuser du plasma vers la solution à traiter exposée au jet du plasma au niveau de l'interface plasma/solution et ainsi ils peuvent oxyder les polluants organiques présents dans cette solution.

I.3.4. La décharge glissante ou « Glidarc »

I.3.4.1. Définition

Les premiers travaux sur ce type de décharge ont été développés par Czernichowski. Un Glidarc est une décharge électrique dans une haute intensité de courant électrique formée entre (au moins) deux électrodes divergentes (**Lesueur et al., 1988 ; Czernichowski., 1999**).

I.3.4.2. Différentes applications du Glidarc

Des études récentes ont établi la possibilité d'utiliser le plasma Glidarc pour réaliser des réactions en phase liquide, gazeuse et solide et de les adapter à la dépollution des composés organiques

➤ *Traitement des effluents gazeux*

Plusieurs études ont porté sur l'utilisation des décharges glissantes pour le traitement des polluants à l'état gaz. *Czernichowski. A* a montré l'efficacité du Glidarc pour la destruction de l'hydrogène sulfuré (H_2S) et des mercaptans dans l'air avec une efficacité avoisinant les 100% moyennement un coût énergétique relativement faible (**Czernichowski., 1999**). D'autres équipes se sont intéressées au traitement des composés organiques volatiles

(Czernichowski et al., 1994). Les résultats obtenus prouvent l'efficacité des décharges glissantes pour la dégradation de ce type de composés.

➤ *Traitement des effluents liquides*

Le Glidarc a été utilisé pour les traitements des effluents liquides. On cite par exemple la minéralisation du tributylphosphate (TBP) qui présente un taux d'efficacité de dégradation de l'ordre de 45% (Moussa et al., 2003) ou encore la minéralisation de la nicotine utilisée comme un insecticide où on note une dégradation de 50% de ce polluant en 5 heures de traitement (Tsagou-Sobze et al., 2008). Doubla et al., 2007 a montré aussi que le Glidarc s'avère aussi efficace pour la dépollution et la biodécontamination d'effluents de brasserie. En 10 minutes de traitement seulement, la Demande Biologique en Oxygène diminue de 98 % pour l'effluent le plus chargé.

➤ *Traitement des surfaces*

Le Glidarc a été utilisé comme dispositif expérimental de simulation de la corrosion atmosphérique de différents métaux (Depenyou et al., 2008). En effet, il a permis d'étudier l'oxydation accélérée de ces matériaux et de tester le pouvoir protecteur des inhibiteurs de corrosion à la surface.

➤ *Destruction des microorganismes*

Le Glidarc permet aussi de détruire les microorganismes tels que *Erwina spp* et *staphylococcus epidermidis* (Kamgang et al., 2005). D'après ces études, on élimine totalement ces bactéries sans apparition de colons résistants en quelques minutes seulement de traitement. Des microorganismes adhérents sur surface peuvent également être éliminés avec succès par plasma « glidarc » (Kamgang.Y.G et al., 2007).

➤ *Synthèse des oxydes.*

Le Glidarc permet également de synthétiser des nanomatériaux, notamment les oxydes (Tiya-Djowe et al., 2015; Acayanka et al., 2016). Ces études ont montré que l'activité catalytique des nanomatériaux synthétisés par glidarc était meilleure que celles des mêmes oxydes commerciaux utilisés pour l'oxydation des polluants en solution aqueuse.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur la pollution, les colorants, les fibres lignocellulosiques et les méthodes de traitement des eaux. Un accent particulier a été mis sur le processus d'adsorption et les procédés d'oxydation avancé (POA) et plus précisément, le plasma « glidarc ». L'ensemble des résultats ont montré que ces POA, ont tous un point commun; c'est la génération in-situ de radicaux hydroxyles. Ces derniers

sont produits selon un mécanisme propre au système utilisé. Leur pouvoir oxydant élevé en fait des oxydants puissants et très réactifs pour la plupart des espèces chimiques. L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques initie un mécanisme radicalaire conduisant à la minéralisation par trois modes d'action: addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique. Parmi ces POA, le plasma « glidarc » de part sa simplicité d'utilisation et son coût modeste peut être facilement appliqué en milieu industriel. Les espèces radicalaires générées par cette décharge « glidarc » peuvent être exploitées pour modifier la surface des fibres lignocellulosiques afin d'améliorer leur capacité d'adsorption ; ceci sera largement étudié dans le cadre de ce travail.

**Chapitre 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES
EXPÉRIMENTALES.**

II-1 Matériels.

II-1-1 Réactifs chimiques et préparation des solutions synthétiques.

II-1-1-1 Réactifs Chimiques.

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (**Tableau X**) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau X: Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Noms	Formule chimique	Apparence	Pureté	Masse Molaire (g/mol)	Origine
Azur II	$C_{31}H_{34}Cl_2N_6S_2$	Solide cristallisé	/	625,68	Sigma-Aldrich
Rouge Réactif 2 (RR-2)	$C_{19}H_{10}C_{12}N_6Na_2O_7S_2$	Solide cristallisé	/	615.33	Ciba-Geigy
Vert de Malachite	$C_{23}H_{25}ClN_2$	Solide cristallisé	/	364,911	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H_2SO_4	Liquide	98%	98	Acros
Hydroxyde de Sodium	NaOH	Solide	37%	40,1	Acros
Acide chlorhydrique	HCl	Liquide	33%	36,5	Riedel-De Haen
Sodium Chlorure	NaCl	Solide	/	58,5	Fluka
Eau Distillée	H_2O	Liquide	/	18	/
Acétone	C_3H_6O	Liquide	90%	58	Prolabo

II-1-1-2 Propriétés chimiques et physiques des colorants cibles

➤ Propriétés chimiques et physiques du Bleu d'Azur II

L'AZUR II est un colorant cationique appartenant à la famille des phénothiazines. Il est constitué d'un mélange en quantité égale de chlorhydrate de bleu de méthylène (C.I. 52,015; CAS 61-73-4; $C_{16}H_{18}ClN_3S$; 319.85 g mol⁻¹) et de chlorhydrate d'azur de méthylène (C.I.52010; CAS 531-55-5; $C_{15}H_{16}ClN_3S$; 305.83 g mol⁻¹) (**Sorunmu et al., 2006**). Sa

formule brute peut encore s'écrire $C_{31}H_{34}Cl_2N_6S_2$ et sa masse moléculaire (M) 625,68 g/mol.

La structure chimique de l'AZUR II est la suivante :

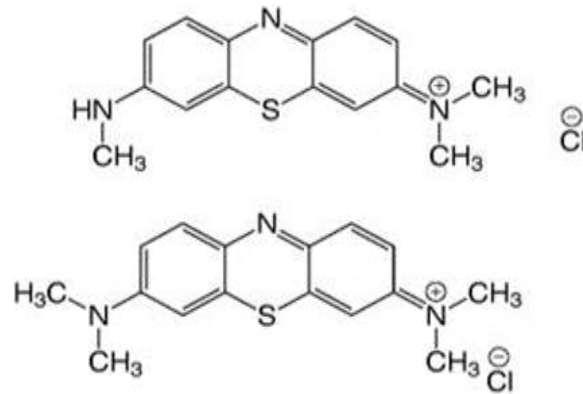


Figure 14: Structure de l'Azur II

Les qualités colorantes de l'AZUR II sont exacerbées par la présence du bleu de méthylène. Sa densité volumique est de 610 kg/m^3 et sa solubilité est d'environ 500 mg/l. Son pic d'absorption maximale dans le visible est situé à 658 nm.

➤ **Propriétés chimiques et physiques du Rouge Réactif 2 (RR-2)**

Le **RR-2** est un colorant anionique appartenant à la famille des colorants azoïques. Le **RR-2** (C.I. Reactive Red 2, C.I.18200, CAS 12226-03-8/17804-49-8) a pour formule brute $C_{19}H_{10}Cl_2N_6Na_2O_7S_2$ et masse molaire $615.33 \text{ g mol}^{-1}$. Sa solubilité dans l'eau dépend de la température : A 20°C elle est de 60 g / L et de 160 g / L à 50°C . La longueur d'onde d'absorption maximale du RR-2 utilisé est de 538 nm. Il a pour structure :

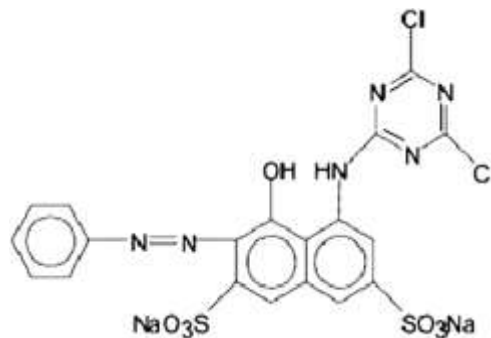


Figure 15: Structure du Rouge Réactif 2 (RR-2)

➤ **Propriétés chimiques et physiques du Vert de Malachite (VM)**

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un colorant cationique de couleur bleu-vert appartenant à la famille des triphénylméthanes. Le nom de Vert de Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite. Sa masse molaire est $364,911 \text{ g/mol}$, sa formule brute : $C_{23}H_{25}ClN_2$ et ses pKa sont : $pK_{a1} : 1,3$ et $pK_{a2} : \text{environ}$

12,5. Selon IUPAC, il se nomme : 4-[(4-diméthylaminophenyl)-phenyl-méthyl]-*N,N*-diméthyl-aniline. Sa structure est :

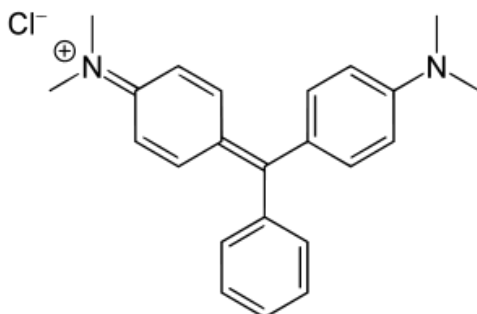


Figure 16: Structure du Vert de Malachite (VM)

Le vert de malachite se présente sous forme de cristaux vert foncé, il est très soluble dans l'eau, l'alcool et le méthanol (solubilité dans l'eau : 7,00g/l à 20 °C). Son point de fusion est de 112,00°C. Une caractéristique intéressante du vert Malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique).

II-1-1-3 Préparation et conservation des solutions

Pour la bonne réalisation de ce travail, toutes les solutions énumérées ci-dessous ont été préparées avec de l'eau distillée y compris celle des différents colorants utilisés comme modèles cibles.

Des solutions mères de concentration 500 mg/L ont été préparées par dissolution de 0,5 g d'Azur II et de Vert Malachite chacun dans une fiole de 1000 mL. Les autres échantillons sont obtenus par dilution de la solution mère. Pour le Rouge réactif, la même opération est effectuée avec une solution mère de concentration 1000 mg/L (1g de cristaux de RR-2 dans 1000 mL). Les solutions sont conservées à l'abri de la lumière pour éviter l'action oxydante des rayons UV de la lumière qui exerceraient une influence sur la couleur de la solution.

Les solutions d'acide chlorhydrique ont été préparées par dilution à partir d'une solution commerciale de caractéristiques : $d=1,19$, Pureté = 33%.

Les différentes solutions d'acide sulfurique de concentration 1 et 2N sont préparées par dilution d'une solution commerciale d'acide de densité $d=1,84$ avec une pureté de 98%.

Par dissolution d'un équivalent gramme en masse d'hydroxyde de sodium, une solution de concentration 1N est obtenue et a permis d'ajuster les pH des solutions.

Par dissolution d'un équivalent gramme en masse de chlorure de sodium, des solutions de concentration 0,05 ; 0,1 ; 0,25 et 0,5 mol.L⁻¹ sont obtenues, elles seront utilisées pour la mesure du point de charge nulle et l'expérience de désorption.

II-1-2 Dispositif expérimental de la décharge glissante

La **Figure 17** montre une vue d'ensemble du montage que nous avons installé dans notre laboratoire, en vue de créer un plasma d'air humide fonctionnant à la pression atmosphérique.

L'alimentation électrique est assurée par un transformateur électrique délivrant à la sortie un courant alternatif d'environ 100 mA sous une tension de 9000 V, la puissance injectée est donc de 900 W. La connexion entre le générateur et les électrodes est assurée par des câbles électriques standards conformes à la norme en vigueur, les jonctions électriques sont soigneusement protégées de tout choc électrique.

Les électrodes sont préparées à partir d'un profil plat d'aluminium en forme de T, d'environ 2 mm d'épaisseur et sont disposées verticalement et symétriquement par rapport à l'axe du réacteur, passant par la buse d'admission de jet cylindrique de diamètre 1,5 mm, à un écartement minimum de l'ordre de 3,5 mm.

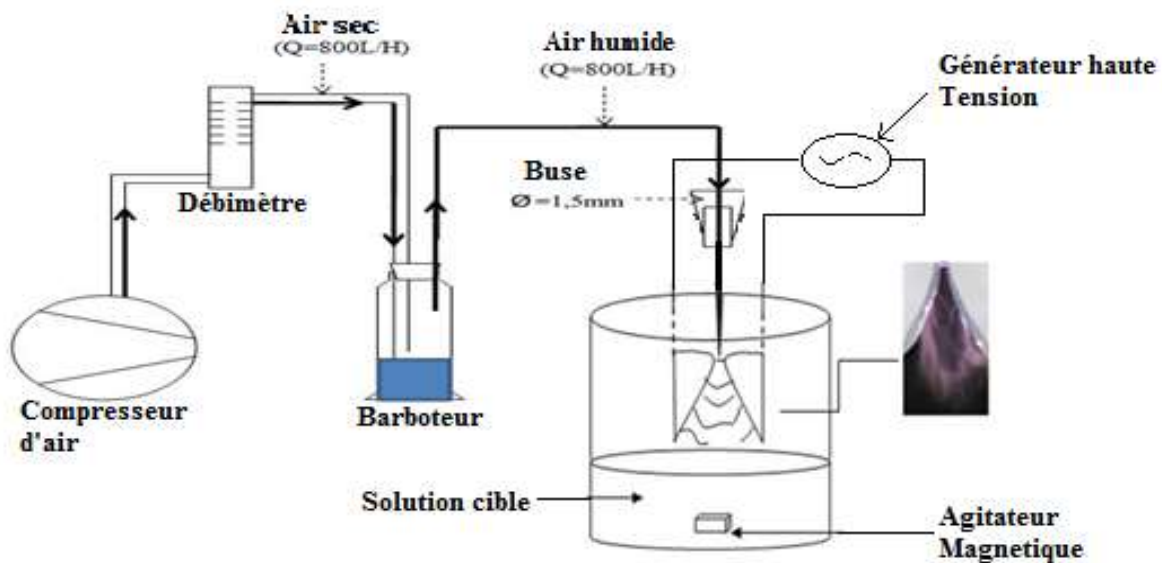


Figure 17 : Dispositif expérimental du plasma « Glidarc » utilisé.

Lorsque l'interrupteur est fermé, il s'établit un arc électrique à l'endroit où la distance inter-électrodes est la plus courte. Une forme particulière donnée aux électrodes leur confère une géométrie divergente et facilite ainsi le déplacement de l'arc sous l'effet du flux du gaz plasmagène, qui va souffler l'arc ainsi formé et le fait glisser le long des bordures des électrodes dans la direction de l'axe du réacteur. Avant la rupture et l'éclatement, un nouvel

arc se renouvelle et le cycle reprend ; il se produit donc un panache de plasma engendré par l'arc glissant et le gaz l'entourant (**Figure 18**).

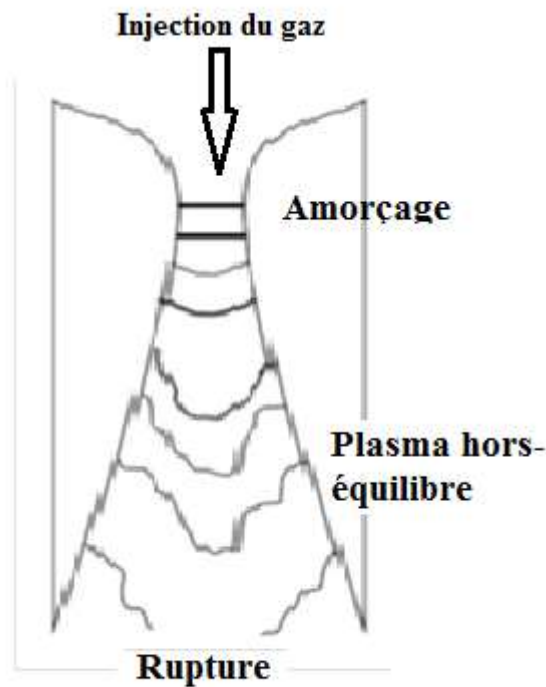


Figure 18: Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante.

Le gaz employé est de l'air provenant directement d'un compresseur. L'air passe dans un barboteur rempli d'eau, avant d'atteindre un débitmètre à bille monté en série, travaillant dans une gamme de 0 à 1000 L/h.

Les solutions à traiter sont exposées perpendiculairement au jet du plasma d'air humide à une distance convenable. Par ailleurs, le fonctionnement à pression atmosphérique de l'arc rampant n'induit qu'un accroissement limité de la température macroscopique de la cible, et en opérant dans un réacteur à double paroi en pyrex équipé d'un système de refroidissement par une simple circulation d'eau, la température du milieu réactionnel ne dépasse pas une trentaine de degré.

En raison de l'interaction entre la cible liquide et les espèces actives du plasma, initiée essentiellement par un phénomène de diffusion à l'interface de la solution, il va se créer un gradient de concentration des produits de réaction entre la solution et le plasma.

Une agitation magnétique convenable permet de créer un courant de convection, pour homogénéiser la solution.

Le volume de l'échantillon traité est de 430 mL. Le débit du gaz est fixé à 800 L/h et la distance entre les électrodes et l'échantillon est de 2,5 cm.

II-1-3 Mise en œuvre des échantillons de sciures de cabosse de cacao (biosorbant)

La matière lignocellulosique utilisée dans ce travail est à base des déchets de cortex de cabosses de cacao collectés juste après récolte dans les plantations de cacao (*Theobroma cocoa*) de la localité de Soa, Région du Centre, Cameroun. Les fibres de cacao ont été choisies pour leur abondance à travers le monde et notamment dans les zones tropicales d'Afrique où ces ressources sont pratiquement inutilisées (**Chinniagounder et al., 2011**).

Les fibres naturelles (CPHN) collectées sont préalablement découpées puis lavées plusieurs fois avec de l'eau bouillante pour enlever les extractibles et autres impuretés. Ensuite, l'échantillon a été séché à 105 ° C pendant 8 h (**Cardoso et al., 2011b**). Après cette procédure, le CPHN a été broyé à l'aide d'un broyeur électrique de marque Retsch-Germany WRB90LB/4P et tamisé, sur une succession de tamis métalliques pour obtenir 5 tailles différentes de fibres qui seront utilisées :

Taille 0 : $d < 200 \mu\text{m}$ où d est le diamètre des pores du tamis.

Taille 1 : $200 \mu\text{m} < d < 400 \mu\text{m}$

Taille 2 : $400 \mu\text{m} < d < 500 \mu\text{m}$

Taille 3 : $500 \mu\text{m} < d < 800 \mu\text{m}$

Taille 4 : $d > 800 \mu\text{m}$

Pour améliorer l'efficacité du biosorbant CPHN, le biomatériau a été exposé au plasma suivant la procédure décrite par **Prola et al., (2013)**: 20,0 g de CPHN ont été mis en suspension dans 500,0 mL d'eau distillée, lesquels ont été introduits dans un réacteur plasma en verre à environ 50 mm des extrémités des électrodes. La solution a été traitée respectivement pendant 30 et 60 minutes.

Le plasma d'arc glissant se forme lorsqu'une différence de potentiel appropriée (10 kV; 160 mA) est appliquée entre les deux électrodes divergentes (**Figures 17 et 18**). Le panache de plasma éteint lèche la cible et ses espèces réagissent à l'interface cible-plasma. Après avoir arrêté la décharge, le mélange exposé a été centrifugé à 3600 tr / min pendant 10 min et la biomasse obtenue (CPHP) a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée à 105 ° C dans l'étuve. Pour finir, les biosorbants traités (CPHP) ont été conservés dans une bouteille.

II-2- Méthodes expérimentales

II-2-1 Caractérisation des biosorbants

II.2.1.1. Détermination du pH du point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle (Wibowo et al., 2007). Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Le pH du point de charge nulle (pH_{PCN}) du biosorbant a été déterminé en ajoutant 20,00 ml de solution de NaCl (0,050 mol.L⁻¹) dont le pH initial a été préalablement ajusté (les valeurs de pH (pH_i) initiales des solutions ont été ajustées de 2,0 à 10,0 en ajoutant les solutions de HCl et NaOH 0,10 mol.L⁻¹) à plusieurs flacons cylindriques en polystyrène haute densité de 50,0 mL (hauteur 117 mm et diamètre 30 mm) contenant 50,0 mg de biosorbant, qui ont été immédiatement bouchés par mesure de sécurité. Les suspensions ont été agitées sur agitateurs magnétiques acclimaté à 298 K à vitesse constante et laissées s'équilibrer pendant 48 h. Les suspensions ont ensuite été centrifugées à 10 000 tr / min pendant 10 min pour séparer le biosorbant de la solution aqueuse. Le pH_i des solutions a été mesuré avec précision en utilisant les solutions qui n'avaient aucun contact avec le biosorbant solide; les valeurs finales de pH (pH_f) du surnageant après contact avec le biosorbant ont été enregistrées. La valeur de pH_{PCN} est le point où la courbe ΔpH (pH_f - pH_i) en fonction de pH_i coupe l'axe égale à zéro ($\Delta\text{pH}=0$) (Calvete et al., 2009).

II.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

Technique de base de la caractérisation des matériaux solides, la diffraction des rayons X permet la détermination des phases poly-cristallines des matériaux.

Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée (de longueur d'onde du rayonnement incident λ) selon des angles définis θ dont les valeurs sont directement reliées aux distances d entre les plans réticulaires par la loi de Bragg :

$$\sin \theta = \frac{k\lambda}{2d} \quad (20)$$

Où k est l'ordre de diffraction (nombre entier) (Filipa et al., 2014).

Les expériences ont été réalisées sous vide à l'Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN) de l'Université catholique de Louvain, Belgique à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000, avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Dans le cas de l'analyse d'une poudre, celle-ci est soit introduite dans un moule en acier cylindrique

($\varnothing = 15$ millimètres), soit compactée sous forme d'une pastille à l'aide d'une presse. L'intensité diffractée du rayonnement de $\text{CuK}\alpha$ (longueur d'onde de 1.542 \AA) a été enregistrée entre $2\theta = 5^\circ$ et 50° .

II.2.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge.

La spectrométrie infrarouge permet de connaître la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes. Elle permet d'avoir des informations sur la structure moléculaire d'un composé donné en détectant la présence de groupements fonctionnels dans ce composé (Adil, 2011).

Le principe repose sur l'irradiation d'un échantillon par un rayonnement infrarouge; le rayonnement et l'absorption pour certaines longueurs d'ondes permettent d'identifier différents types de liaisons caractéristiques du composé étudié. La spectroscopie IR exploite la plage des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et $50 \mu\text{m}$ pour l'identification ou le dosage des composés par un procédé basé sur l'absorption ou la réflexion des radiations IR par l'échantillon concerné. En effet, lorsqu'on irradie une liaison chimique unissant deux atomes par une radiation monochromatique dont la fréquence est identique à la fréquence de vibration de la liaison, cette dernière sera absorbée. La mesure de l'intensité de la radiation après interaction avec la liaison permet de connaître la nature des atomes de la liaison (Sun., 2012).

Dans le cadre des travaux de cette thèse, l'analyse des matériaux utilisés par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée à l'Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN) de l'Université catholique de Louvain (Belgique); ceci afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur spectromètre de type FTIR Equinox IFS55 (Brucker) équipé d'un détecteur DTGS. Les spectres d'absorption ont été obtenus en enregistrant 100 balayages compris entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les poudres ont été diluées dans du KBr analytique à 99% (2 mg de fibres de CPHN ou de CPHP pour 200 mg de KBr), puis pressées dans des disques autoportants avant analyse.

II.2.1.4. Analyses thermogravimétriques (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse ou des variations de

phase lorsque le matériau se déshydrate, s'oxyde et se décompose. Dans notre cas, l'ATG a été utilisée pour évaluer la teneur en eau des substrats celluloses (CPHN et CPHP) ainsi que la détermination du domaine de dégradation de ces derniers (**Djilani et al., 2012**). Par ailleurs, pour comprendre le comportement d'un adsorbant et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres.

Les courbes thermogravimétriques (TGA) et dérivées thermogravimétriques (DTG) du CPHN et du CPHP ont été obtenues au « Department of Chemical Engineering and CERMA, Université Laval, Quebec City, Canada », sur un modèle « TA Instruments Q5000IR (New Castle, DE 19720, USA) ». Le matériau (6 à 10 mg) a été analysé en chauffant régulièrement à une vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 50 à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans de l'azote.

II.2.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface (**Marsh et al., 2006**).

Les images des biosorbants naturels (CPHN) et traités (CPHP) ont été prises au « Department of Chemical Engineering and CERMA », Université Laval, Quebec City, Canada avec un microscope A SEM; JEOL model JSM-840A (Tokyo, Japan) à différentes résolutions. Les surfaces des biosorbants sont obtenues par cryofracture, après immersion de l'échantillon dans l'azote liquide, et tous les échantillons secs et non conducteurs sont recouverts d'une fine couche d'Or-Palladium (6 nm) avant d'être examiné à 15 kV ou à 10kV. Ceci permet de prévenir le phénomène de charges induites par le faisceau primaire et donner une conductivité électrique permettant une émission accrue d'électrons secondaires.

II.2.1.6. Mesure de la surface spécifique.

Les analyses texturales ont été effectuées à l'Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN) de l'Université catholique de Louvain (Belgique), sur « Micromeritics Tristar 3000 Equipment » en utilisant une adsorption / désorption de N_2 à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avant la mesure, les échantillons ont été dégazés à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit sous vide. La surface spécifique et les volumes de pores ont été calculés à l'aide de l'équation de Brunauer –

Emmett – Teller (BET). La distribution de la taille des pores a été calculée en exploitant la branche de désorption des isothermes par la méthode de Barret, Joyner and Halenda (BJH).

II-2-2 Les techniques analytiques.

Dans cette partie, on va présenter un bref aperçu sur le principe des différentes techniques d'analyses utilisées au cours de nos travaux de recherche.

II.2.2.1. Mesure du pH

Les mesures de pH ont été effectués à partir d'un multimètre à affichage numérique de marque HANNA HI 9811-5 pH/°C/EC/TDS. Avant toute mesure, on étalonne préalablement le pH-mètre à l'aide de solutions tampons ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_2\text{NaPO}_4$, pH=6,85 et/ou $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, pH= 4,01).

II.2.2.2. Mesure des concentrations des solutions

Les mesures des concentrations ont été effectuées par spectrophotométrie UV-Visible.

➤ *Principe*

La spectroscopie UV-Visible est une technique spectroscopique basée sur l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques. A la suite de cette interaction, on aura une absorption ou une émission de rayonnement. Ce dernier est par la suite analysé afin de déterminer les propriétés de la matière à étudier et ceci selon la loi de Beer-Lambert (**Rodier., 1977**).

$$A(\lambda) = \log(I_0/I) = \epsilon(\lambda) C l \quad (21)$$

Avec

$A(\lambda)$: Absorbance.

$\epsilon(\lambda)$: Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

l : épaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Rayonnement incident.

I : Rayonnement émergent.

C : Concentration du composé en solution (mol.L^{-1})

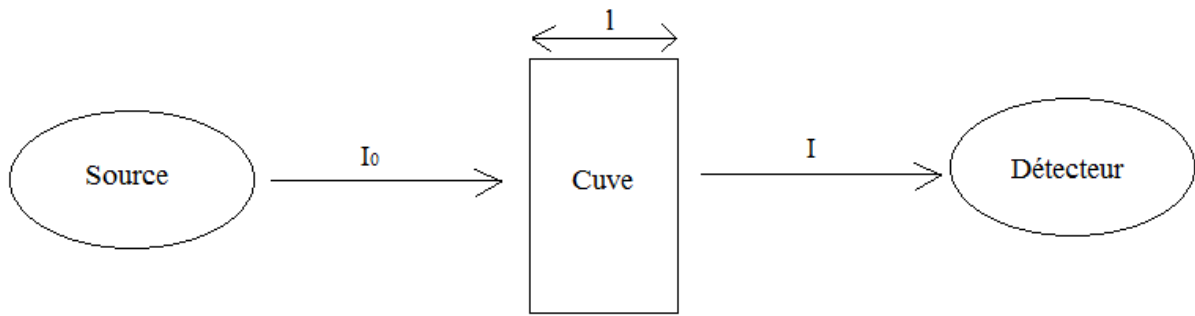


Figure 19: Schéma de principe de la spectroscopie UV-Visible.

➤ **Mode opératoire**

Afin de réaliser un dosage par UV-Vis il faut d'abord chercher la longueur maximale d'absorption du produit (λ_{\max}) en effectuant un balayage de 330 nm jusqu'à 900 nm ensuite il faut préparer les solutions étalons de l'analyte et chercher les absorbances relatives de chaque étalon à la longueur d'onde λ_{\max} , puis tracer les courbes d'étalonnages : absorbance = f (concentrations). Par ailleurs, après le traitement par plasma d'air humide, il faut mesurer l'absorbance de chaque échantillon, la reporter sur la courbe d'étalonnage et enfin déduire la concentration de l'échantillon. Il est à noter que le spectrophotomètre utilisé est de marque Aqualytic Spectro Direct 400087.

II.2.2.3. Mesure du Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse. Pour un composé du type $C_xH_yO_z$, le COT de la solution se calcule selon **l'équation 22**.

$$COT = x M_c [C_xH_yO_z] \quad (22)$$

La masse molaire M_c est en $g \text{ mol}^{-1}$, $[C_xH_yO_z]$ la concentration en $mmol \text{ L}^{-1}$ et le COT est en mg de carbone par litre. x est le nombre d'atome de carbone dans le composé.

➤ **Principe**

Le principe de dosage du carbone organique total d'un échantillon repose sur la conversion complète des atomes de carbone du composé organique en dioxyde de carbone (CO_2), afin de doser ce gaz. La mesure du carbone organique total est réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680 °C sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques et inorganiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four.

➤ **Mode opératoire**

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu Vcsh équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC). Les échantillons, acidifiés à 1% par de l'acide chlorhydrique, sont soumis préalablement à un barbotage d'azote exempt de dioxyde de carbone, et ce afin d'éliminer toute trace de CO₂. Cinquante microlitres (μL) sont ensuite prélevés automatiquement pour être analysés. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux meilleures valeurs (les plus proches) obtenues. Les calibrations ont été effectuées par les solutions initiales des composés organiques ou de solution standard d'hydrogénophthalate de potassium.

II-2-3 Méthodologies des expériences de biosorption en mode « batch »

Afin de comprendre l'influence de la modification des propriétés des fibres de cacao par le plasma « glidarc » sur le processus de biosorption des colorants, des expériences de différents types ont été menées.

Nous avons étudié d'une part l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur les interactions colorants-fibres de cacao (pH, masse de biosorbant, taille des fibres, concentration initiale des colorants, température et temps de contact), et d'autres parts nous avons testé simultanément les fibres naturelles (CPHN) et les fibres prétraitées par plasma (CPHP).

Les études de biosorption visant à évaluer l'efficacité des biosorbants CPHN et CPHP pour l'élimination des colorants textiles Azur II, RR-2 et VM ont été réalisées par la méthode d'adsorption batch. Après chaque série d'expériences, les biosorbants ont été séparés des solutions aqueuses par centrifugation à 3600 tr / min. La quantité de colorant adsorbé et le pourcentage d'élimination ont été évalués en appliquant les **équations (23) et (24)**, respectivement:

$$q = \frac{(c_0 - c_f) \times V}{m} \quad (23)$$

$$\% \text{Removal} = 100 \times \frac{c_0 - c_f}{c_0} \quad (24)$$

q est la quantité de colorants adsorbés par le biosorbant (mg g⁻¹); Co est la concentration initiale du colorant (mg L⁻¹), Cf est la concentration de colorant (mg L⁻¹) après le processus d'adsorption, m la masse de biosorbant (g) et V est le volume de la solution(L).

II -2-3-1 Influence du pH initial de la solution sur la biosorption des colorants.

La quantité adsorbée et le taux d'élimination des colorants par biosorption d'une solution aqueuse sont fortement influencés par le pH de la solution adsorbée (Calvete et al. 2010; Saucier et al. 2017). L'effet du pH initial sur l'élimination des colorants Azur II (15 mg L⁻¹), RR-2 (50 mg L⁻¹) et MG (20 mg L⁻¹) par les cabosses de cacao traitées au plasma (CPHP) et non traitées (CPHN) a été étudié dans la plage de pH (2 à 10), avec un temps de contact de 30 minutes et une dose d'adsorbant maintenue à 0,5 g / 500 ml.

II -2-3-2 Influence de la masse de biosorbant.

L'influence de la masse de biosorbants utilisée est importante car elle détermine l'efficacité d'un biosorbant pour une concentration initiale donnée d'adsorbat. L'étude des doses de biosorbant pour éliminer Azur II (15 mg/L), MG (20 mg/L) et RR-2 (50 mg/L) a été réalisée avec des doses de biosorbant allant de 0,25 à 1,50 g / 500 ml pour les deux premiers et de 0,5 à 2,5 g / 500 ml pour le dernier.

II -2-3-3 Influence de la taille de particules des biosorbants

L'étude de la granulométrie des biosorbants CPHN et CPHP au cours de la biosorption des colorants a été réalisée afin de déterminer si des particules de plus petite taille induisent une surface spécifique plus importante et une capacité d'adsorption plus élevée (q) (Wang et al., 2007). Elle est étudiée par variation des différentes tailles en (µm): [<200], [200-400], [400-500], [500-800] et [> 800].

II -2-3-4 Influence de la concentration de la solution des colorants.

L'influence de la concentration initiale des colorants sur leur biosorption par les cabosses de cacao (CPHN et CPHP) a été étudiée pour des concentrations allant de 10 à 100 mg / L pour Azur II, de 20 à 150 mg / L pour RR 2 et de 5 à 25 mg/L pour MG; avec des paramètres fixes (pH-10,0, dose d'adsorbant 1 g / 500 ml, temps de contact 30 minutes pour azur II et MG; pH-2,0, dose d'adsorbant 1,5 g / 500 ml, temps de contact 120 minutes pour RR 2) à la température ambiante.

II -2-3-5 Influence du temps de contact

Cette étude a été effectuée en faisant varier les temps d'agitation : de 5 à 120 minutes pour l'Azur II et de 5 à 360 minutes pour le RR-2 dans les conditions optimales déjà obtenues: Azur II; Co = 25mg/L, pH 10, dose de biosorbants 1g/500mL. RR-2; Co = 100mg/L, pH 2, dose de

biosorbants 1.5g/500mL. Ce paramètre nous permettra d'étudier les isothermes et les cinétiques d'adsorption des colorants.

II -2-3-6 Influence de la température.

L'étude thermodynamique du processus de biosorption a été évaluée sur les solutions d'Azur II et RR-2 de concentrations initiales 25 et 100 mg L⁻¹, et des temps de contact de 40 et 240 min, respectivement. Les températures des systèmes (298, 313, 323 et 333 K) ont été maintenues à l'aide d'un agitateur magnétique thermostatique « Quimis Q214M ».

II-2-4 Méthodologies des expériences de couplage plasma/biosorption

Le traitement spécifique des échantillons par couplage plasma/biosorption permet de réduire voir même éliminer les polluants contenus dans les effluents textiles. Le dispositif utilisé est décrit et illustré par **la figure 17** de la page 46. Dans le cadre de notre travail, trois traitements ont été effectués dont les modes opératoires sont les suivants :

➤ Traitement plasma seul

Ce traitement s'opère en introduisant dans le réacteur préalablement rincé, au moyen d'une fiole et d'un entonnoir fixé sur un canal cylindrique, 450mL de solution synthétique de polluant préparée dans les conditions optimales (pH, concentration). Puis actionner la décharge électrique pour effectuer le traitement. Les prélèvements sont effectués et analysés in-situ pendant les temps en minute de 2, 5, 10, 20 et 30. Après 30 min, la solution est retirée du réacteur et exposée directement sur agitation à la post-décharge. Les prélèvements sont aussitôt analysés à des temps de 10, 30, 45, 60, 90, 120 et 150 min.

➤ Couplage plasma/fibres naturelles

Le traitement par couplage plasma/fibres naturelles se fait en introduisant dans le réacteur une masse déterminée de fibres naturelles puis 450 mL de solution synthétique de polluant préparée dans les conditions optimales (pH, concentration) tout en agitant le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique à barreau aimanté. Enfin, la décharge électrique est actionnée pour effectuer le traitement. Les prélèvements sont effectués et analysés in-situ pendant les temps en minute de 2, 5, 10, 20 et 30 après centrifugation. La décharge est arrêtée après 60 min et la solution est retirée du réacteur et placée directement sur agitation pour la post-décharge. Les prélèvements sont faits à des temps de 10, 30, 45, 60, 90, 120 et 150 min et sont aussitôt analysés après centrifugation.

➤ Couplage plasma/fibres prétraités

Le traitement est le même que pour le couplage plasma/ fibre naturelle à la seule différence que dans le réacteur on introduit plutôt une même masse déterminée de fibres prétraitées. Les prélèvements sont analysés de la même manière pendant la décharge électrique et pendant la post-décharge tout comme dans le cas du couplage plasma/fibres naturelles.

II-2-5 Etude de la désorption.

Les expériences de désorption ont été effectuées selon le mode opératoire suivant: un mélange de 25,0 mg L⁻¹ de colorant MG a été agité avec 0,25 g de biosorbants BN et BP pendant 1 h; ensuite, le biosorbant chargé de polluant a été filtré sous papier filtre (0,2 µm) et lavé dans un premier temps avec de l'eau distillée pour éliminer les colorants non adsorbés. Ensuite, le colorant adsorbé sur le biosorbant a été agité dans 100,0 ml de solutions aqueuses de : NaCl (0,1, 0,25 et 0,5 mol L⁻¹); acétone (25–50%) + eau (75–50%) et acétone (25–50%) + 0,5 M NaCl (75–50%) pendant 15–150 min. Les colorants désorbés ont été séparés et estimés en appliquant l'équation. (25), décrit par **Mohammed. F. M et al. 2012**.

$$\% \text{ dés} = \frac{q_r}{q_i} \cdot 100 \quad (25)$$

Où q_i et q_r représentent la charge à l'équilibre (q_e) de MG sur le biosorbant (mg.g⁻¹), obtenues respectivement avant et après régénération et calculées à l'aide de l'équation (26).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (26)$$

Où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre du VM en solution (mg.L⁻¹), V est le volume de la solution (L) et m est la masse de biosorbant utilisée (g).

Chapitre 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous présentons dans ce chapitre tout d'abord les caractérisations des sciures de cotex de cabosses de cacao naturelles et traitées par plasma « glidarc », ensuite les essais de biosorption des colorants cationiques et anioniques par les sciures caractérisées.

III.1. Caractérisations des matériaux adsorbants.

Les biosorbants utilisés ont été caractérisés par la mesure du point de charge nulle (pH_{PCN}), par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) et par la microscopie électronique à balayage (MEB). Leurs surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode B.E.T.

III.1.1 Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

Les résultats obtenus lors de la mesure du pH_{PCN} sont représentés sur la **Figure 20**.

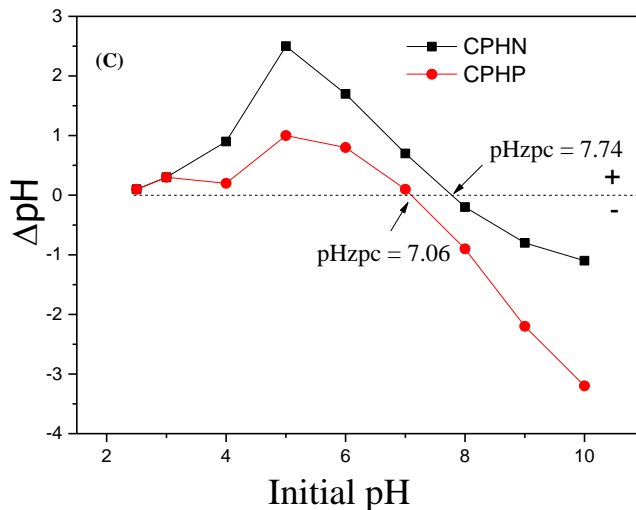


Figure 20: points isoélectriques du biosorbant avant et après traitement au plasma.

($m=50\text{mg}$, $V=20\text{ml}$, $\text{vit}=250\text{tr/min}$ et $t=48\text{h}$).

Il ressort de cette figure que les fibres de cacao non traités ont pour point de charge nulle (PCN) égale à 7,74. Après traitement au plasma non thermique, cette valeur baisse à 7,06 ; ceci peut s'expliquer par le greffage des groupes amino, nitreux ou hydroxyles à la surface des fibres au cours du traitement par plasma glidarc, contribuant ainsi à son acidification. Ceci est en accord avec les résultats obtenus précédemment par **Prola et al., 2013** qui ont vu le PCN des fibres de jatropha baissé de 5,85 à 5,45 après traitement par plasma non thermique.

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{PCN} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, $\text{Ad} \xrightarrow{\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}} \text{Ad}^+$ le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement (comme les

colorants anioniques). Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{PCN} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, $Ad \xrightarrow{pH > pH_{pzc}} Ad^-$ donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant) (**Kosmulski et al., 2011**).

III.1.2. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des fibres de cacao traitées et non traitées sont présentés sur la **Figure 21**.

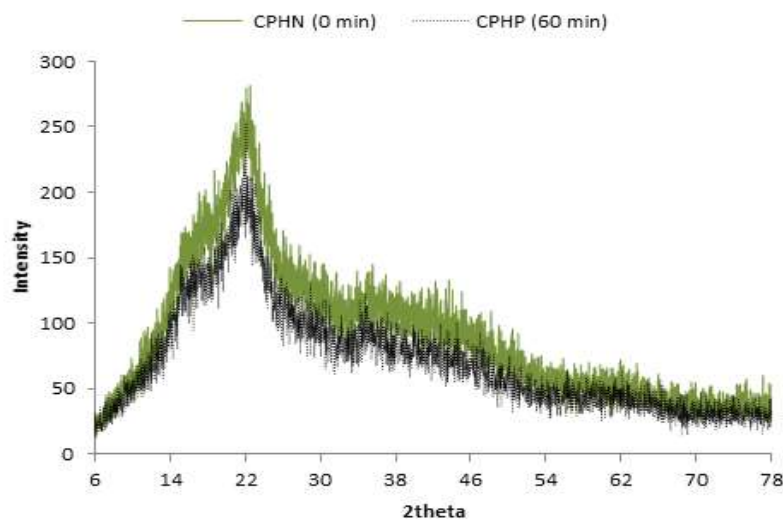


Figure 21: Modèles DRX de CPHN et de CPHP

De cette **figure 21**, il ressort deux grands pics observés pour CPHN et CPHP: un entre 15 et 30 ° 2θ, ce qui indique la présence des constituants amorphes (hémicelluloses et lignines) (**F. Tomul et al., 2019**) et un autre entre 30 et 45 ° 2θ, correspondant au carbone (**Krishnarao et al., 2001**). Le pic du carbone a également été observé par **Viera et al., 2012** et son intensité a diminué lorsque l'échantillon (coques de riz) a été calciné. Ce pic a également diminué dans notre cas après le traitement au plasma des sciures de cabosses de cacao.

En outre, il ressort clairement des spectres que le traitement au plasma n'a aucune influence sur la nature amorphe (**Indice de cristallinité: $\chi = 0,43$**) des fibres de cacao. Ce résultat est en accord avec **Nithya et al., 2011**, qui ont montré que le traitement au plasma n'avait pas d'influence sur la nature cristalline des fibres de coton.

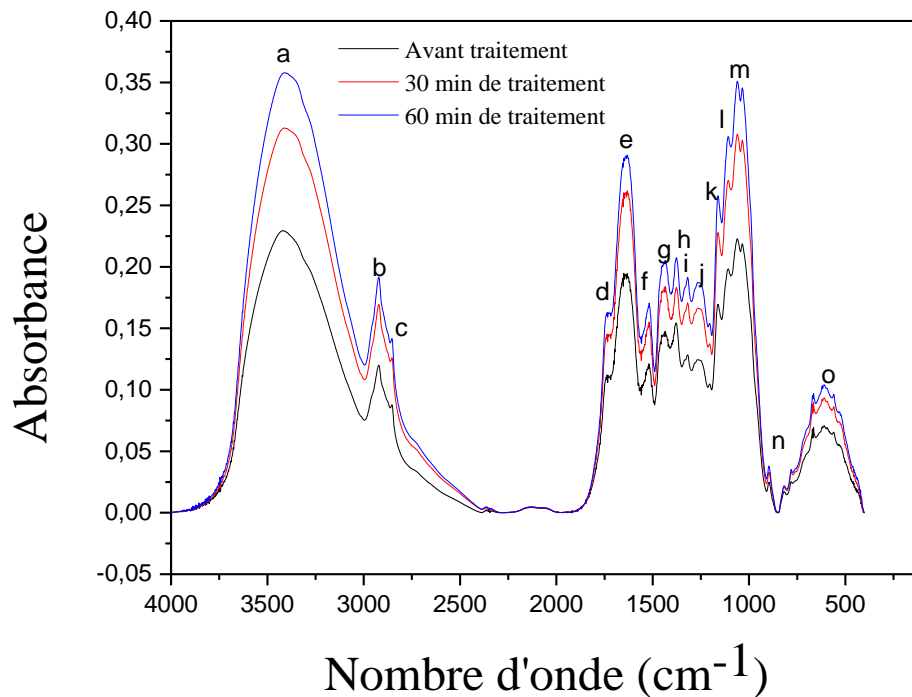
Considérant les angles qui correspondent aux pics des constituants amorphes et de carbone et appliquant la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) avec un λ (longueur d'onde des rayons

X) de 1,542 Å (Nithya et al., 2011; Viera et al., 2012), On obtient les valeurs de d représentant les distances inter réticulaires entre deux plans cristallographiques. Les échantillons de CPHN et CPHP présentent le pic de silice, aux angles d'incidence (2θ) de 22,04 et 21,60, ou aux valeurs des distances inter réticulaires de 4,03 et 4,11 Å, respectivement. Le pic de carbone aux angles d'incidence (2θ) compris entre 34,88 et 34,12 correspondant à des distances inter réticulaires de 2,57 et 2,63 Å, respectivement.

III.1.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge.

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant (Kushwaha et al., 2011). Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

Les modifications chimiques intervenues au cours du traitement plasma ont été analysées par FTIR (Infrarouge à Transformateur de Fourier). La Figure 22 montre les spectres FTIR des fibres non traitées (CPHN) et traitées au plasma (CPHP).



a=3418,2 ; b=2918,1 ; c=2851,6 ; d=1740,4 ; e=1634,3 ; f=1525 ; g=1436,3 ; h=1382,8 ; i=1317,1 ; j=1264,5 ; k=1158,5 ; l=1105 ; m=1052,4 ; n=893,8 ; o= 616

Figure 22: Spectre FTIR de CPHN (avant traitement) et CPHP (après 30min et 60min de traitement).

Les bandes caractéristiques dans les spectres sont comparés à ceux de la littérature (Smith, 1999; Chinkap et al., 2004; Jan et al., 2010; Nithya et al., 2011; Prola et al., 2013) et

rapportés dans le **Tableau XI**. Les spectres révèlent la présence de tous les pics correspondant à différents groupes fonctionnels tant dans les fibres non traitées (CPHN) que traitées (CPHP). Selon la loi de Beer (**Brian, 1999**), la concentration des groupes fonctionnels est proportionnelle à l'intensité des pics d'absorption correspondants.

Les bandes FTIR des biosorbants traités (CPHP) sont plus grandes que celles des fibres non traités (CPHN) et augmentent avec la durée de traitement. Cette caractéristique peut être due à une addition radicalaire ou à l'oxydation de la surface de la biomasse:

Plus précisément, l'augmentation d'intensité à $3418,2 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée à une augmentation des groupes -OH à la surface du matériau après exposition à la décharge plasma « glidarc ». Une étude similaire sur le traitement de l'épinette noire par plasma d'azote DBD (**Hardy Jean-Michel et al., 2015**) a également révélé une augmentation de la concentration en hydroxyle après traitement.

En outre, nous avons noté une augmentation des signaux des groupes polaires carbonyle à $1740,4 \text{ cm}^{-1}$, attribuée à la déshydrogénation sur le carbone en C_6 et à l'oxydation de l'alcool primaire conduisant à la formation de groupes carboxyliques (-COOH) (**Vaideki et al., 2009; Nithya et al. 2011; Doubla et al., 2007; Kamgang-Youbi et al., 2007**). Cela peut également s'expliquer par le fait que le traitement au plasma d'arcs électriques glissants conduit à la formation d'espèces oxydantes (voir **Tableau IX**) à longue durée de vie ($E_0 (\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,68 \text{ V} / \text{NHE}$; **Doubla et al., 2007; Kamgang-Youbi et al., 2007**) et ainsi, la fonctionnalisation de la surface doit avoir lieu avec l'oxydation du groupe alcane en acide carboxylique, comme l'indique l'augmentation de l'intensité de la bande de CPHP à $1740,4 \text{ cm}^{-1}$ (groupe carboxylique); ce qui indique que la source plasma a induit la formation de groupes acides sur les matériaux lignocellulosiques (**Prola et al., 2013**). Cette fonctionnalisation de la surface des fibres peut améliorer leur propriété hydrophile qui est une caractéristique clé du processus d'adsorption.

Tableau XI: Les pics caractéristiques de l'analyse FTIR

Pics expérimentaux obtenus (cm ⁻¹)				
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Fibres traitées (CPHN)	non- Fibres (CPHP)	traitées	pics caractéristiques
3570-3200	3418.2	3418.2		Vibration de valence des liaisons O-H de la cellulose et de l'hémicellulose
3000-2800	2918.1	2918.1		Étirement des liaisons C-H de -CH ₃ de la cellulose et de l'hémicellulose
	2851.6	2851.6		Étirement des liaisons C-H de -CH ₃ de la cellulose et de l'hémicellulose
1728	1740.4	1740.4		Étirement des liaisons C=O dans -COOH
1650-1633	1634.3	1634.3		Vibration en cisaillement de la liaison -OH de l'eau libre
1515	1525	1525		étirement symétrique des liaisons C=C aromatiques
1430	1436.3	1436.3		vibration de déformation dans le plan des liaisons HCH et OCH
1372	1382.8	1382.8		vibration de déformation des liaisons C-H
1320	1317.1	1317.1		vibration vibrantes des liaisons C-H dans la cellulose, hémicellulose et lignine.
1261	1264.5	1264.5		Vibration d'étirement des liaisons C-O dans la lignine
1156	1105-1158.5	1105-1158.5		Étirement des liaisons C-O-C de la cellulose
1042	1052.4	1052.4		Étirement asymétrique dans le plan des cycles
898	893.8	893.8		Étirement et déformation des liaisons CCO, COC et CCH
610-668	616	616		Déformation hors plan de la liaison C-OH

III.1.4 La thermogravimétrie (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température (**Djilani et al., 2012**). Pour comprendre le comportement d'un adsorbant et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de CPHN et de CPHP sont présentés à la **figure 23**.

Pour CPHN, la courbe DTG (**Figure 23a**) montre des pics intenses à: 58° et 132°C, correspondant à la libération de l'eau libre contenue dans les fibres; 317 ° C et 415 ° C correspondant à la décomposition de la matière organique contenue dans le CPHN (**Saucier et al., 2015**). La courbe TGA montre que les pertes de masse peuvent être divisées en trois étapes. La première étape de 50 ° à 170 ° C, avec une perte de masse d'environ 4,8%, est attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée (**Vieira et al., 2012**); la seconde étape qui passe de 170 ° à 385 ° C avec un pic principal maximal (DTG) à 317 ° C et une perte de masse de 53,5% est attribuée aux décompositions de la cellulose et de l'hémicellulose (**Sedan et al., 2007**). La dernière étape de 385 ° à 700 ° C, avec une perte de masse d'environ 12,5% et un léger pic (DTG) à 415 ° C peut être attribuée à la décomposition du squelette carboné résiduel (**Saucier et al., 2015**). La perte de masse totale est d'environ 71% et les 29% restants de masse résiduelle peuvent être attribués aux matières organiques non décomposées et aux composés inorganiques de CPHN.

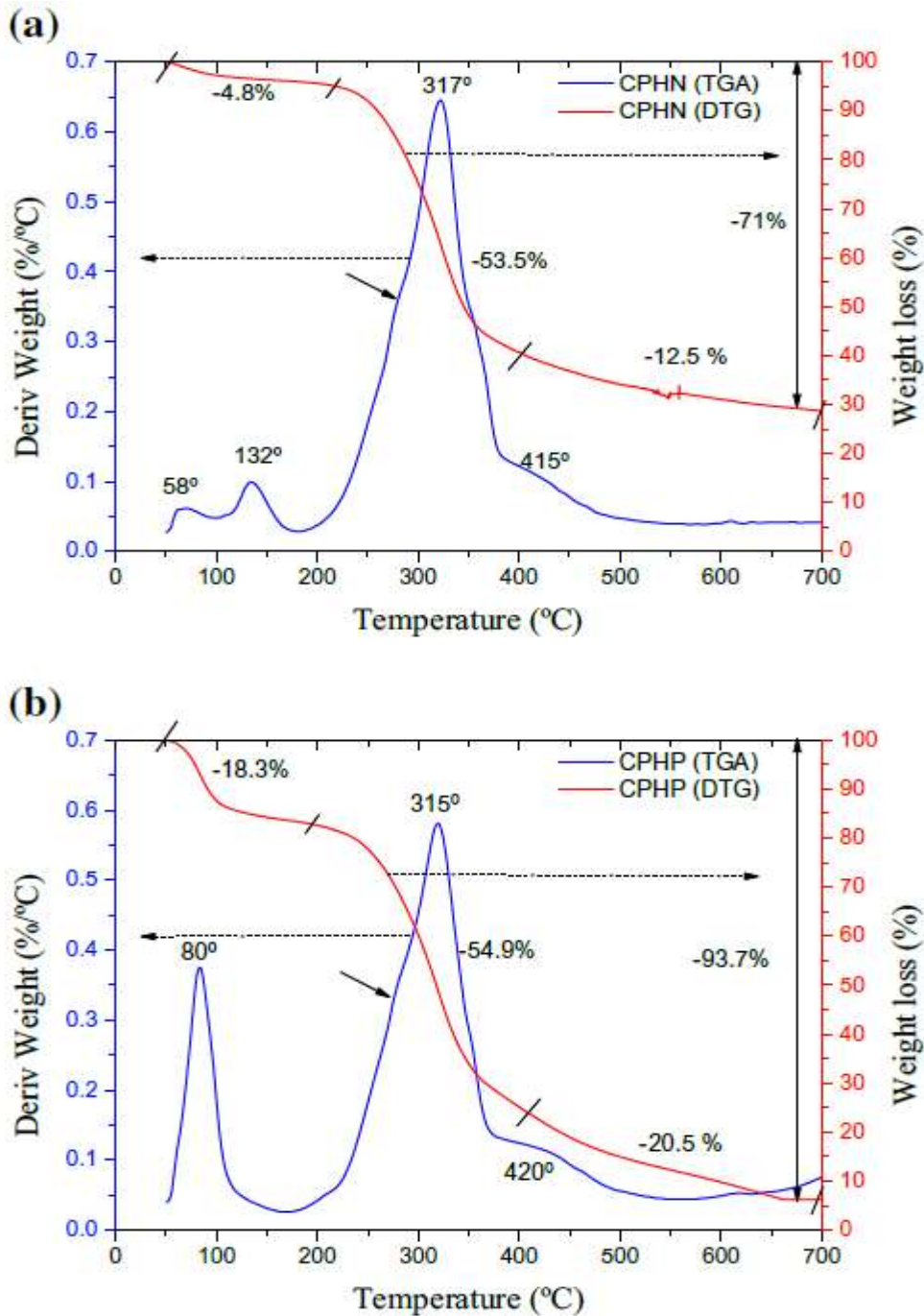


Figure 23: Courbes TGA et DTG de: (a) CPHN; (b) CPHP.

La comparaison des **Figures 23a et 23b** montre une différence de profil thermogravimétrique entre le CPHN et le CPHP. Pour le CPHP (**Figure 23b**), la perte de masse initiale (environ 18,3% et un pic maximum de DTG à 80 ° C) due à la libération de molécules d'eau adsorbées est supérieure à celle du CPHN (4,8%). Ceci est dû aux effets combinés de la densification et de l'activation des sites (groupes -OH) sur la surface des fibres par des espèces acidifiantes comme NO^\ominus , formées en solution aqueuse lors du traitement par

plasma « glidarc » (**Doubla et al., 2007**), et qui fixent donc facilement les molécules d'eau (CPHP).

Les deux autres pics de la courbe DTG (**figure 23b**) apparaissant à 315 ° C et à 420 ° C, avec des pertes de masse correspondantes (TGA) de 54,9% et 20,5% respectivement, étant attribués à la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose pour le premier et à la décomposition de la lignine pour le second (**Sedan et al., 2007, Vieira et al., 2012**). En effet, l'épaulement (légère déformation) observée entre 200 et 300 ° C est attribuée à la lignine et aux hémicelluloses.

Cet épaulement semble disparaître après exposition au plasma. Cela indique une réduction de ces éléments dans la fibre après le traitement plasma et explique pourquoi les courbes de cellulose apparaissent à différentes températures (317 et 315 ° C respectivement pour le CPHN et le CPHP). Cette observation peut s'expliquer par la constitution composite de la fibre naturelle qui est composée d'une masse de fibres (cellulose) incrustée dans une matrice (mélange de lignine et d'hémicellulose); cette matrice sert de barrière empêchant ainsi la cellulose de se dégrader à basse température (**Chimeni et al., 2016**). La différence de température de dégradation de la cellulose dans le cas du CPHP (315 ° C) par rapport au CPHN (317 ° C) est alors due à la réduction de la quantité de matrices de la fibre (comme expliqué précédemment), ce qui a permis une exposition précoce des microfibrilles de cellulose contenues dans le biosorbant CPHP; d'où sa dégradation à basse température.

Cette observation confirme également une autre déjà évoquée: le traitement par plasma « glidarc » a permis d'augmenter la quantité de sites actifs à la surface des fibres, car il a réussi à dégager les fibres de la matrice qui empêchent l'accès aux sites actifs.

Pour CPHP, la perte de masse globale est de 93,7% (50 -700 ° C), ce qui est supérieur à celui du CPHN (71%), ceci indique que l'acidification par plasma a lixiviée la plupart des substances inorganiques sur le précurseur. Enfin, la masse résiduelle observée à 700 ° C (6,3%) peut être due aux résidus de CPHP décomposé.

III.1.5. Analyse par microscopie électronique (MEB) couplée à l'EDS

La morphologie des fibres de cacao non traités et traités au plasma a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse EDS. Les clichés MEB et EDS ci-dessous (**Figure 24**) illustrent la structure morphologique et l'analyse élémentaire des fibres CPHN et CPHP:

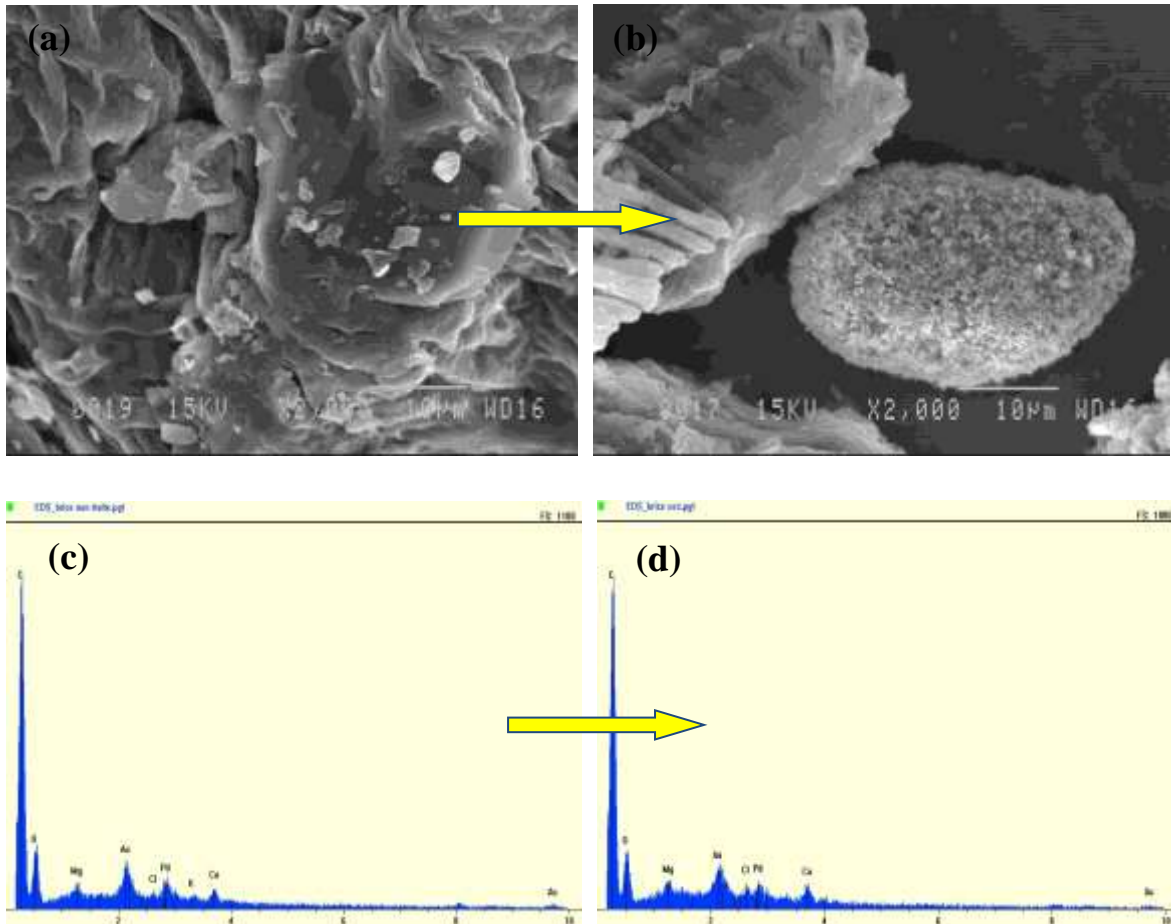


Figure 24: Images MEB et analyses EDS des fibres de cacao traitées et non traitées: (a) MEB-CPHN; (b) MEB-CPHP; (c) EDS-CPHN ; (d) EDS-CPHP.

Les **Figures 24a et 24b** montrent que l'aspect fibreux de la cabosse de cacao ne disparaît pas après exposition au plasma. Les images montrent également que la rugosité et l'aspect granulométrique de CPHP sont supérieurs à ceux de CPHN. Cela pourrait être attribué aux espèces acidifiantes générées par le plasma laissant CPHP avec un aspect sphérique granulaire plus intense (**Depenyou.J et al., 2008**).

La nature fibreuse est confirmée par l'analyse EDS (**Figures 24c et 24d**) qui montre que la sciure (avant et après modification) est composée en grande majorité de carbone, puis d'oxygène. Nous avons également quelques éléments inorganiques comme Mg, Pd et Ca pour participer aux échanges d'ions à la surface lors de la biosorption des ions métalliques.

III.1.6. Détermination de la Surface spécifique

La surface spécifique d'un substrat joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques par rétention. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées dans sa détermination. Celle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) nous a permis d'accéder à la surface spécifique des fibres de cacao traités (CPHP) et non traités (CPHN).

Les courbes isothermes d'adsorption – désorption d'azote (N₂) des fibres traitées au plasma et des fibres non traitées sont présentées sur la **Figure 25**. Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau XII**. Dans ce tableau, nous avons consigné les paramètres de texture des fibres : la nature des échantillons, la surface BET (S_{BET} m²/g), le volume total des pores (V cm³/g) et le diamètre moyen des pores (Å).

Tableau XII : Propriétés texturales obtenues par des études d'adsorption/désorption de N₂ sur les fibres traitées au plasma (CPHP) et non traitées (CPHN).

Echantillons	S _{BET} (x10 ⁻¹) m ² .g ⁻¹	Volume des pores(x10 ⁻³) Cm ³ .g ⁻¹	Diamètre moyen (BJH, 4V/A) Å
CPHN	1,805	3,255	1311,715
CPHP (30 min)	2,015	4,798	1202,362
CPHP (60 min)	3,618	5,122	893,593

D'après ces résultats on observe que les surfaces BET et les volumes des pores des fibres de cacao traitées au plasma (CPHP) sont plus élevées que celles des matériaux brutes (CPHN) et augmentent avec le temps de traitement. Les surfaces BET obtenus passent de 0,1805 m².g⁻¹ pour CPHN à 0,2015 m².g⁻¹ et 0,3618 m².g⁻¹ respectivement pour CPHP après 30 minutes et 60 minutes de traitement au plasma. Ceci est dû à un effet d'ablation par les radicaux libres (HO°, NO°...) déjà évoqué précédemment (**paragraphe III-1-5 (SEM)**) qui a un grand impact sur les propriétés texturales des adsorbants, et les propriétés d'adsorption des biosorbants dépendent premièrement de leurs chimies de surface (**Wibowo et al., 2007**). Cependant, nous constatons que malgré l'augmentation de la surface spécifique des fibres après traitement, ces valeurs restent relativement faibles; ce qui montre que les fibres de cacao brutes et traitées au plasma ont une porosité relativement faible.

Jagtoyen et al., 1998 ont tenté de donner une explication au processus d'activation avec H₃PO₄, en proposant que H₃PO₄ réagit à l'intérieur de la structure interne de la cellulose pour produire une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume de pores (volume poreux) et donc à une expansion du volume global. Dans notre cas, l'expansion de volume

globale après traitement peut aussi s'expliquer par ce phénomène car le plasma « glidarc » acidifie le milieu réactionnel par formation d'acides nitreux (HNO_2) et nitriques (HNO_3) suivant le processus décrit par **Brisset J.L (Brisset., 2009)**:

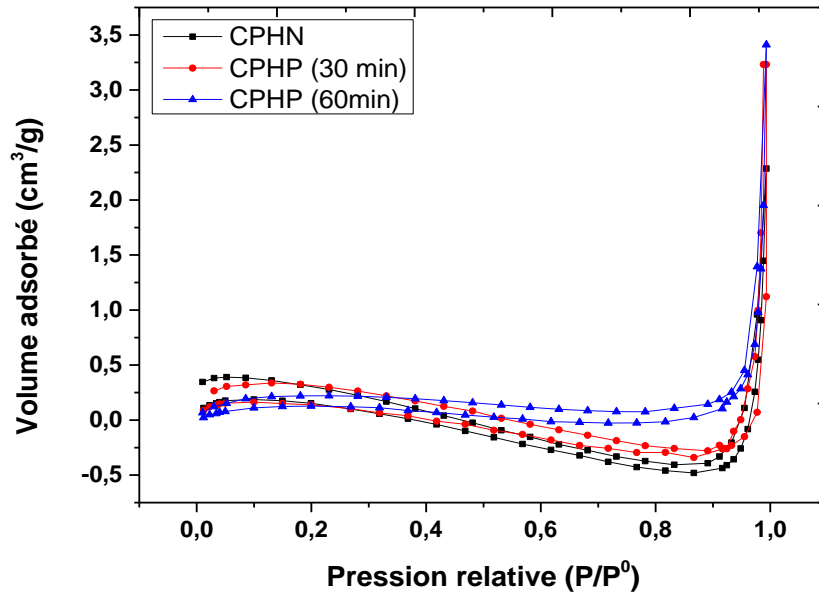


Figure 25: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N_2 sur les CPHN et CPHP.

Conclusion

Les cortex de cabosses de cacao (*Theobroma cacao*) modifiées chimiquement par plasma d'arc électrique glissant ont montré des propriétés spécifiques importantes pour les phénomènes d'adsorption. Ces biosorbants non traités (CPHN) et traités (CPHP) ont été caractérisés par DRX, spectroscopie Infra Rouge FTIR, analyse MEB, BET, analyse ATG / DTG et mesure du pH du point de charge nulle (pH_{PCN}). La mesure du pH du point de charge nulle (pH_{PCN}) des fibres de cacao montre que ce dernier baisse de 7,74 à 7,06 après activation par plasma « glidarc ». Ceci présage une bonne adsorption des colorants cationique à des pH basiques pour les matériaux traités (CPHP) et non traités (CPHN) et une bonne adsorption des colorants anioniques à des pH acides. L'ATG des CPHN et BP montre d'une part que ces fibres contiennent de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine et d'autre part une augmentation de la quantité de sites actifs à la surface des fibres après traitement par plasma. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que les fibres de cacao non traitées ont un aspect lisse, tandis que les fibres traitées présentent des micropores et leur surface est plus rugueuse. La caractérisation texturale des matériaux

adsorbants a permis de déterminer l'effet des agents activant générés par la décharge glidarc sur la structure du matériau adsorbant. Il a été déterminé à ce niveau que les surfaces BET et les volumes des pores des fibres de cacao traitées au plasma (CPHP) sont plus élevées que celles des matériaux brutes (CPHN) et augmentent avec le temps de traitement. La DRX des matériaux bruts et des matériaux traités montre en générale une structure amorphe. La caractérisation par spectroscopie infrarouge a permis d'identifier les différents groupes fonctionnels caractéristiques de la surface des biosorbants, ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. On observe globalement après traitement des fibres, une augmentation des bandes de vibration de valence des groupes suivants : OH, C-H, C=O, C=C et C-O.

III-2. Expérience de biosorption d'un colorant cationique et d'un colorant anionique par les fibres de cacao non traitées et traitées par plasma glidarc.

L'étude de l'adsorption des colorants cationiques (Bleu d'Azur II) et anioniques (Rouge réactif RR-2) par les sciures de cortex de cabosses de cacao traitées et non traitées a été menée en mode « batch » à température ambiante et sous pression atmosphérique. L'objectif de cette partie, consiste à déterminer l'effet du traitement par plasma glidarc des sciures de cacao sur la capacité de rétention de ces derniers. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le pH initial de la solution, la taille des adsorbants, la dose d'adsorbant, la concentration de la molécule adsorbée, le temps de contact et la température. Nous avons ensuite, tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre, d'Elovich et le modèle de la diffusion intraparticulaire pour pouvoir modéliser les données expérimentales de cinétique de sorption des colorants. L'étude des isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant a été également effectuée. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques : les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R) ont été utilisés. Enfin, nous avons proposé un mécanisme de biosorption des colorants sur les sciures de cacao.

III.2.1. Détermination des conditions optimales de l'adsorption des colorants par les sciures de cacao traitées et non traitées.

III.2.1.1. Influence du pH initial sur la biosorption des colorants.

La quantité adsorbée et le taux d'élimination des colorants par biosorption d'une solution aqueuse sont fortement affectés par le pH de la solution adsorbée (Calvete et al. 2010; Saucier et al. 2017). L'influence du pH initial sur l'élimination du colorant Azur II (15 mg L^{-1}) et du colorant RR-2 (50 mg L^{-1}) à partir des sciures de cabosses de cacao traitées au plasma (CPHP) et non traitées (CPHN) ont été étudiés dans la plage de pH (2–10) et une dose d'adsorbant maintenue à $0,5 \text{ g} / 500 \text{ ml}$.

Les résultats obtenus sont présentés sur les **Figures 26a et 26b**.

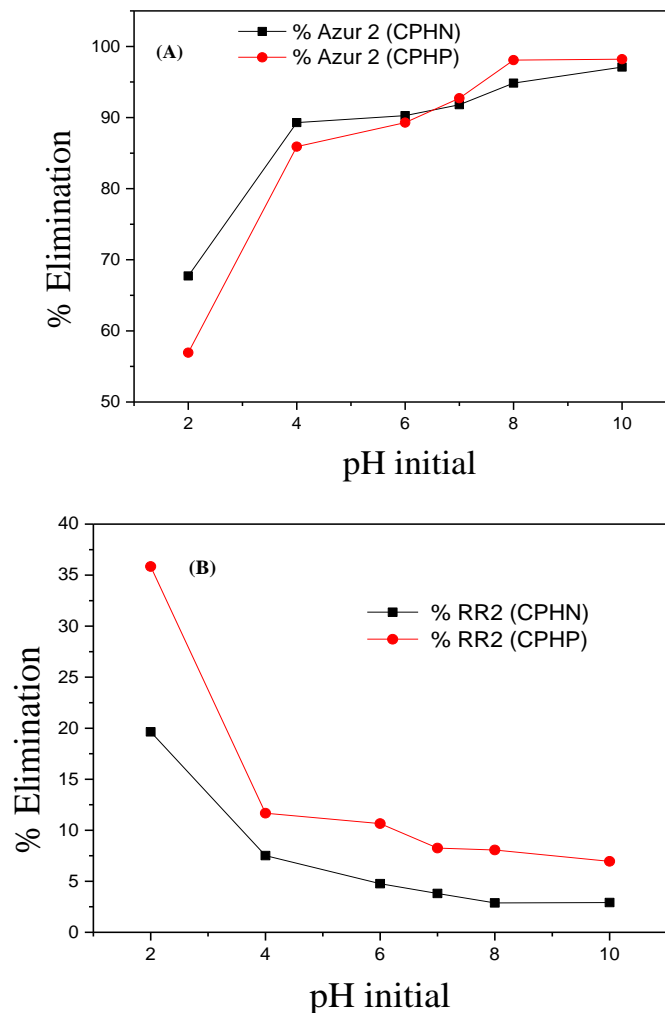


Figure 26: Influence du pH sur la biosorption de l'Azur II(a); RR-2(b) sur les biosorbants CPHN et CPHP. Conditions: Température : 298 K; masse de biosorbants $0,5 \text{ g} / 500 \text{ ml}$; $[\text{Azur II}]_i = 15 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{RR-2}]_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$.

Il a été observé que pour le biosorbant CPHN, le pourcentage d'élimination d'Azur II augmentait de 67,7 à 97,1%, tandis qu'il diminuait de 19,6 à 2,1% pour le RR-2 lorsque le pH augmentait de 2 à 10. Pour le biosorbant CPHP, le pourcentage d'élimination augmente également de 56,9 à 98,2% pour Azur II et diminue de 35,8 à 6,9% pour RR-2 lorsque le pH augmente de 2 à 10.

Pour le colorant cationique (Azur II), une augmentation du pH entraîne une augmentation de la quantité de colorant éliminée en raison des forces d'attraction exercées entre le colorant et la charge surfacique du biosorbant dans le milieu légèrement alcalin. Des résultats similaires ont été montrés par **Duraisamy et al. (2015)** lors de l'élimination du colorant Azur B sur du charbon actif des coques de riz; et s'explique par le nombre croissant d'ions OH^- en phase aqueuse augmente la capacité d'adsorption du colorant. Ceci a été confirmé par l'étude de pH_{PCN} (**Paragraphe III-1-1**). Les points de charge nul (pH_{PCN}) de CPHN et CPHP étaient respectivement de 7,74 et 7,06. À $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$, la surface du biosorbant est chargée positivement tandis qu'à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$, la surface est chargée négativement. L'Azur II, colorant dissous est chargé positivement en solutions. L'adsorption du colorant cationique a lieu lorsque le biosorbant présente une charge de surface globale négative. Pour CPHN, l'interaction électrostatique se produit pour un pH supérieur à 7,74, et pour CPHP, cette interaction se produit pour un pH supérieur à 7,06. Cette observation confirme également l'adsorption optimale du colorant aux valeurs de pH basiques (pH 10) (**Meenakshi Sundaram et al., 2012**).

Pour le colorant anionique (RR-2), le colorant RR-2 dissous est chargé négativement, ainsi l'adsorption de ce colorant est favorable lorsque la surface du biosorbant est chargée positivement. Pour CPHN, l'attraction électrostatique se produit pour un $\text{pH} < 7,74$, et pour CPHP, cette attraction se produit lorsque $\text{pH} < 7,06$. Cependant, plus les valeurs de pH sont faibles par rapport au pH_{PCN} , plus la surface du biosorbant est chargée positivement (**Calvete et al. 2009**). Ceci explique la forte capacité d'adsorption de CPHN et de CPHP vis-à-vis du colorant anionique RR-2 à $\text{pH} = 2$. Une tendance similaire avait été précédemment rapportée par **Prola et al. (2013)** lors de l'élimination du « Reactive Red 120 » à partir des coquilles de Jatropha et par **Thiyagarajan et al. (2013)** lors de la biosorption du « Reactive Red 2 » (RR-2) sur les bagasses de *Metapenaeus monoceros* chargées positivement. Pour le reste de notre travail, le pH initial a été fixé à 10,0 pour Azur II et à 2,0 pour le « Reactive Red 2 ».

III.2.1.2. Influence de la masse de biosorbant.

Les doses de biosorbant utilisées sont importantes car ils déterminent la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour une concentration initiale d'adsorbat donnée. L'étude des doses de biosorbant pour éliminer Azur II (15,0 mg / L) et RR-2 (50 mg / L) a été réalisée avec des doses allant de 0,25 à 1,50 g / 500 ml et 0,5 à 2,5 g / 500 ml, respectivement.

Pour les deux biosorbants (CPHN et CPHP), la capacité d'adsorption du colorant à l'équilibre pour chaque dose de biosorbant est indiquée sur les **Figures 27 et 28**, respectivement pour azur II et RR-2. Initialement, pour les deux courbes, on constate un accroissement rapide de l'adsorption avec l'augmentation de la dose adsorbante et le pourcentage d'élimination du colorant le plus élevé est atteint pour des doses de biosorbant d'environ 1 g / 500 ml pour l'azur II et 1,5 g / 500 ml pour le RR2. Le taux d'adsorption a augmenté de 93,51 à 97,51% (**AZUR II, CPHN**), de 94,44 à 99,80% (**AZUR II, CPHP**), de 19,63 à 40,65% (**RR-2, CPHN**) et de 26,02 à 46,76% (**RR-2, CPHP**) pour les différentes doses d'absorbant. L'augmentation du taux d'élimination de colorants avec les doses de biosorbant pourrait être attribuée à une plus grande disponibilité de la surface des biosorbants ; augmentant ainsi le nombre de sites et de groupes fonctionnels disponibles pour l'adsorption, comme indiqué dans plusieurs articles (**Lima et al., 2008; Royer et al., 2008 ; Cardoso et al., 2011**). Après la dose critique de 1 g / 500 ml pour azur II et de 1,5 g / 500 ml pour RR-2, l'évolution de l'adsorption diminue. Le retour de la couleur de la solution est due au fait qu'à des doses de biosorbant très élevées, il se produit une adsorption superficielle très rapide sur la surface du biosorbant, ce qui produit une concentration en soluté plus faible dans la solution que lorsque la dose de biosorbant est plus faible (**Renganathan et al., 2008**).

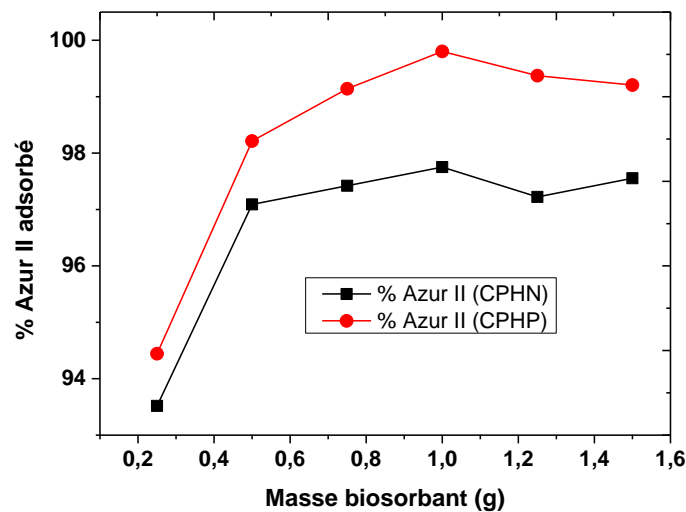


Figure 27: Influence de la dose adsorbante (Azur II)

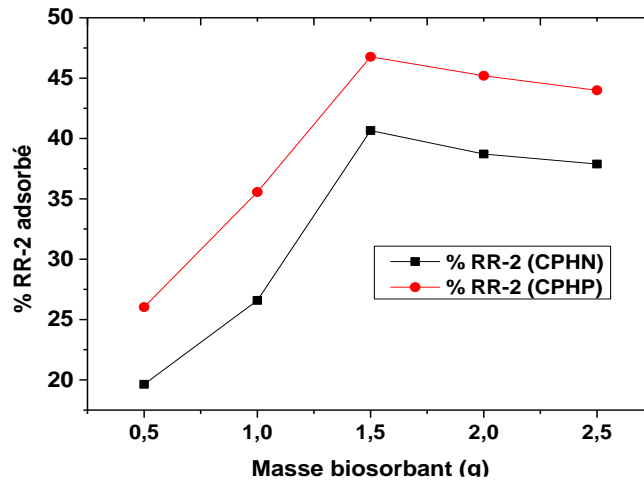


Figure 28 : Influence de la dose adsorbante (RR-2).

III.2.1.3. Influence de la taille de particules des biosorbants

L'étude de la granulométrie des biosorbants CPHN et CPHP au cours de la biosorption des colorants Azur II ($25,0 \text{ mg L}^{-1}$) et RR-2 ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$) a été effectuée afin de déterminer si les particules de petite taille induisent une surface plus importante et une capacité d'adsorption plus élevée (q) (Wang et al, 2007).

Les figures 29a et 29b montrent que la diminution de la taille des particules augmente le pourcentage d'élimination des colorants, pour les deux biosorbants, et atteint un taux élimination maximal pour des tailles de particules comprises entre 400 et 200 μm pour Azur II et entre 200 et 63 μm pour le colorant RR-2.

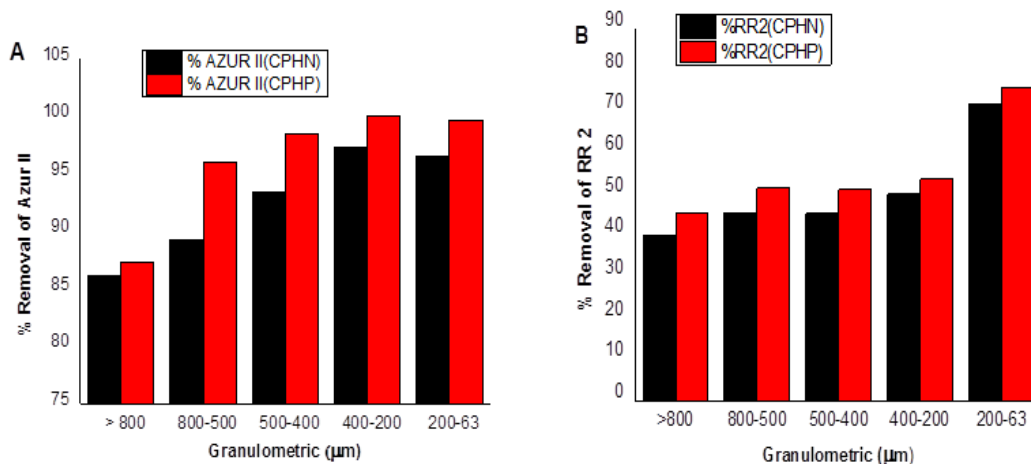


Figure 29: Influence de la taille des particules sur la biosorption des colorants Azur II (A) et RR-2 (B) sur les biosorbants CPHN et CPHP. Conditions: pour Azur II: $C_0 = 25,0 \text{ mg / L}$ de solution colorante; dosage de biosorbant = 1 g / 500 ml ; pour RR-2: $C_0 = 50,0 \text{ mg / L}$ de solution colorante; dosage de biosorbant = $1,5 \text{ g / 500 ml}$.

III.2.1.4. Influence de la concentration initiale des colorants.

L'influence de la concentration initiale de colorant sur la biosorption de l'Azur II et de RR 2 sur la biomasse des cabosses de cacao (CPHN et CPHP) a été étudiée dans une plage de concentrations allant de 10 à 100 mg / L pour Azur II et de 20 à 150 mg / L pour RR 2; avec des paramètres fixes (pH-10,0, dose d'adsorbant - 1 g / 500 ml, temps de contact - 60 minutes pour azur II et pH-2,0, dose d'adsorbant - 1,5 g / 500 ml, temps de contact - 120 minutes pour RR 2) à la température ambiante. Les résultats sont présentés sur les **Figures 30 et 31**.

Sur la **Figure 30**, il est observé qu'avec une augmentation de la concentration initiale de colorant, le taux de biosorption diminue après avoir atteint la saturation à une concentration initiale particulière de colorant pour tous les deux biosorbants étudiés. Un taux de biosorption proche de 100% a été observée dans les cas de CPHN et de CPHP jusqu'à 20 mg / L et 25 mg / L d'azur II, respectivement; après quoi une diminution a été observée. Lorsque la concentration initiale de colorant a augmenté de 25 à 100 mg / L, il est constaté que le taux d'élimination diminue de 97,28 à 91,92% pour CPHN et de 100 à 93,68% pour CPHP. Pour tous les deux biosorbants étudiés, le pourcentage de biosorption de colorant est plus élevé à de faibles concentrations initiales de colorant en raison de la disponibilité des sites d'adsorption inoccupés sur les biosorbants. À des concentrations plus élevées, le nombre de sites d'adsorption disponibles diminue, et par conséquent, l'élimination de l'azur II dépend de sa concentration initiale. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature sur l'élimination des colorants (**Duraisamy et al., 2015**).

La **Figure 31** montre que l'augmentation de la concentration accroît le pourcentage d'élimination de RR 2, par CPHN et CPHP, et atteint un taux maximal à 100 mg / L pour les deux biosorbants. En effet, à mesure que la concentration en RR 2 augmente de 20 mg / L à 100 mg / L, le taux de biosorption est passé de 30,81% à 53,80% pour CPHN et de 35,43% à 65,83% pour CPHP. Cela peut être dû au gradient de concentration agissant comme une force motrice pour relier les molécules de colorant aux biosorbants (**Renganathan et al., 2008**); L'augmentation de la concentration initiale de colorant accroît ainsi le nombre de collisions entre les molécules de colorant et les biosorbants. Le taux d'élimination de colorant est plus élevé pour CPHP que pour CPHN. Après la concentration critique de 100 mg / L, la vitesse d'élimination de l'adsorbat diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale ; et peut s'expliquer par le fait que la formation d'une monocouche ionique pour de faibles concentrations de colorant à la surface du biosorbant génère une couche de biosorbant-adsorbat. . Ainsi, la formation d'une couche supplémentaire d'espèces colorantes est fortement

entravée par l'interaction entre les espèces colorantes déjà présentes à la surface du biosorbant et un peu partout dans la solution (Kannan et al., 2002).

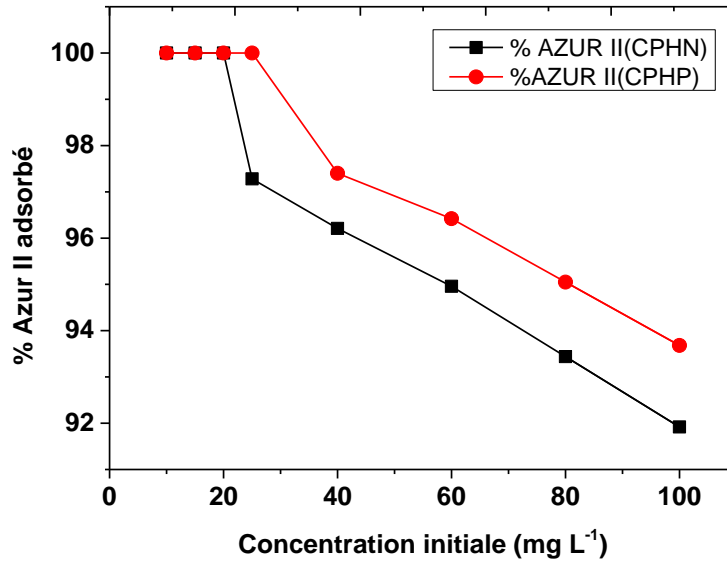


Figure 30: Influence de la concentration initiale sur le taux d'élimination de l'Azur II par les fibres CPHN et CPHP.

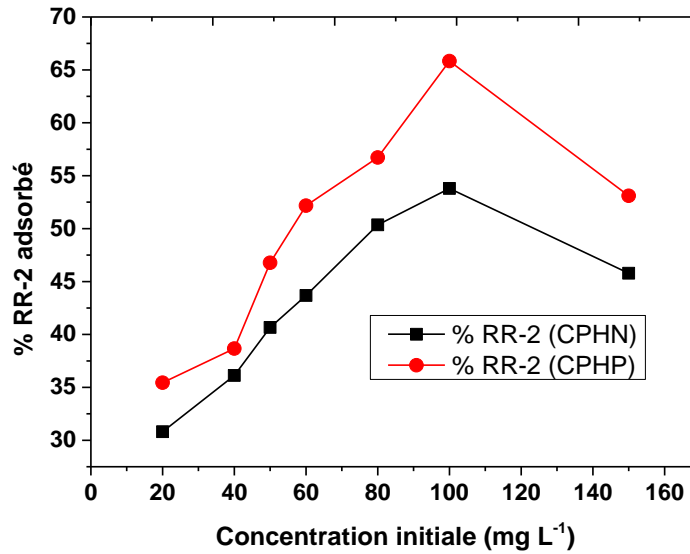


Figure 31: Influence de la concentration initiale sur le taux d'élimination de RR-2 par les fibres CPHN et CPHP.

III.2.2. Etude de la cinétique d'adsorption.

III.2.2.1. Influence du temps de contact.

L'effet du temps de contact sur le pourcentage d'élimination d'Azur II et de RR-2 est illustré par les **figures 32a et 32b**, respectivement. La capacité d'adsorption pour l'Azur II (**Figure 32a**) montre un accroissement rapide de la quantité d'adsorbée au cours des 10 premières minutes, avec 72,17 et 83,04% pour CPHN et CPHP, respectivement; tandis que pour le colorant RR-2, il est beaucoup plus lent avec 45,71 et 60,15% pour CPHN et CPHP, respectivement, après 30 min. L'équilibre a été atteint après 40 minutes pour le colorant cationique (Azur II) avec une capacité maximale d'adsorption de 84,19 et 96,24% pour CPHN et CPHP, respectivement. Pour le colorant anionique (RR-2), l'équilibre est atteint au bout de 240 minutes, avec une capacité maximale d'adsorption de 64,17 et 81,55% pour CPHN et CPHP, respectivement.

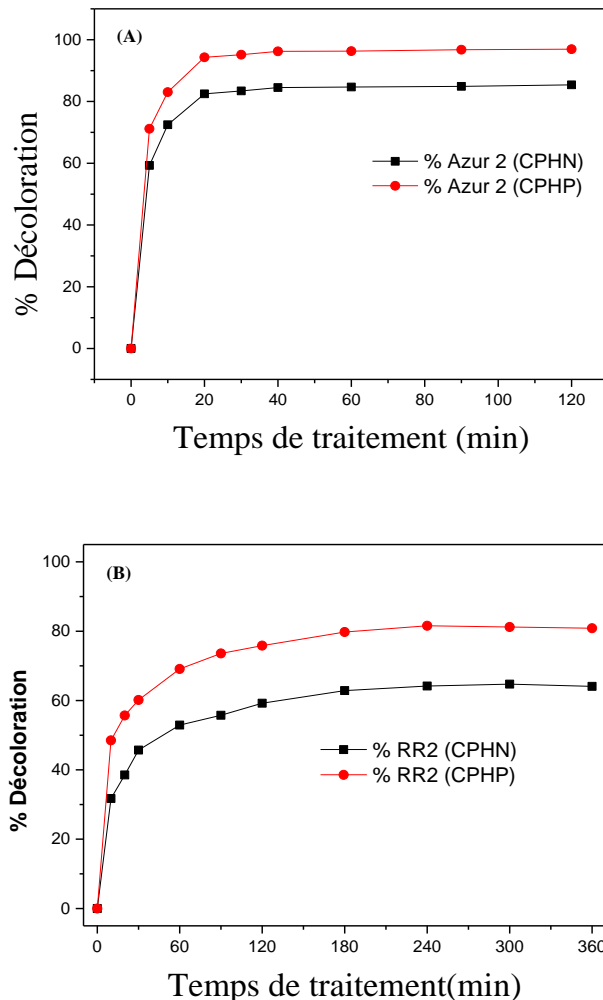


Figure 32: Courbes cinétiques de la biosorption: Influence du temps de traitement sur le taux d'élimination d'Azur II (a) et de RR-2 (b). Conditions: Azur II; $C_0 = 25 \text{ mg / L}$, pH 10, masse de biosorbants 1 g / 500 ml. RR-2; $C_0 = 100 \text{ mg / L}$, pH 2, masse 1,5 g / 500

III.2.2.2 Modélisation des Cinétiques de biosorption.

Plusieurs modèles cinétiques ont été exploités pour expliquer et fournir des informations essentielles sur l'utilisation de ces fibres de cacao comme biosorbants. Nous avons adopté quatre modèles cinétiques: des modèles linéaires de pseudo-premier ordre (Eq. (29); Lagergren 1898), pseudo-second ordre (Eqs. (30) et (31); Ho et McKay 1999), Elovich (Eq. (32); Lva et al. 2006) et diffusion intraparticulaire (Eq. (33); Weber et Morris 1963).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (29)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (30)$$

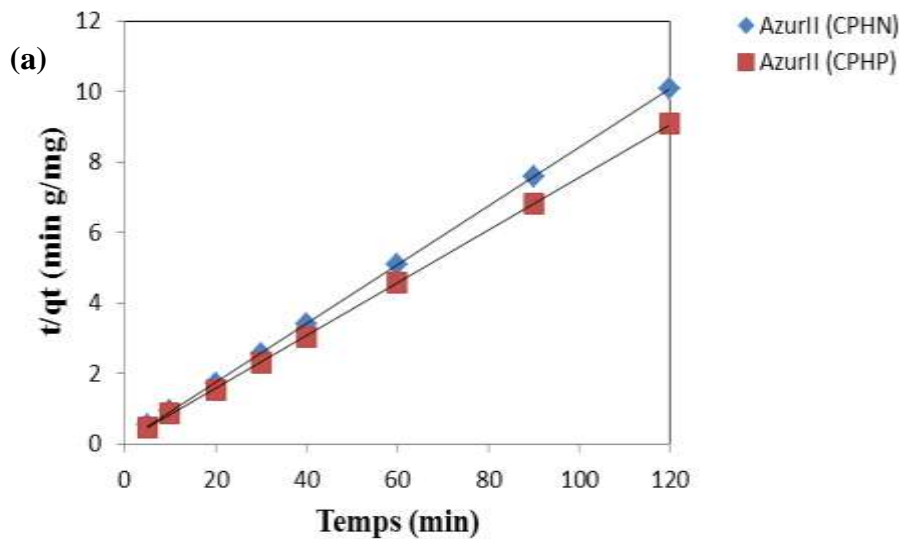
$$h = K_2 q_e^2 \quad (31)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (32)$$

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (33)$$

Où q_e est la quantité adsorbée (mg g^{-1}) à l'équilibre; q_t est la quantité adsorbée (mg g^{-1}) au temps t (min); k_1 est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (L min^{-1}); k_2 est la constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), h représente la vitesse initiale d'adsorption pour le modèle de pseudo-second ordre; α est considéré comme la vitesse initiale d'adsorption du modèle d'Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) et β est lié à l'étendue de la surface couverte et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g mg^{-1}); k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1}$); et C est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg.g^{-1}).

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures 33 et 34 (Figures 1 et 2 ; annexe 4)



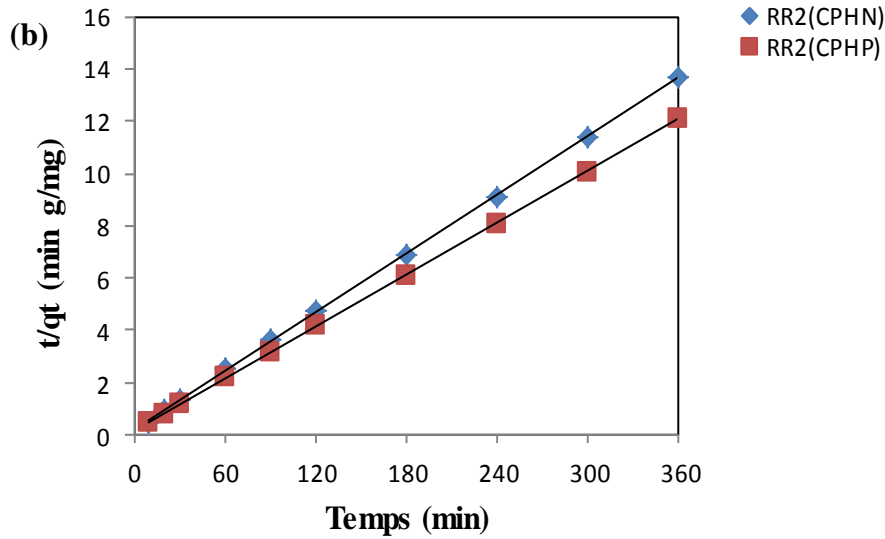


Figure 33: représentation graphique de la modélisation des cinétiques de l'Azur II (a) et du RR-2 (b) pour CPHN et CPHP, le modèle de pseudo-second ordre fit linéaire.

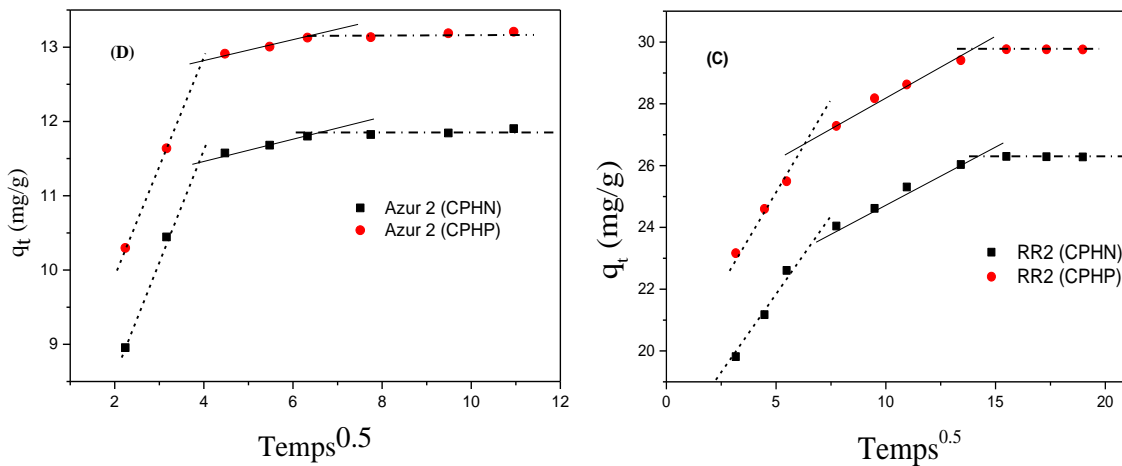


Figure 34: Courbe de la diffusion Intraparticulaire. Conditions: (C) Azur II; $C_0 = 25\text{mg/L}$, pH 10, masse du biosorbant 1g/500mL. (D) RR-2; $C_0 = 100\text{mg/L}$, pH 2, masse du biosorbant 1.5g/500mL.

Les paramètres de chaque biosorbant (CPHN et CPHP) sont calculés et rassemblés pour la biosorption de l'Azur II et de RR-2 dans les **Tableaux XIII et XIV**.

À partir des coefficients de corrélation (R^2) du **Tableau XIII**, la biosorption sur le CPHN et le CPHP est mieux expliquée par la cinétique de pseudo-second ordre ($R^2 = 0,9999$) pour les deux colorants (**Figure 33**). On constate également que les quantités adsorbées du modèle cinétique de pseudo-second ordre sont très proches des quantités expérimentales adsorbées (**Tableau XIII**). Cela suggère que l'étape limitante dépend de l'affinité physicochimique entre le colorant et la surface du biosorbant (**Antunes et al. 2012**).

En considérant la vitesse initiale ($h = K_2 q_e^2$) de biosorption prise par CPHN et CPHP (**Tableau XIII**), il est observé que cette vitesse (h), pour CPHP, est supérieure à celle obtenue avec CPHN pour les deux colorants. Cela peut s'expliquer par le fait que le traitement par plasma de la sciure des cabosses de cacao augmente les macropores à la surface du biosorbant en raison de l'acidification du milieu (**Cardoso et al. 2011a; Prola et al. 2013**), conduisant à une meilleure diffusion des polluants et accroît l'efficacité de l'adsorption de CPHP. En effet, le plasma généré en solution aqueuse induit un flux d'espèces réactives comme les radicaux NO° qui entre dans une série de réactions conduisant à l'acide nitreux et nitrique via le NO_2 et entraînant ainsi une acidification progressive du milieu (**Moussa et al. 2005**).

Tableau XIII: Paramètres cinétiques d'élimination de l'Azur II et RR-2 par CPHN et CPHP comme biosorbants. Conditions: le pH et la dose de biosorbant ont été fixés à 10,0; 1 g / 500 ml et 2,0; 1,5 g / 500 ml pour Azur II et RR-2, respectivement.

	AZUR II		RR-2	
	CPHN	CPHP	CPHN	CPHP
$q_{e, \text{exp}}$ (mg g ⁻¹)	11.82	13.13	26.29	29.77
Pseudo-premier-ordre				
q_e (mg g ⁻¹)	4.80	4.98	7.28	7.27
k_1 (min ⁻¹)	0.1315	0.1324	0.0179	0.0166
R^2	0.9598	0.9521	0.9875	0.9947
Pseudo-second-ordre				
q_e (mg g ⁻¹)	12.03	13.35	26.74	30.21
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0702	0.0715	0.0067	0.0063
h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	10.162	12.755	4.784	5.777
R^2	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
Elovich				
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	1.689x10 ⁵	7.558x10 ⁵	0.735x10 ⁵	3.097x10 ⁵
β (g mg ⁻¹)	1.185	1.169	0.531	0.512
R^2	0.7731	0.7796	0.9681	0.9764

Les modèles cinétiques d'Elovich et de diffusion intra-particulaire permettent de comprendre si le mécanisme d'adsorption est dominé par l'adsorption à la surface externe ou par la diffusion à travers les pores.

Les coefficients de corrélation du modèle cinétique d'Elovich de l'AZUR II (**0,7731 et 0,7796**) qui sont bien éloignés de 1 montre que le processus d'élimination du colorant cationique est dominé par l'adsorption à la surface externe du biosorbant ; le processus de diffusion hétérogène à travers les pores étant ainsi très limité. Par contre, pour le colorant anionique RR-2, les valeurs de R^2 (**0,9681 et 0,9764**) sont relativement proches de l'unité et suggère que l'adsorption à la surface externe peut être suivie par une diffusion hétérogène à travers les macropores des biosorbants (**Si Chen et al., 2019**)

Les représentations graphiques des modèles de **diffusions intra particulaires de Weber et Morris (Figure 34)** montrent une courbe multi-linéaire qui peut être divisé en trois étapes dans le processus de biosorption par les fibres CPHN et CPHP. Les valeurs de k_{id} et C sont présentées dans le **tableau XIV**. La première étape (zone I) est due à l'interaction de surface entre les biosorbants et les molécules de colorants. À ce stade, la constante de diffusion intra particulaire (k_{id}) de l'Azur II est supérieure à celle de RR-2, ce qui indique que le colorant cationique Azur II a une grande affinité avec CPHN et CPHP au début du processus de biosorption par rapport au colorant anionique RR-2. . Cela pourrait expliquer la différence d'atteinte de l'équilibre entre Azur II (**40 min**) et RR-2 (**240 min**). La deuxième étape (zone II) traduit la migration des molécules de colorants vers les pores du biosorbant (**Suriyanon et al., 2013**). La troisième étape est probablement due à la diffusion à travers les pores mineurs, suivie de l'établissement de l'équilibre (**Vagheti et al., 2009**).

Tableau XIV: Valeurs Estimée des paramètres du modèle cinétique de «Weber and Morris »

		AZUR II		RR-2	
		CPHN	CPHP	CPHN	CPHP
Zone I	$k_{id,1}(\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$	1.608	1.448	1.198	1.011
	$C_1 (\text{mg g}^{-1})$	5.35	7.05	15.96	20.00
	R^2	1.0000	1.0000	0.9916	0.9967
Zone II	$k_{id,2}(\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$	0.122	0.116	0.357	0.367
	$C_2 (\text{mg g}^{-1})$	11.02	12.38	21.28	24.55
	R^2	0.9920	0.9858	0.9920	0.9831
Zone III	Etape d'équilibre.				

Par ailleurs, il est observé (**Tableau XIV**) que l'épaisseur de la couche limite (C) pour RR-2 est supérieure à celle de C pour Azur II à tous les stades et confirmant ainsi une possible formation de dimères par les molécules de RR-2 (**Antunes et al., 2012**).

Pour tous les biosorbants (CPHN et CPHP), les tracés des courbes de biosorption d'Azur II ou RR-2 ne passent pas par l'origine, ce qui suggère que le modèle de diffusion n'est certainement pas la seule étape limitant la vitesse (**Suriyanon et al., 2013**).

III.2.3 Isothermes d'adsorption de l'Azur II et du RR-2 par les sciures de cabosses de cacao traitées et non traitées.

III.2.3.1 Isotherme simple adsorption.

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption (**Peng Lou et al., 2010**). En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption (**Qihong et al., 2007**). L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale de l'Azur II et de RR-2 sur la quantité adsorbée (mg/g) par CPHN et CPHP, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (10–25 mg/l) pour l'Azur II et (20-100mg/l) pour le RR-2. Les isothermes simples d'adsorption des colorants sur CPHN et CPHP mesurées à température ambiante sont illustrées sur la **Figure 35 (a, b, c et d)**.

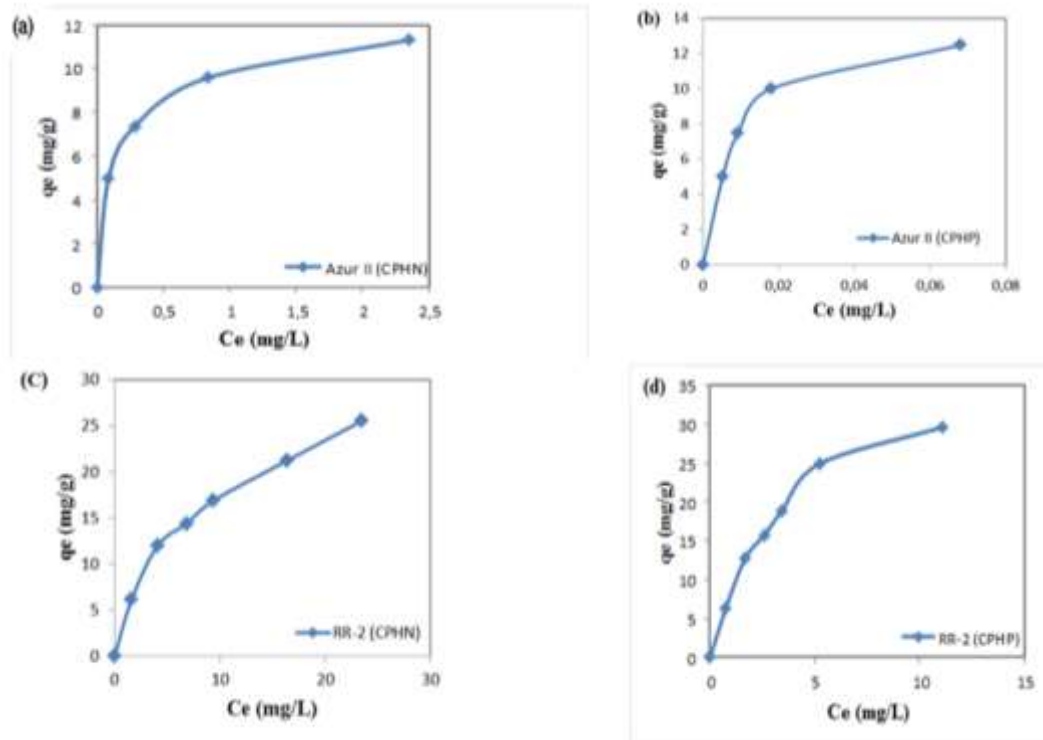


Figure 35: Représentation graphique des isothermes simples de l'adsorption de l'Azur II [CPHN (a) ; CPHP(b)] et du RR-2 [CPHN (a) ; CPHP (b)] Conditions : Azur II (pH=10 ; dose=1g/500mL ; $10\text{mg/l} \leq C_i \leq 25\text{mg/l}$), RR-2 (pH=2 ; dose=1,5g/500mL ; $20\text{mg/l} \leq C_i \leq 100\text{mg/l}$).

Les résultats montrent pour les deux colorants (Azur II et RR-2) que l'isotherme est de type-L selon la classification de Giles et al. (Porschmann et al., 1997), indiquant une affinité relativement élevée entre les adsorbats et les biosorbants. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont 11,32 mg/g et 12,46 mg/g respectivement pour CPHN et CPHP dans le cas de l'Azur II ; 25,51 mg/g et 29,64 mg/g respectivement pour les mêmes biosorbants dans le cas du RR-2.

Les courbes indiquent aussi qu'à mesure que les concentrations initiales en colorants augmentent, les quantités adsorbées augmentent. Il ressort que les sciures traitées par plasma (CPHP) sont plus performantes que les sciures naturelles, alors on peut dire que l'activation par plasma « glidarc » a un grand effet sur la capacité d'adsorption, aussi sur la surface spécifique du biosorbant.

III.2.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Quatre modèles d'isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich (D-R)) ont été utilisés pour étudier les données expérimentales de l'adsorption d'Azur II et de RR-2 sur les biosorbants de sciures des cabosses de cacao (CPHN et CPHP). Les modèles

linéaires de Langmuir, Freundlich, Temkin et D.R sont représentés sur les **Figures de l'annexe (3, 4, 5 et 6 ; annexe 4)**, et les différents paramètres de modélisation des isothermes calculés et les coefficients de corrélation (R^2) sont donnés dans le **Tableau XV**.

Tableau XV: Paramètres des isothermes de biosorption de l'Azur II et de RR-2, utilisant CPHN et CPHP comme biosorbants. Conditions: le temps de contact, le pH et la dose de biosorbant ont été fixés à 40 min; 10.0; 1g/500mL et 240 min; 2.0; 1.5 g/500mL pour Azur II et RR-2, respectivement.

	AZUR II		RR-2	
	CPHN	CPHP	CPHN	CPHP
Langmuir				
q_{\max} (mg g ⁻¹)	12.03	14.04	32.78	40.32
k_L (L mg ⁻¹)	6.020	118.70	0.126	0.263
R_L	0.0066	0.0003	0.0735	0.0366
R^2	0.9985	0.9991	0.9835	0.9926
Freundlich				
n_f	4.008	2.960	1.946	1.733
k_f	9.599	33.630	5.222	8.685
R^2	0.9771	0.8914	0.9822	0.9524
Temkin				
k_T (L mg ⁻¹)	158.04	1382.60	1.3380	2.5260
B_T (J mol ⁻¹)	1.932	2.845	6.990	9.003
R^2	0.9982	0.9562	0.9804	0.9857
D-R				
q_{\max} (mg g ⁻¹)	10.61	18.81	19.10	23.44
β (mol ² J ⁻²)	0.20 x 10 ⁻⁷	0.07 x 10 ⁻⁷	8.00 x 10 ⁻⁷	3.00 x 10 ⁻⁷
E (J mol ⁻¹)	5000.0	8451.5	790.5	1290.9
R^2	0.9603	0.9452	0.8449	0.8932

D'après ces résultats de modélisation, aucun ne semble se distinguer des autres comme étant le meilleur modèle, bien que le modèle isotherme de Langmuir ait des coefficients de corrélation légèrement supérieurs pour les deux colorants. Cependant, il a été démontré que l'isotherme de Langmuir ne peut à lui seul décrire le phénomène d'adsorption (**Liu et al. 2003; Saucier et al. 2015**). Le modèle isotherme de Langmuir repose sur les principes suivants: les surfaces des échantillons doivent être homogènes en énergie et montrer une adsorption

chimique et monomoléculaire (Yu et Luo, 2014) des colorants sur les biosorbants; il n'y a pas d'interaction entre les espèces d'adsorbats. Liu et al. (2003) ont démontré que l'adsorbant peut présenter des sites actifs préférés pour occupation par les molécules d'adsorbat, ce qui suggère alors que les sites actifs du biosorbant n'auront pas la même énergie. Dans cette étude, les valeurs n_f du modèle de Freundlich sont supérieures à un ($n_f > 1$) dans tous les cas et montrent que la biosorption est favorable (Dawood et al., 2012). Toutes ces observations suggèrent que les résultats expérimentaux pourraient probablement être mieux décrits par une combinaison des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Selon le modèle isotherme de Langmuir, les quantités maximales de colorants adsorbés sont de 12,03 et 14,04 mg g⁻¹, respectivement, pour CPHN et CPHP dans le cas de l'Azur II et de 32,78 et 40,32 mg g⁻¹, respectivement, pour CPHN et CPHP dans le cas de RR-2.

La mesure de K_L quantifie l'affinité relative entre le biosorbat et la surface de biosorbant. La valeur plus élevée de K_L observée dans le cas de CPHP par rapport au CPHN pour l'Azur II démontre une plus grande capacité des cabosses de cacao traitées au plasma froid à adsorber les molécules de colorant et à former des complexes stables (Kaur et al., 2014). La valeur élevée de K_f obtenue dans le cas de CPHP par rapport à CPHN indique que CPHP a une forte affinité pour les colorants. D'autres parts, les valeurs de K_L et K_f obtenues dans le cas de l'Azur II, nettement supérieures à celles de RR-2, confirment que les biosorbants CPHN et CPHP ont une plus grande affinité avec les colorants cationiques qu'avec les colorants anioniques.

Les coefficients de corrélation des données de l'isotherme de Temkin, $R^2 > 0,98$; montre que l'interaction électrostatique est l'un des mécanismes qui domine l'adsorption de nos colorants sur les sciures de cabosses de cacao; ce qui vient conforter les résultats de l'influence du pH (Si Chen et al., 2019).

L'isotherme de D-R montre que l'énergie libre d'adsorption (E) dans chaque cas est comprise entre 1 et 8 kJ/mol, ce qui vient confirmer que le processus d'adsorption est physique. En effet, si $1 < E < 8$ kJ/mol on a une adsorption physique; $8 < E < 16$ kJ/mol, le processus d'échange d'ions domine; $E > 16$ kJ/mol l'adsorption chimique domine (Charles Péguy Nansu-Njiki et al., 2010 ; Si Chen et al., 2019).

III.2.4. Influence de la température et étude thermodynamique.

III.2.4.1 Influence de la température.

Le graphe du taux d'élimination en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) de l'adsorption d'Azur II (25 mg / L) et de RR-2 (100 mg / L) sur CPHN et CPHP à différentes températures est présenté sur les **Figure 36a et 36b**. Elle montre qu'avec l'augmentation de la température de 25°C à 60°C , le pourcentage d'élimination des colorants diminue de: 83,04 à 76,70 (CPHN); 95,16% à 86,42% (CPHP) pour Azur II et 60,06 à 40,40 (CPHN); 76.89 à 57.55 (CPHP) pour RR-2. Ceci indique que la biosorption des deux colorants est plus favorable aux basses températures, à cause de la nature exothermique du processus qui est soumis à la surface de CPHN et de CPHP. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans le processus de biosorption, des forces d'interaction faibles (forces de Van der Waals et liaisons hydrogène) sont impliquées et l'augmentation de la température entraîne la rupture de ces forces, ce qui conduit à une diminution de l'attraction des colorants à des températures élevées (**Chatterjee et al., 2009**).

De plus, l'élévation de la température augmente probablement la solubilité de l'Azur II et du RR-2, ce qui entrave leur biosorption car les colorants textiles auront plus d'affinité pour le solvant que pour les biosorbants. En effet, la force d'attraction entre les colorants et les sciures de cabosses de cacao (CPHN et CPHP) diminue lorsque la température augmente car l'élévation de la température provoque une augmentation de l'agitation d'espèces chimiques dissoutes, réduisant ainsi leur interaction avec les biosorbants (**Antunes et al., 2012**).

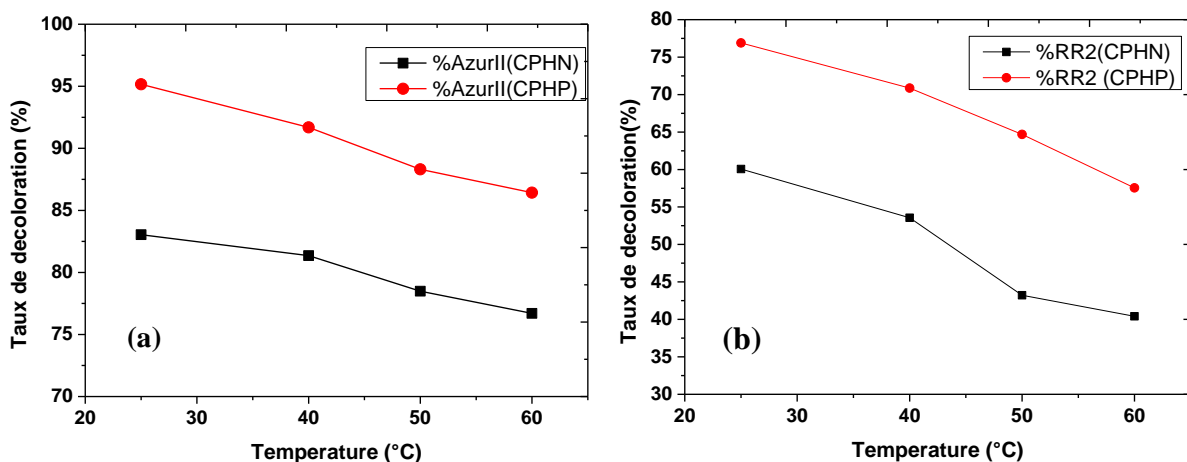


Figure 36: Influence de la température sur l'adsorption des deux colorants. (a) Azur II: $C_0 = 25\text{mg/L}$; (b) RR-2: $C_0 = 100\text{mg/L}$

III.2.4.2. Etude thermodynamique.

Les paramètres thermodynamiques, c'est-à-dire la variation l'énergie libre de Gibb's (ΔG° , kJ mol⁻¹), la variation de l'enthalpie (ΔH° , kJ mol⁻¹) et la variation de l'entropie (ΔS° , J mol⁻¹ K⁻¹) du processus de biosorption ont été déterminés par les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (34)$$

$$\Delta G^\circ = - 2,303RT \log (K) \quad (35)$$

La combinaison des équations (36) et (37) donne:

$$\log(K) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (36)$$

Où

R est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol/K), T la température (K) and K désigne la constante d'équilibre (en L/g) (**Lawal et al., 2010**).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont obtenues respectivement à partir de la pente et de l'intersection de la courbe linéaire $\log K = f(1 / T)$ (**Figures 37a et 37b**). Les paramètres thermodynamiques, incluant la variation de l'énergie libre (ΔG°), sont indiqués dans le **Tableau XVI**.

Tableau XVI: Paramètres Thermodynamiques de la biosorption des colorants Azur II ($C_o = 25\text{mg/L}$, pH 10, dose de biosorbant 1g/500mL, temps de contact 40 min) et RR-2 ($C_o = 100\text{mg/L}$, pH=2, dose de biosorbant 1.5g/500mL, temps de contact 240min) sur les biosorbants CPHN

	AZUR II				R.R-2			
T(K)	298	313	323	333	298	313	323	333
$\Delta G^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	-11.39	-7.39	-4.72	-2.05	-0.57	0.60	1.44	2.17
$\Delta H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	-90.94	-	-	-	-23.92	-	-	-
CPHN $\Delta S^\circ(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	-266.93	-	-	-	-78.35	-	-	-
R^2	0.9930	-	-	-	0.9928	-	-	-
$\Delta G^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	-14.25	-10.54	-8.06	-5.58	-2.352	-0.81	0.22	1.25
$\Delta H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	-88.10	-	-	-	-33.04	-	-	-
CPHP $\Delta S^\circ(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	-247.80	-	-	-	-102.97	-	-	-
R^2	0.9959	-	-	-	0.9913	-	-	-

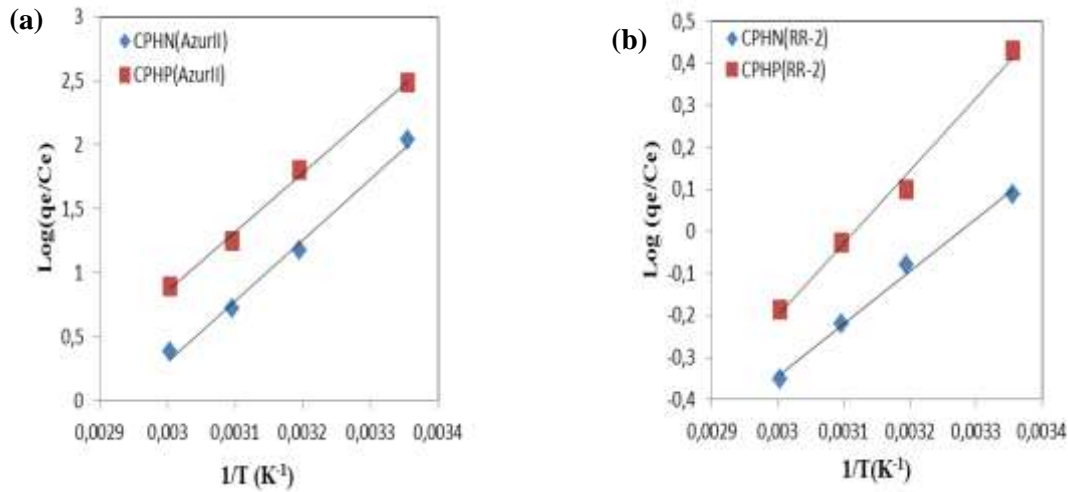


Figure 37: Courbe $\log K (q_e/C_e) = f(1/T)$ de l'adsorption des colorants (a) Azur II; (b) RR-2) sur CPHN et CPHP.

Les résultats (**Tableau XVI**) montrent que, lorsque la température augmente, les valeurs de ΔG° augmentent également, ce qui indique une faible spontanéité du processus de biosorption à des températures plus élevées. Les valeurs négatives de ΔG° pour Azur II à toutes les températures indiquent le degré plus élevé de spontanéité du processus de biosorption de ce colorant par rapport à celui de RR-2 dans lequel la valeur de ΔG° est négative uniquement à 298K mais positive pour les températures supérieures à 298K. L'interaction adsorbant-adsorbé peut être classée comme adsorption chimique ou physique à partir de la variation d'enthalpie. L'adsorption physique est $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**Saucier et al., 2015**). Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption des colorants Azur II et RR-2 sur CPHN et CPHP montrent que l'adsorption physique peut être favorable (**Saucier et al., 2015**). Les valeurs de ΔH° se révèlent être négatives pour tous les échantillons, ce qui confirme la nature exothermique de la réaction de biosorption, et confirme ainsi la diminution de la capacité de biosorption lorsque la température augmente. En effet, lorsqu'il y a libération de la chaleur dans le système, l'équilibre tend à se déplacer dans le sens opposé à la réaction de biosorption. Les valeurs négatives d'entropie (ΔS°) pour tous les échantillons montrent que l'ordre s'établit dans le système au fur et à mesure de la biosorption et indiquent que le caractère aléatoire (désordonné) de l'interface solide-solution diminue lorsque les colorants sont adsorbés sur les cabosses de cacao (**Özcan et al., 2004**). Cela est peut-être dû à la formation de plusieurs couches de biosorption, ce qui organiserait le système et réduirait donc le caractère aléatoire

(désordonné). **Asgher et al., 2012**, ont réalisé l'étude thermodynamique sur la biosorption de colorants anioniques (tels que RR-2) à l'aide des déchets d'agrumes (*Citrus sinensis*) et ont signalé que la biosorption de colorants anioniques sur la biomasse de déchets d'agrumes était une réaction exothermique. **Deniz et al., 2011** ont également trouvé des résultats similaires sur la biosorption de colorants cationiques (tels que Azur II) en utilisant la biomasse de feuilles d'arbre *princess*.

III.2.5 Mécanisme de biosorption proposé

D'après les résultats obtenus de certaines analyses de caractérisation (FTIR et pH_{PCN}), il est possible de déduire les éventuels groupes fonctionnels présents dans les cortex de cabosses de cacao et ceux qui pourraient être influencés par le pH du milieu: groupes carboxyles ($pK_a = 1,7 - 4,7$) et hydroxyles ($pK_a = 9,5 - 13,0$). Le **Tableau XVII** présente les équations des réactions chimiques possibles à la surface des sciures de cabosse de cacao et susceptibles d'affecter la biosorption de colorants textiles, en fonction du pH du milieu.

Tableau XVII: Variation de la charge surfacique des sciures de cabosse de cacao en fonction du pH.

$pH < 7.74$ (CPHN) ou $pH < 7.06$ (CPHP)	$pH > 7.74$ (CPHN) ou $pH > 7.06$ (CPHP)
$R-COOH_{(s)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow R-COOH_2^+_{(s)} + H_2O_{(l)}$	$R-COOH_{(s)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow R-COO^-_{(s)} + H_2O_{(l)}$
$R-OH_{(s)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow R-OH_2^+_{(s)} + H_2O_{(l)}$	$R-OH_{(s)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow R-O^-_{(s)} + H_2O_{(l)}$
Biosorption du colorant anionique (RR-2)	Biosorption du colorant cationique (AZUR II)

Le mécanisme de biosorption de l'AZUR II et RR-2 proposé est décrit sur la **Figure 38a**. Au début, CPHN et CPHP sont immergés dans une solution à pH 2,0 (**Figure 38b**) où la surface des biosorbants est chargée positivement et à pH 10,0 (**Figure 38a**) où la surface des biosorbants est chargée négativement. Ensuite, les colorants agglomérés dans la solution aqueuse sont dispersés. Les colorants en solution aqueuse sont dans un état organisé, en plus d'être hydratés (**Cardoso et al., 2011b**). Ces auto-associations de colorants en solution aqueuse doivent être séparées avant que ces colorants ne soient adsorbés. De plus, les colorants doivent être déshydratés avant d'être adsorbés. Cette étape est relativement rapide pour le colorant AZUR II, mais relativement lente pour le RR-2 et peut expliquer les différences de temps de contact minimal pour atteindre l'équilibre observée entre les deux colorants. La dernière étape est due aux forces de van der Waals entre les colorants et les biosorbants (RR-2 à $pH = 2$ et Azur II à $pH = 10$).

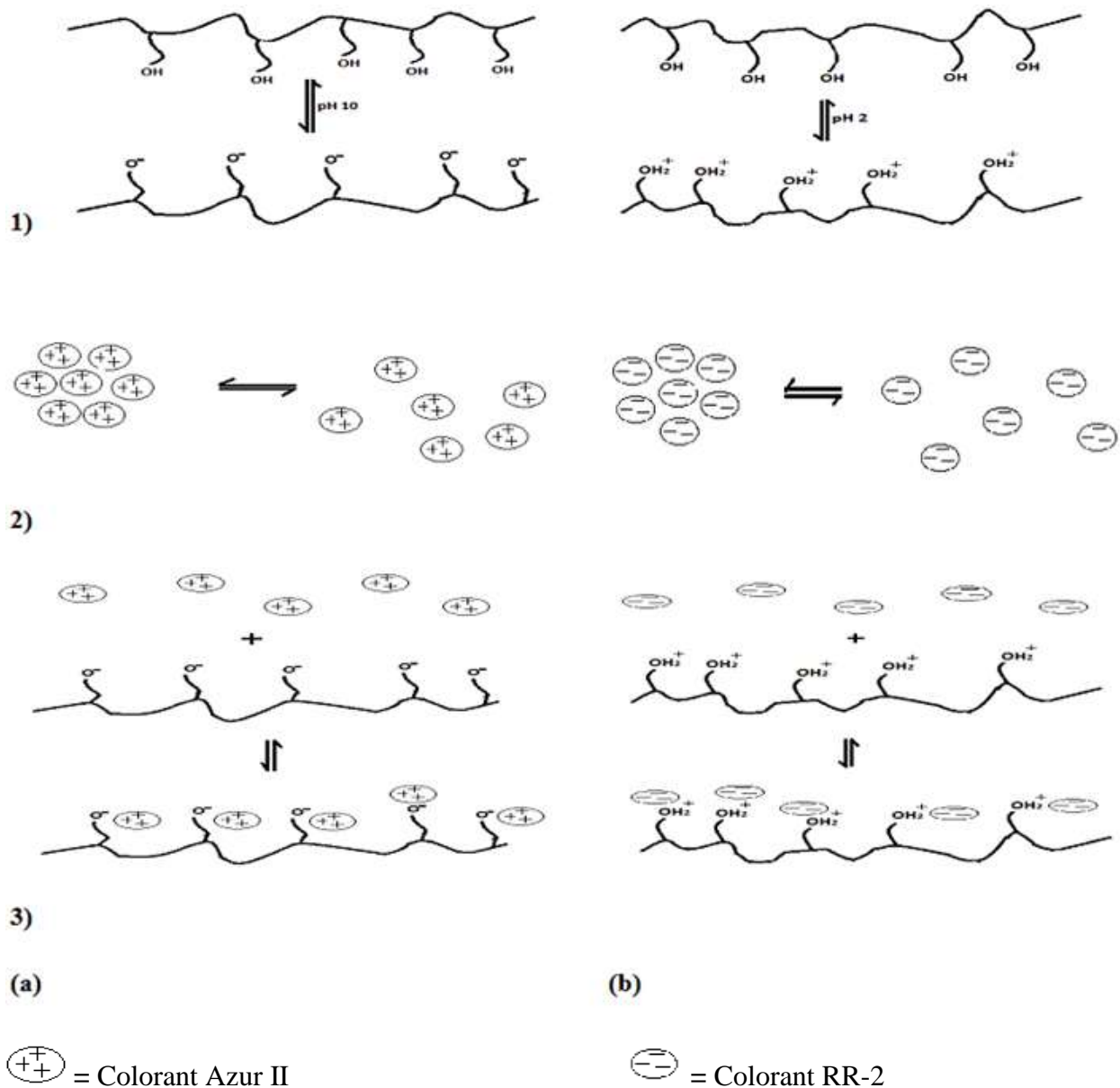


Figure 38: Mécanisme de biosorption des colorants Azur II (a) et RR-2 (b) par les biosorbants CPHN et CPHP.

Conclusion

Les cortex de cabosses de cacao (*Theobroma cacao*) sous forme naturelle (CPHN) et traitées par plasma non thermique (CPHP) constituent de bonnes mesures alternatives comme biosorbants pour l'élimination des colorants textiles tels que l'Azur II et le « Reactive Red 2 » (RR-2) en solution aqueuse. Il a été constaté que l'efficacité de la biosorption dépend fortement du pH, de la taille des particules et du temps de contact. À cet effet, le temps d'équilibre minimal pour les colorants Azur II et RR-2 a été obtenu respectivement après 40 et 240 minutes. D'après les modèles cinétiques utilisés pour expliquer la biosorption, le

modèle cinétique de pseudo-second ordre a fourni le meilleur résultat. Cependant, le modèle de diffusion intra-particulaire a donné des courbes multi-linéaires divisées en zones, ce qui donne à penser que la biosorption peut être suivie par plusieurs vitesses d'adsorption. Les données des isothermes à l'équilibre ont été mieux décrites par une combinaison des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich. Il ressort des résultats obtenus que la modification des fibres de cacao (CPHN) par plasma « glidarc » a augmenté leur capacité de biosorption pour l'élimination des colorants Azur II et RR-2. Les capacités maximales de biosorption calculées à partir du modèle de Langmuir sont de 12,03 et 14,04 mg.g⁻¹ à la température ambiante (298K), en utilisant respectivement CPHN et CPHP comme biosorbants, pour l'Azur II et respectivement 32,78 et 40,32 mg.g⁻¹ pour RR-2. Les paramètres thermodynamiques de la biosorption (ΔH° ; ΔS° et ΔG°) ont été évalués et indiquent que le processus de biosorption sur CPHN et CPHP est de nature exothermique et spontanée (298 K). L'ordre de grandeur de l'enthalpie d'adsorption traduit l'existence de forces d'attraction physique entre l'adsorbant et les molécules de colorants. Les résultats expérimentaux de la présente étude révèlent que la sciure des cortex de cabosses de cacao (CPHN) est un biosorbant peu coûteux et efficace pour éliminer les colorants textiles des solutions aqueuses. De plus, les résultats montrent qu'il est possible d'améliorer considérablement les propriétés biosorbantes des déchets de biomatériaux en les exposants à un plasma non thermique.

III.3. Elimination par couplage plasma glidarc/biosorption d'un colorant cationique (Azur II) et d'un colorant anionique (RR-2).

L'objectif de cette partie est de faire une étude synergétique de la dégradation par plasma et de la biosorption dans le réacteur et de comparer les résultats obtenus à ceux de la biosorption seule d'une part et du traitement plasma seul d'autre part. Pour cette raison, les travaux de cette partie ont été effectués dans les mêmes conditions optimales obtenues précédemment (**Paragraphe III.2**) lors de l'étude de l'adsorption seule.

III.3.1. Etude de la décoloration de l'Azur II et du RR-2 par couplage.

Afin de réduire le temps de traitement et d'améliorer l'efficacité du processus de décoloration des solutions de colorants (RR-2 et Azur II) observés lors de l'étude précédente (**Paragraphe III.2**), les solutions d'azur II (25 mg / L, pH = 10) et de RR-2 (100 mg / L, pH = 2) ont été traitées à partir de trois procédés expérimentaux différents: traitement in-situ par plasma seul, traitement in-situ par couplage plasma /biosorbant naturel (CPHN) et traitement in-situ par plasma couplé à un biosorbant prétraité au plasma (CPHP). **Les Figures 39 et 40** montrent l'efficacité de la décoloration des trois processus pour chacun des deux colorants.

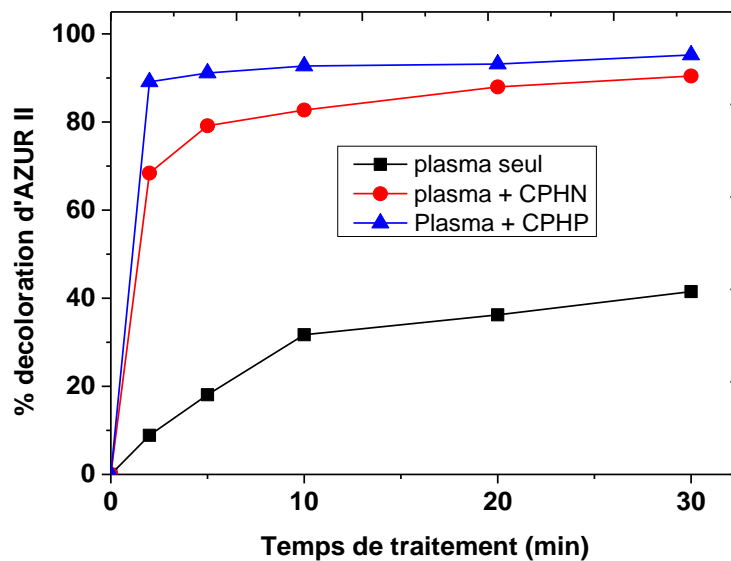


Figure 39: Taux de décoloration de l'Azur II lors du couplage (C_0 : 25 mg/L, pH_i 10, dose du biosorbant : 1 g/500mL).

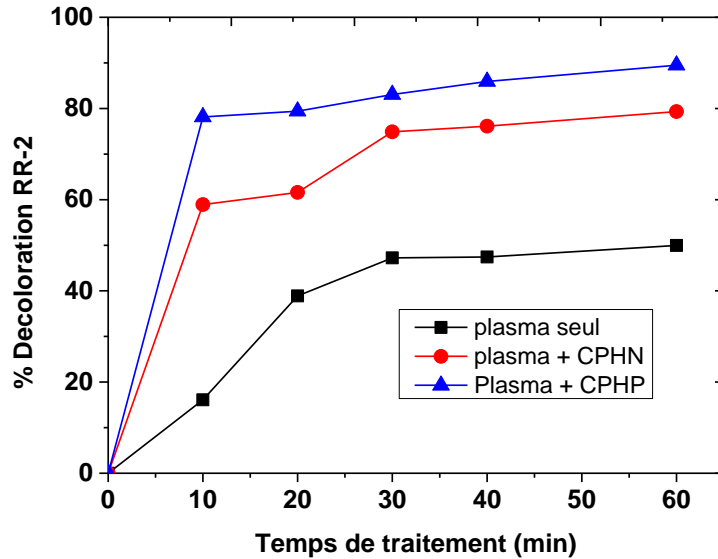


Figure 40: Taux de décoloration de RR-2 lors du couplage (C_0 : 100 mg/L, pH 2, dose de biosorbant : 1,5 g/500mL).

De ces figures, nous pouvons observer une augmentation rapide du taux de décoloration au cours des cinq premières minutes pour l'Azur II et des dix premières minutes pour RR-2. Lors des cinq premières minutes d'exposition d'Azur II (**Figure 39**), la combinaison du plasma et des biosorbants a amélioré l'efficacité de décoloration du plasma seul de 18,08 à 79,14% et de 18,08 à 91,12%, respectivement, pour les biosorbants CPHN et CPHP. Pour le colorant RR-2 (**Figure 40**), ce phénomène est observé après les dix premières minutes d'exposition et améliore l'efficacité de la décoloration du plasma seul de 16,09 à 58,93% et de 16,09 à 78,13% respectivement pour la combinaison du plasma aux biosorbants CPHN et CPHP.

Dans les études précédentes portant sur l'adsorption seule, nous avons obtenu un taux de décoloration maximal de 96,24% pour l'Azur 2 après 40 minutes de temps d'équilibre avec CPHP et de 81,55% pour RR-2 après 240 minutes d'équilibre avec le même biosorbant.

L'efficacité rapide au stade initial du traitement in-situ peut être attribuée à l'effet synergique des forces d'attractions physiques, qui permettent un transfert rapide des colorants vers la surface des biosorbants, qui les stabilise et facilite l'action de certaines espèces réactives générées par le plasma « glidarc » comme les radicaux HO^\bullet et NO^\bullet . Ces espèces sont ensuite responsables de l'oxydation des molécules de colorants (**Brisset et al., 2016**) stabilisées à la surface des biosorbants. De plus, étant donné que le plasma décolore déjà, lors du couplage, il est fort possible que l'adsorption du colorant soit à une concentration plus faible que la concentration initiale car une partie serait déjà dégradée par le plasma.

La dégradation moins rapide du couplage plasma/BN par rapport au couplage plasma/BP peut s'expliquer par la consommation d'une partie des radicaux (OH^\bullet et NO^\bullet) pour l'oxydation

de la surface des fibres naturelles (BN) ; la surface des fibres prétraitées (BP) étant déjà oxydée comme signalé précédemment. En effet, la performance des fibres préalablement traitées au plasma (BP) peut être attribuée à sa grande capacité d'adsorption induit par la création des cavités et micropores observées lors de l'analyse microscopique (SEM) et à l'augmentation de la surface spécifique et des volumes moyens des pores comme le montre l'analyse BET.

Après la phase initiale, le taux de décoloration augmente lentement avec le temps d'exposition pour chaque colorant et chaque biosorbant. Pour le colorant cationique (Azur II), il est constaté que le plasma couplé aux biosorbants (CPHN et CPHP) améliore le taux maximal de décoloration du traitement par plasma seul de 41,51% à 90,44% et de 41,51% à 95,24% respectivement pour les couplages plasma/CPHN et plasma/CPHP après 30 minutes d'exposition. Pour le colorant anionique (RR-2), cette amélioration passe de 49,95% à 79,31% et de 49,95% à 89,48%, respectivement pour les couplages plasma/CPHN et plasma/CPHP après 60 minutes d'exposition.

Cette décoloration rapide par le couplage plasma/biosorption est confirmée par les spectres UV-visible ci-dessous (**Figures 41 et 42**). Ces spectre montrent globalement que les techniques de décolorations par couplage plasma/biosorption sont nettement meilleures que la décoloration par plasma seul ; Cependant, le traitement par couplage plasma/CPHP est plus efficace pour la décoloration des colorants en solution aqueuse comparé au couplage plasma/CPHN. Cette performance des fibres préalablement traitées au plasma (CPHP) peut être attribuée à sa grande capacité d'adsorption due à la création des cavités et micropores observées lors de l'analyse microscopique (MEB) et à l'augmentation de la surface spécifique et des volumes moyens des pores comme le montre l'analyse BET. Les pics formés vers 405 nm (pour RR-2) et 430 nm (pour Azur 2) des spectres après traitement plasma seul peuvent être attribués à la formation de certains sous-produits organiques observées souvent lors du traitement par plasma glidarc (**Abia et al., 2015**). Nous constatons que ces pics disparaissent dans le cas du traitement par couplage plasma/CPHN et Plasma/CPHP. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces sous-produits formés sont directement adsorbés par les biosorbants. Cette technique pourra ainsi résoudre le problème de probables sous-produits toxiques que peuvent générer les traitements par plasma.

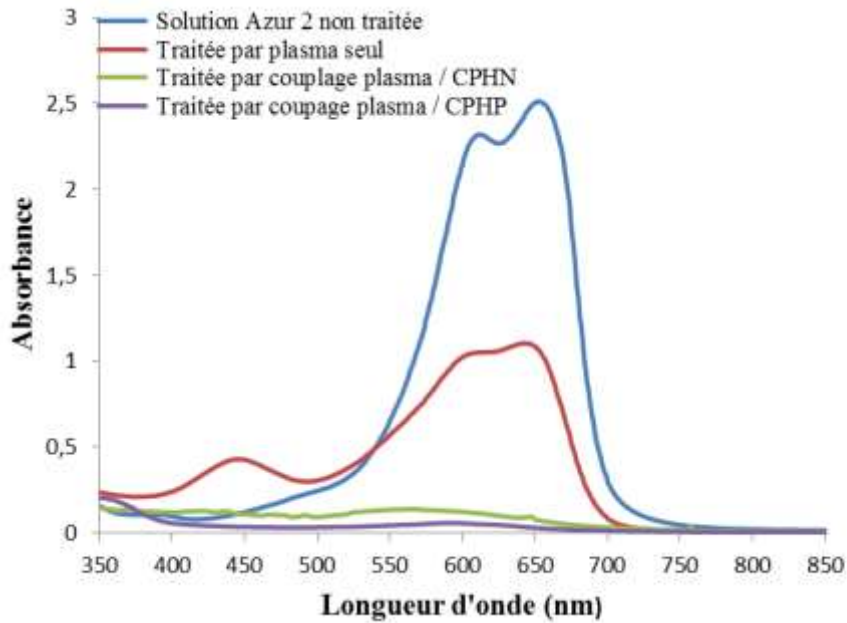


Figure 41: Spectre UV-visible de l'effluent synthétique d'Azur II avant et après traitement par plasma seul, plasma couplé à CPHN et plasma couplé à CPHP.

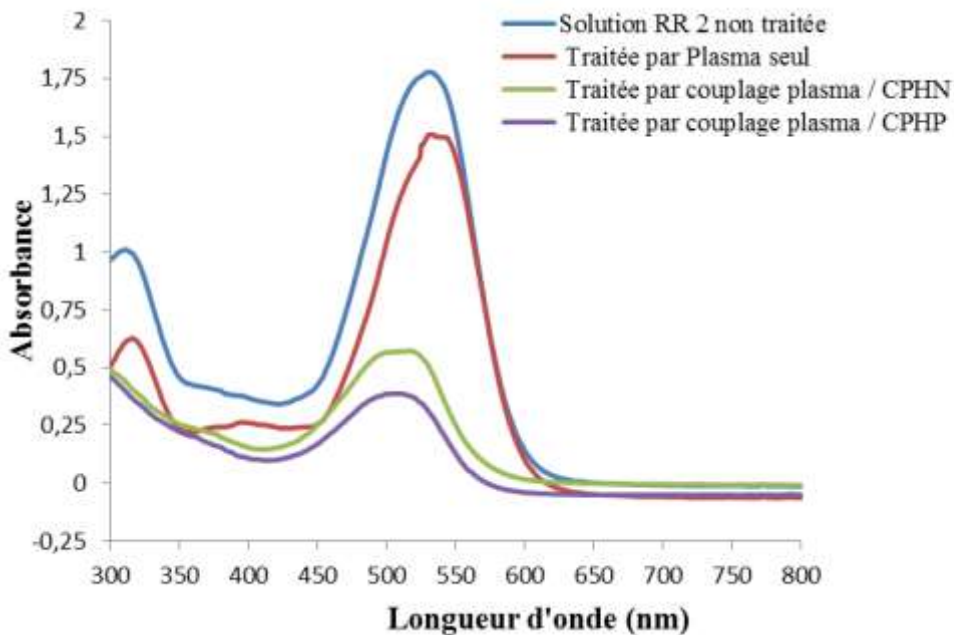


Figure 42: Spectre UV-visible de l'effluent synthétique de RR-2 avant et après traitement par plasma seul, plasma couplé à CPHN et plasma couplé à CPHP.

III.3.2. Modélisation des cinétiques de décoloration.

L'étude de la cinétique de décoloration des colorants a été effectuée en utilisant trois modèles cinétiques : les modèles cinétiques linéaires d'ordre zéro, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre dont les expressions sont représentées par les équations ci-dessous :

$$\text{Cinétique d'ordre zéro : } \frac{dA}{dt} = -k_0 \quad (37)$$

$$\text{Cinétique de pseudo-premier ordre : } \frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (38)$$

$$\text{Cinétique de pseudo-second ordre : } \frac{dA}{dt} = -k_2 A^2 \quad (39)$$

A représente l'absorbance des colorants (RR-2 et Azur II) aux différents temps **t**. k_0 , k_1 et k_2 sont respectivement les constantes apparentes des cinétiques de zéro, premier et second ordre. **t** est le temps de traitement au plasma.

L'intégration de ces équations (avec limitation : $A = A_0$ pour $t=0$) permettent d'obtenir les équations linéaires ci-dessous :

$$A = A_0 - k_0 t \quad (40)$$

$$\text{Log} \left(\frac{A}{A_0} \right) = -k_1 t \quad (41)$$

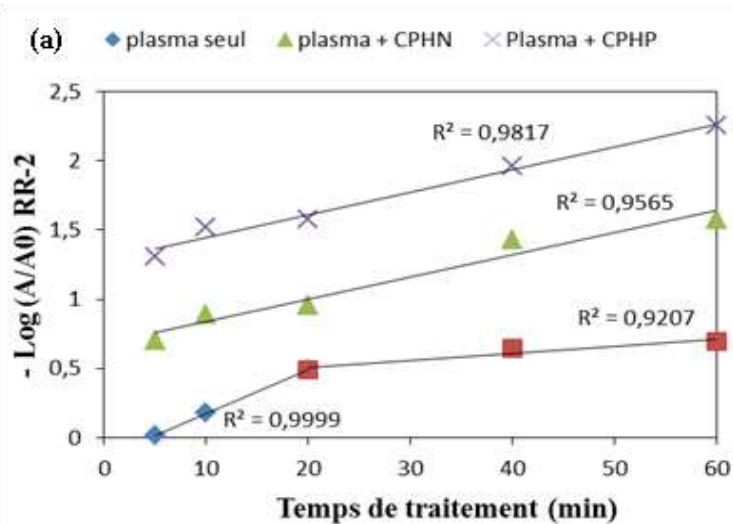
$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + k_2 t \quad (42)$$

Après le traçage des courbes $A = f(t)$, $-\text{Log} (A/A_0) = f(t)$ et $1/A = f(t)$, les paramètres cinétiques (constantes apparentes et coefficient de corrélation) obtenus sont représentés dans le **tableau XVIII**. D'une manière générale, nous observons que pour chaque colorant à différents mode de traitement (plasma seul, plasma + CPHN, plasma + CPHP), les coefficients de corrélation (R^2) de la cinétique d'ordre zéro sont très éloignés de l'unité par conséquent ne peut expliquer les vitesses de ces réactions.

Tableau XVIII: Paramètres cinétiques d'Azur II et de RR-2.

			Plasma seul	Plasma + CPHN	Plasma + CPHP	
Azur II	Ordre zéro	R ²	0,8349		0,7956	0,8805
		K ₀	0,022		0,0138	0,0038
	premier ordre		Première étape	Deuxième étape		
		R ²	1	0,9954	0,9191	0,9251
		K ₁	0,0361	0,0077	0,0389	0,0258
	Second ordre	R ²	0,9043		0,986	0,9307
K ₂		0,010		0,121	0,1821	
RR-2	Ordre zéro	R ²	0,6454		0,823	0,9789
		K ₀	0,0118		0,0088	0,0049
	Premier ordre		Première étape	Deuxième étape		
		R ²	0,9999	0,9207	0,9565	0,9817
		K ₁	0,032	0,005	0,016	0,0164
	Second ordre	R ²	0,8352		0,9601	0,9788
K ₂		0,0073		0,0258	0,0506	

Les figures 43 (a et b) et 44 (a et b) illustrent le traçage de $-\text{Log}(A/A_0)$ et $1/A$ en fonction du temps (t) de chaque colorant à différents modes de traitement.



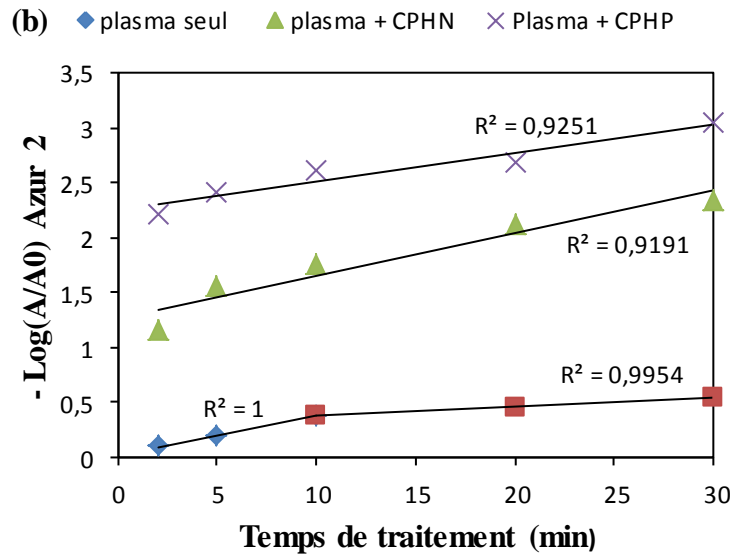


Figure 43: Modèles cinétiques pseudo-premier ordre : (a) RR-2 ; (b) Azur 2

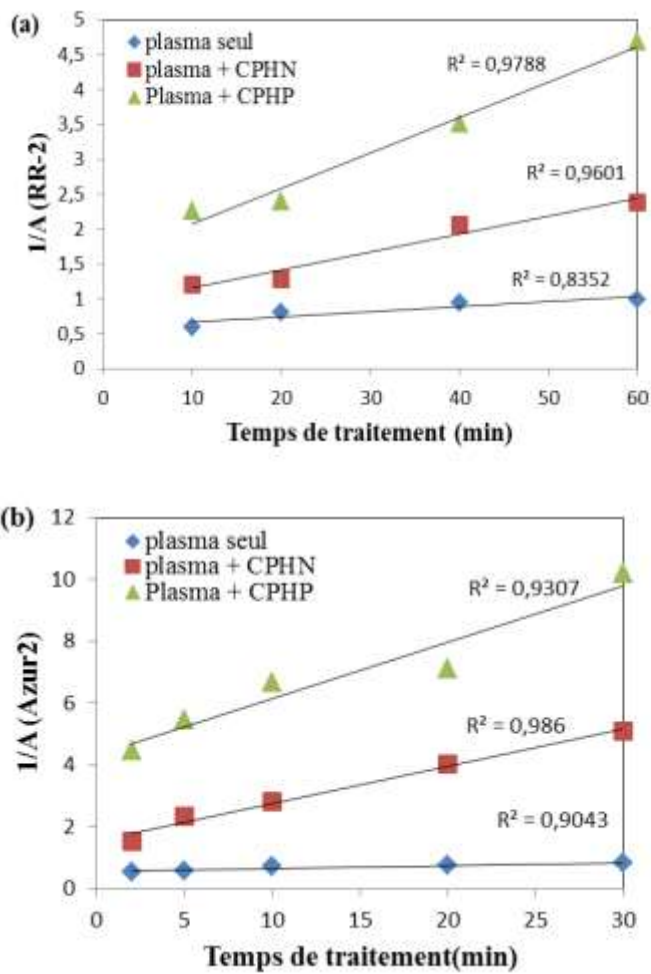


Figure 44: Modèles cinétiques pseudo-second ordre de : (a) RR-2 ; (b) Azur II.

Dans le cas du traitement par plasma seul on constate pour chaque colorant que la courbe de la cinétique de pseudo-premier ordre possède deux pentes. Pour l'Azur II, on note la présence d'une première pente aigue durant les 10 premières minutes ($k_1=0,0361$; $R^2=1$) de traitement impliquant une dégradation assez rapide du colorant, la pente diminue ensuite les 20 minutes d'après ($k_1=0,0077$; $R^2=0,9954$). Ce changement de pente peut être expliqué par la formation d'intermédiaires de dégradation aliphatiques dont la dégradation nécessite plus d'énergie d'où une durée de traitement plus lente (Trifi Beyrame et al., 2012). Dans le cas de RR-2, on observe le même phénomène durant les 20 premières minutes où la réaction est rapide ($k_1=0,032$; $R^2=0,9999$) avant de diminuer les 40 dernières minutes ($k_1=0,005$; $R^2=0,9207$) de traitement. Nous remarquons également pour ce traitement par plasma seul que les coefficients de corrélation des cinétiques de pseudo-second ordre pour chaque colorant sont bien inférieurs à ceux de la cinétique de pseudo-premier ordre. La dégradation par plasma glidarc seul peut être expliquée par la cinétique de pseudo-premier ordre.

Pour ce qui est du traitement par couplage plasma/biosorption (CPHN ou CPHP) nous constatons pour chaque colorant que les coefficients de corrélation obtenue (voir tableau XVIII) pour le modèle pseudo-premier ordre ne sont pas éloignés de ceux du modèle pseudo-second ordre. Ces coefficients de corrélation sont également proches de l'unité pour chacun des deux modèles. Ainsi, la cinétique de la réaction de traitement par couplage plasma /biosorption peut être expliquée en même temps par le modèle cinétique pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre. Ceci confirme l'effet synergétique entre la biosorption et le traitement par plasma évoqué précédemment. En effet, la cinétique de pseudo-second ordre observée peut s'expliquer par le transfert des molécules de colorants vers la surface des biosorbants qui les stabilise comme indiqué précédemment ; tandis que la cinétique de pseudo-premier ordre traduit l'action des espèces réactives générées par plasma « glidarc » qui diffusent en solution et attaquent les molécules stabilisées lors de la biosorption. La cinétique de traitement par couplage est donc contrôlée par le transfert et la diffusion d'espèces à travers la surface des solutions.

III.3.3. Etude comparative de la minéralisation de l'Azur II et du RR-2 par traitement plasma seule et par couplage.

Les mesures spectrophotométriques UV-visible obtenues après traitement par plasma glidarc seul et par couplage plasma/biosorbants (traités et non traités) suggèrent une décoloration effective des colorants étudiés ; Toutefois, nous ne pouvons pas conclure quant à la dégradation et la minéralisation de ces molécules. Afin d'évaluer une possible

minéralisation, nous avons effectué des mesures du Carbone Organique Totale (COT). Après calibrage du COT-mètre avec des solutions étalons de chaque colorant (Azur II et RR-2), des mesures de COT sont effectuées sur des solutions préparées dans les conditions optimales précédemment obtenues (**Paragraphe III-1**) puis traitées par plasma glidarc seul et par plasma couplé aux biosorbants (CPHN et CPHP). Des prélèvements sont effectués à différents temps de traitement afin de suivre l'évolution du carbone organique totale au cours du temps. Les résultats de l'évolution et d'abattement du COT sont donnés par les **figures 45 et 46**.

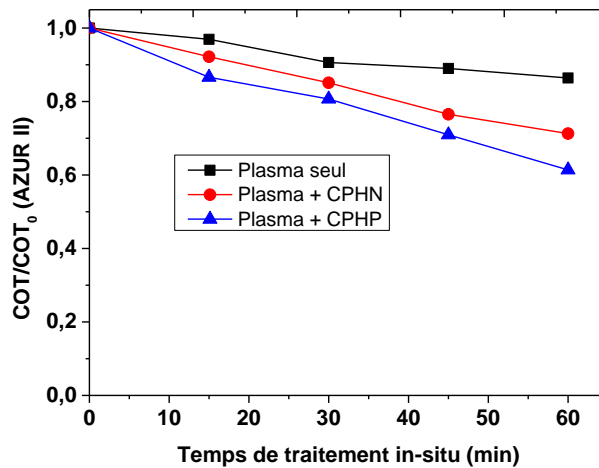


Figure 45: Evolution et taux d'abattement du COT de l'Azur II avec le temps de traitement.

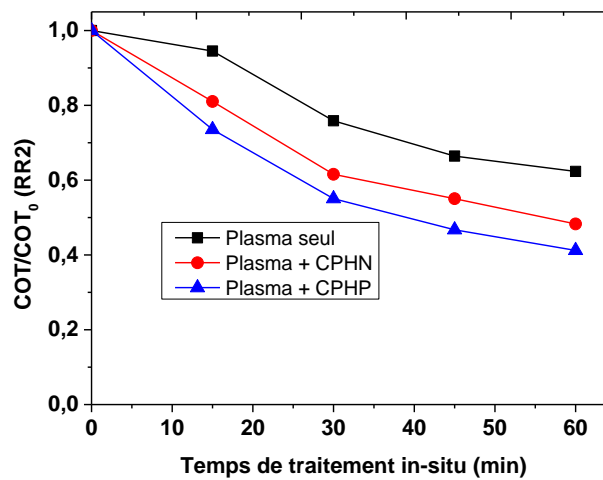


Figure 46 : Evolution et taux d'abattement du COT du RR-2 avec le temps de traitement.

Les courbes résultantes (**Figure 45 et 46**) montrent que la teneur en carbone organique total (COT) décroît progressivement en fonction de la durée de traitement ; ce qui prouve que les molécules sont bien dégradées. Après 60 min d'exposition des colorants à la décharge électrique, les taux d'abattement de COT obtenus dans le cas de l'azur II sont de l'ordre de

13,58% ; 28,71% et 38,60% respectivement pour les traitements plasma seul, couplage plasma/CPHN et couplage plasma/CPHP et respectivement de l'ordre de 37,67% ; 51,68% et 58,79% dans le cas de RR-2. Il ressort de ces résultats que le couplage plasma/CPHP augmente le taux de minéralisation d'environ 25% pour la solution d'Azur II et 21% pour la solution de RR-2 comparativement au traitement plasma seul. En outre, le couplage plasma/biosorbant naturel s'avère moins efficace que le couplage plasma/biosorbant traité. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment par Abia et al (Abia et al., 2015).

Une minéralisation complète de l'Azur II et de RR-2 nécessite un temps de traitement beaucoup plus important. Dans le but de réduire le temps de traitement jugé assez long, et d'exploiter au maximum les espèces chimiques générées en solution par la décharge plasma pour poursuivre l'oxydation des divers solutés organiques, nous avons pensé à l'étude du phénomène de post décharge. En effet, des études antérieures (Kamgang et al., 2007 ; Brisset et al., 2008) ont montré que des échantillons exposés au plasma continuaient d'évoluer après arrêt de la décharge. Ce phénomène peut être attribué à des espèces de longue durée de vie telles que l'acide peroxonitrique ONOOH, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et bien d'autres espèces oxydantes formées en solution. Le suivi de la post décharge temporelle a été suivi pendant 3h (180 min) pour chaque colorant. L'évolution des concentrations et des taux d'abatement en COT avec le temps de post décharge est illustrée par les figures 47 et 48.

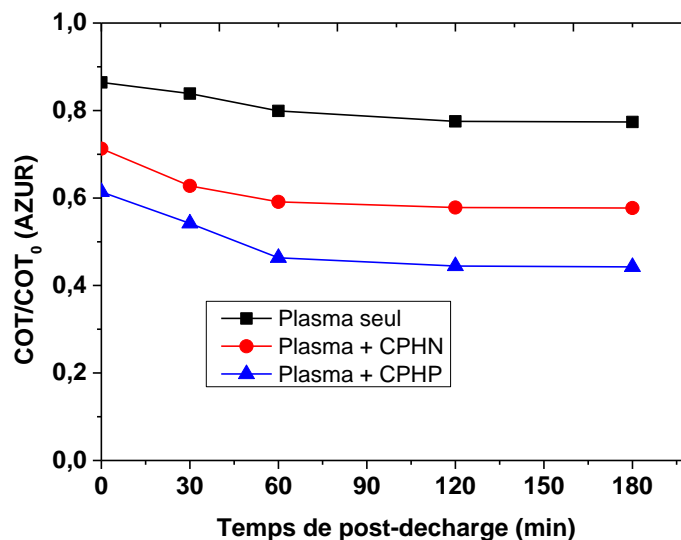


Figure 47: Evolution et taux d'abatement du COT de l'Azur II avec le temps de post-décharge.

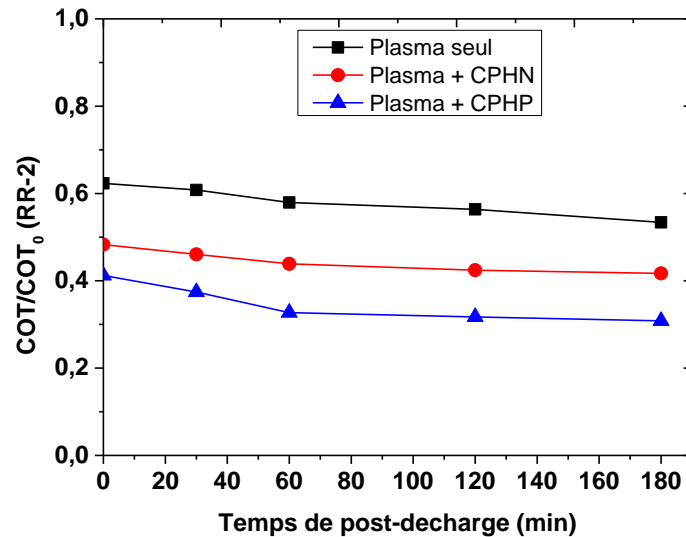


Figure 48: Evolution et taux d'abattement du COT du RR-2 avec le temps de post-décharge.

Les figures 47 et 48 montrent une baisse progressive de COT pour chacune des solutions traitées après arrêt de la décharge. Le taux d'abattement du COT augmente avec le temps de post décharge pour atteindre dans le cas du traitement plasma seul, 22,61% et 46,88% respectivement pour les solutions d'Azur II et de RR-2 après 3h. Dans le cas du traitement par couplage plasma/biosorption (CPHP comme biosorbant), après 3h de post décharge de la solution d'azur II, le taux d'abattement est d'environ 55,75% contre 69,40% pour RR-2. Ces résultats permettent de comparer les deux démarches et d'établir l'efficacité non seulement du couplage plasma/biosorption mais aussi de la post décharge pour la minéralisation des polluants organiques en solution aqueuse.

III.3.4. Evolution du pH lors du traitement plasma.

L'étude de l'évolution du pH lors du traitement a été réalisée par mesure des pH des différents prélèvements effectués pendant des temps d'exposition compris entre 0 et 150 minutes de solutions d'Azur II (450 mL, pH 10, 25mg/L, dose biosorbant 1g/450mL) ; 0 et 240 minutes de solution de RR-2 (450 mL, pH 2, 100mg/L, dose biosorbant 1,5g/450mL) pour les traitements plasma seul (sans biosorbant), couplage plasma/BN et couplage plasma/BP. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 49 et 50.

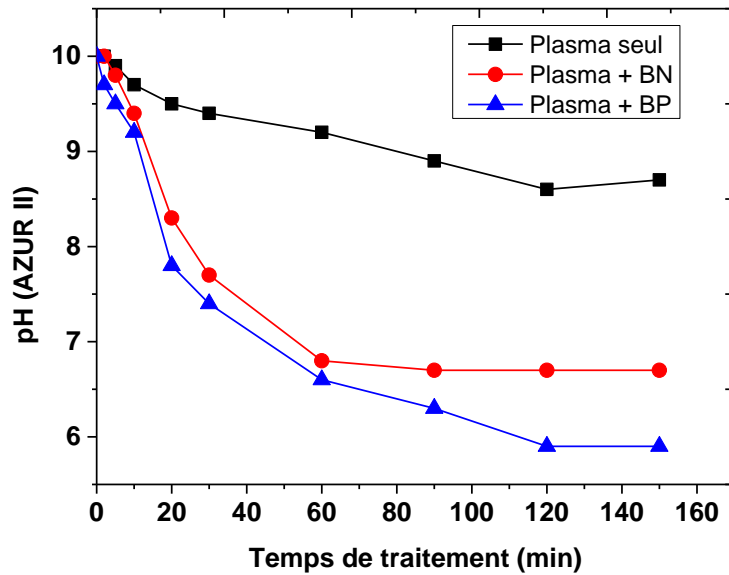


Figure 49: Evolution du pH en fonction du temps de traitement Azur II

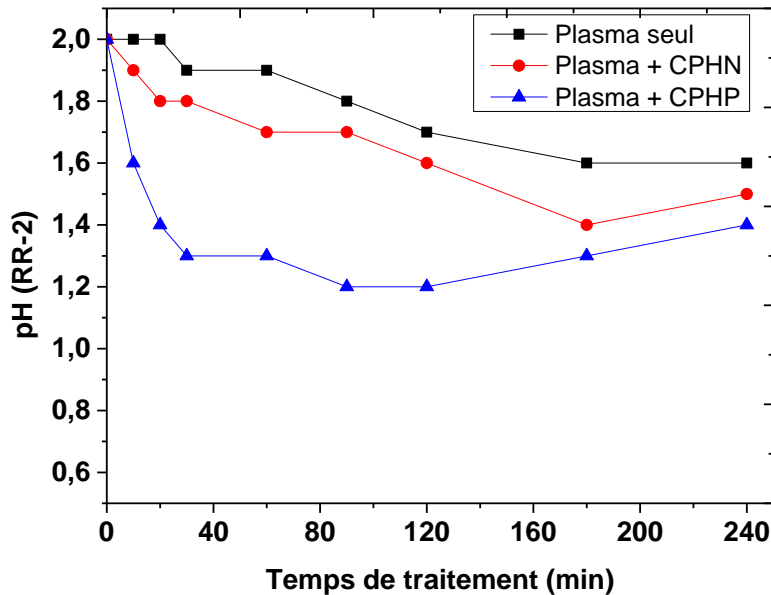


Figure 50: Evolution du pH en fonction du temps de traitement RR-2

Il ressort de ces figures que le pH diminue avec le temps pour les trois types de traitements des colorants exposés au réacteur plasma. Cependant, le pH des solutions traitées par couplage plasma/ BP diminue plus vite que celle du couplage plasma /BN et les pH de ces deux couplages diminuent plus rapidement que celui de la solution traitée par plasma seul. En effet, pour un temps d'exposition de 30 minutes de la solution d'Azur II (**Figure 49**), le pH diminue rapidement de 10 à 7,4 avec le couplage plasma/ BP et de 10 à 7,7 avec le couplage plasma /BN alors qu'il ne diminue que de 10 à 9,4 avec le traitement plasma seul. Au bout de 150 minutes de post-décharge, le pH atteint 5,9 pour le couplage plasma/BP; 6,7 pour le couplage plasma/BN et 8,7 pour le traitement plasma seul. Dans le cas de RR-2 (**Figure 50**),

après 60min d'exposition au réacteur, le pH de la solution baisse de 2 à 1,3 ; de 2 à 1,7 et de 2 à 1,9 respectivement pour les traitements par couplage plasma/BP, couplage plasma/BN et plasma seul. Cette diminution continue progressivement pendant la post-décharge et commence à augmenter légèrement après 120 minutes de post-décharge. En générale, cette diminution globale du pH observée peut être due à l'effet acidifiant du plasma expliqué par la formation des radicaux Hydroxyles (OH°) et Nitrosyles (NO°) dans la décharge, qui au contact de l'air humidifié évolue pour aboutir à la formation des espèces acides en solution ; notamment les acides nitreux (HNO_2), nitrique (HNO_3) et peroxonitrique (HOONO) (**Abdelmalek et al., 2008**).

Par ailleurs en plus de l'effet acidifiant du plasma qui justifie la diminution du pH, on peut aussi non seulement ajouter la contribution liée à la formation des acides aliphatiques suite à l'ouverture du cycle aromatique dans les molécules des colorants par les radicaux OH^\bullet générés lors de la décharge (**Marouf-Khelifa et al., 2008**); mais aussi l'oxydation des fonctions alcools primaires de la surface des fibres en acides carboxyliques par les oxydants (HO° ou NO°) (**Prola et al., 2013**). Cette dernière peut expliquer pourquoi la baisse du pH est plus importante dans les cas des couplages que celui du traitement plasma seul. CPHP étant préalablement traité au plasma avant d'être couplé pour l'élimination des colorants, l'acidification progressive par l'acide carboxylique est plus importante, d'où une diminution du pH plus importante que dans le cas de CPHN.

Conclusion

L'effet synergétique observé lors du couplage plasma/biosorption a non seulement l'avantage d'accroître le taux de décoloration et diminuer le temps de traitement, mais permet également d'augmenter le taux de minéralisation des polluants. Les résultats ont montré que par couplage du traitement plasma avec les biosorbants CPHN et CPHP, le taux d'élimination des colorants (Azur II et RR-2) en solution aqueuse est meilleur que celui de la biosorption seule et du traitement par plasma seul. Globalement pour chaque colorant, le traitement par plasma seul suit une cinétique de pseudo-premier ordre avec deux pentes. Par contre, la cinétique de la réaction de traitement par couplage plasma /biosorption peut être expliquée en même temps par le modèle cinétique pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre. Ceci confirme l'effet synergétique entre la biosorption et l'action des espèces radicalaires générées par la décharge « glidarc ». Des mesures du Carbone Organique Total (COT), il ressort que le couplage plasma/CPHP augmente le taux de minéralisation d'environ 25% pour la solution d'Azur II et 21% pour la solution de RR-2

comparativement au traitement plasma seul. Par ailleurs l'étude de la décoloration et de la minéralisation en post-décharge ont montrées qu'effectivement les espèces à longue durée de vie participaient au même titre que celles à courte durée de vie aux réactions d'oxydations susceptibles de se dérouler en phase plasma glidarc. L'évolution du pH diminue avec le temps pour les trois modes d'exposition des colorants au réacteur plasma. Cette diminution est plus rapide pour le couplage plasma/ CPHP.

III.4. Optimisation du procédé de traitement couplant plasma et biosorption : Application à l'élimination du Vert de Malachite.

Dans la **partie III.3** de ce chapitre, le traitement par couplage plasma/biosorption a montré son efficacité pour le traitement des solutions synthétiques d'Azur II et du Rouge Réactif 2 (RR-2). Cependant, les effluents industriels rejetés dans l'environnement sont chargés de plusieurs polluants. Ainsi, dans le but de généraliser le procédé couplant plasma/biosorption et pour des raisons économiques, les biosorbants utilisés pour l'élimination d'un autre colorant cationique (le Vert de Malachite) par couplage ont été régénérés par désorption et des essais de recyclage ont été effectués. Afin d'évaluer le cout énergétique du procédé, un bilan énergétique a été réalisé sur le traitement du Vert de Malachite (VM) par couplage plasma/biosorption.

III.4.1. Etude de la désorption et du recyclage.

Dans l'optique de réutiliser les biosorbants pour des considérations économiques, les biosorbants utilisés pour certains traitements par couplage ont été régénérés par désorption. A cet effet, différents éluants tels que l'eau distillée, solution de NaCl (0,10 ; 0,25 ; et 0,50M) ; Acétone + eau distillée et Acétone + NaCl ont été testé. Ainsi le taux de désorption obtenus après 150 minutes de désorption des fibres (BP) polluées par le Vert Malachie est de 2,83% avec de l'eau distillé, de 4,13% ; 4,98% et 13,79% avec les solutions de NaCl de concentration respectives 0,10 ; 0,25 ; et 0,50M. Ces résultats obtenus montrent un faible taux de désorption avec ces deux éluant malgré un temps de contact considérable. Afin d'améliorer ces résultats, on a testé le mélange (Acétone 25% + eau distillée 75%) et le mélange (Acétone 50% + eau distillée 50%) qui nous ont donné respectivement les taux de désorption maximal de 21,47% et 73,71% pour BP contre 24,53% et 54,63% pour BN après 15 minutes de contact. L'objectif étant d'atteindre un taux maximal de désorption proche de 100%, nous avons continué dans le choix de l'éluant en utilisant les mélanges (Acétone 25% + NaCl (0,5M) 75%) et (Acétone 50% + NaCl (0,5M) 50%) qui nous ont permis d'obtenir

après 15 minutes les taux de désorption respectifs de 54,77% et 96,31% pour BP contre 52,63% et 91,30% pour BN. L'ensemble des résultats obtenus au cours des essais de désorption après 15 minutes de contact avec différents éluant sont regroupés sur la **Figure 51**.

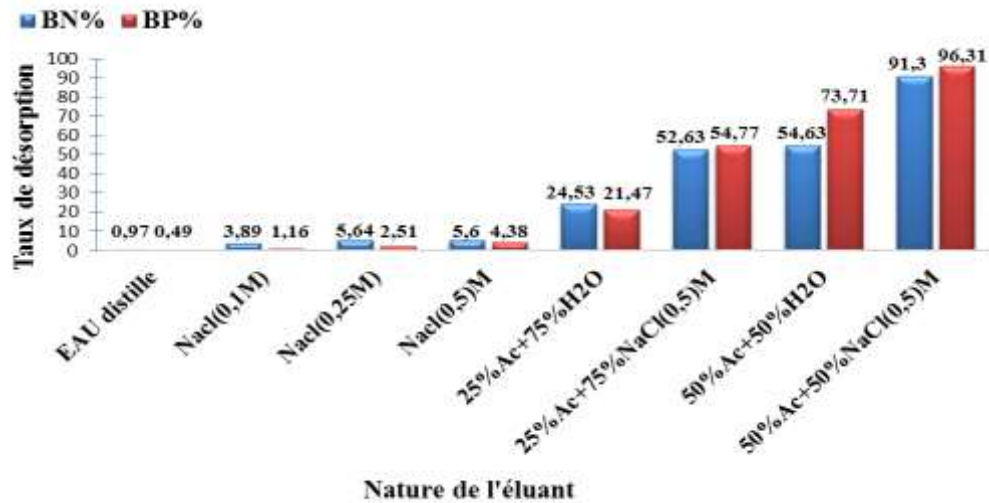


Figure 51: Taux de désorption obtenus avec différents éluant

Il ressort de ces résultats que le mélange (Acétone 50% + NaCl (0,5M) 50%) peut être utilisé comme éluant pour régénérer les fibres de cacao pollué afin de les réutiliser. Ce mélange sera retenu pour effectuer des essais de recyclage.

Afin d'évaluer l'efficacité des fibres régénérées, trois essais de recyclage par le mélange (Acétone 50% + NaCl (0,5M) 50%) ont été effectués. La **figure 52** ci-dessous présente l'évolution du taux de décoloration de la solution de VM par couplage plasma/BP avec des biosorbants recyclés successivement.

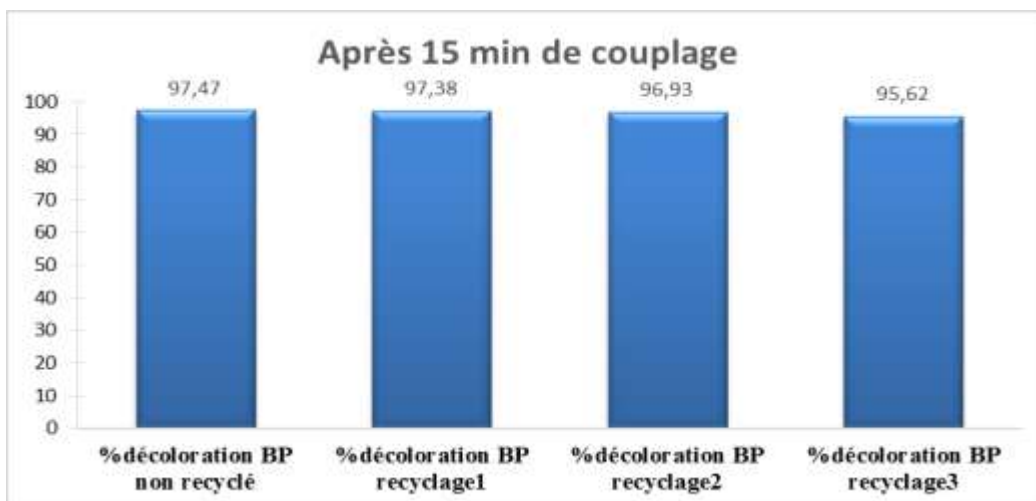


Figure 52: évolution du taux de décoloration lors du couplage plasma/BP recyclé et non recyclé.

Nous constatons une légère diminution du taux de décoloration avec l'augmentation du nombre de recyclage (Environ 1,85% de baisse après 03 recyclages). Malgré cette diminution, les valeurs obtenues demeurent élevées, ce qui montre que le biosorbant peut être réutilisé plusieurs fois. La grande efficacité de régénération du biosorbant obtenue pourrait être attribuée non seulement à sa capacité à désorber les molécules du Vert de Malachite, mais aussi aux modifications de ses caractéristiques sur le plan de la texture poreuse et/ou des fonctions chimiques portées en surface (Yanhe et al. 2007, Mohammed et al. 2012). Toutefois, la légère diminution du taux de décoloration peut s'expliquer par le fait que certains sites actifs du biosorbant n'ont pas été libérés des molécules du polluant.

III.4.2. Estimation du bilan et du coût énergétiques de traitement.

Dans cette partie de notre étude, un effort a été consacré au calcul du coût énergétique et celui des réactifs chimiques utilisés pour chaque procédé. Cette étude nous permet ainsi de comparer les différents procédés et de les valoriser. Pour cela, nous avons essayé d'évaluer le coût de chaque procédé pour la décoloration et la minéralisation du Vert de Malachite (VM). D'une manière générale, le coût global de traitement est constitué du coût énergétique et du coût du réactif.

La quantité d'énergie consommée, exprimée en kWh, est donnée alors par la relation:

$$W(kWh) = \frac{P \times \Delta t}{3600} \times 10^{-3} \quad (43)$$

Où : Δt est la durée du traitement (s).

P représente la puissance électrique définie par :

$$P = 0,9 \times U \times I \quad (44)$$

U : représente la tension entre les deux électrodes (V), I : l'intensité du courant (A)

Dans les conditions opératoires de cette étude, pour un volume d'échantillon de 430mL, la tension de travail est de 600V et l'intensité du courant de 160mA (Brisset et al., 2009).

Le prix unitaire de l'énergie (P_E) appliqué au Cameroun pour usage industriel a été utilisé dans les calculs. Il est évalué à 99 FCFA.kWh⁻¹.

Le coût du réactif est essentiellement constitué du coût de mise en œuvre des biosorbants (BN et BP), évalué à 19,8 FCFA par kg de BN et à 233,68 FCA par kg de BP (pour BP, il y a le coût de chauffage et de prétraitement par plasma « glidarc »). Les déchets de cabosse de cacao n'étant pas commercialisé, ce coût est évalué à partir des coûts estimés de chauffage pour l'élimination des extractibles : ~ 19,8 FCFA.kg⁻¹ (2kWh/10kg de fibre) et de prétraitement des fibres par plasma : ~ 213,84 FCFA.kg⁻¹ (30 min d'exposition pour 20g ;

soit **2,16kWh / kg**). Avec l'hypothèse que le biosorbant soit utilisé pour quatre (04) traitements successifs, ces coûts s'évaluent à ~ 10 FCFA et ~ 116,84 FCFA par m³ d'effluent traité respectivement pour BN et BP ; étant donné que la concentration de chaque biosorbant est de 2g/L (soit 2 kg/m³) par traitement.

Les **Tableaux XIX et XX** résument la quantité d'énergie électrique consommée, la quantité de réactifs utilisée ainsi qu'une estimation des coûts de fonctionnement lors du traitement de 1m³ de solution par les trois procédés étudiés, à savoir, le traitement plasma seul, le couplage plasma/BN et le couplage plasma/BP et ce à différents temps de traitement : 5 et 10 minutes pour la décoloration ; 1h de traitement in-situ et 2h de post-décharge pour la minéralisation.

Tableau XIX: Estimation du coût énergétique du processus de décoloration du VM

Procédés	Plasma seul		Plasma/BN		Plasma/BP	
Quantité biosorbants ajoutés (kg/m ³ solution)	/		2		2	
Coût des biosorbants ajoutés (FCFA/m ³)	/		10		116,84	
Tension (V)	600		600		600	
Intensité (A)	0,16		0,16		0,16	
Durée traitement (min)	5	10	5	10	5	10
Taux de décoloration (%)	20,09	34,39	75,58	89,11	96,02	97,19
Energie consommée (kWh/430mL)	0,0358	0,0418	0,0095	0,0161	0,0075	0,0148
Energie consommée (kWh/m ³)	83,25	97,37	22,14	37,44	17,44	34,41
Coût énergétique (FCFA/430mL)	3,5442	4,1451	0,9424	1,5939	0,7425	1,4652
Coût énergétique (FCFA/m ³)	8241,75	9639,63	2191,86	3706,56	1726,56	3406,59
Coût total (FCFA/m ³)	8241,75	9639,63	2201,86	3716,56	1843,40	3523,43

Il ressort du **Tableau XIX** qu'après 5 minutes seulement de traitement par le couplage plasma/BP, on obtient un taux de décoloration de 96,02% avec un coût énergétique global estimé à 1843,40 FCFA par m³ de solution pour une décoloration complète. Par contre, pour les procédés plasma seul et couplage plasma/BN, on obtient après 10 minutes de traitement respectivement des taux de décoloration de 34,39% et 89,11% et avec des coûts énergétiques globaux de décoloration totale estimés respectivement à 9639,63 et 3716,56 FCFA par m³ de solution. Ainsi, le couplage plasma/BP s'avère plus efficace, rapide et moins coûteux pour la décoloration d'une solution aqueuse de VM.

Tableau XX: Estimation du coût énergétique du processus de minéralisation du VM

Procédés	Plasma seul		Plasma/BN		Plasma/BP	
Quantité biosorbants ajoutés (kg/m ³ solution)	/		2		2	
Coût des biosorbants ajoutés (FCFA/m ³)	/		10		116,84	
Tension (V)	600		600		600	
Intensité (A)	0,16		0,16		0,16	
Durée traitement (h)	1h in-situ	2h post-décharge	1h in-situ	2h post-décharge	1h in-situ	2h post-décharge
Taux de minéralisation (%)	19,90	36,57	23,88	43,24	30,85	62,19
Energie consommée (kWh/430mL)	0,4341	0,2362	0,3618	0,1998	0,2800	0,1389
Energie consommée (kWh/m ³)	1009,69	549,30	841,39	464,68	651,30	323,02
Coût énergétique (FCFA/430mL)	42,98	23,38	35,82	19,78	27,72	13,75
Coût énergétique (FCFA/m ³)	99959,31	54380,70	83297,61	46003,32	64478,70	31978,98
Coût total (FCFA/m ³)	99959,31	54380,70	83307,61	46013,32	64595,54	32095,82

Pour ce qui est de la minéralisation, le **tableau XX** montre que pour des raisons économiques, il est nécessaire de suivre la minéralisation en post-décharge temporelle. En effet, pour chacun des trois procédés, on peut constater que le coût énergétique évalué lors du traitement in-situ diminue lorsqu'on laisse la réaction continuer en post-décharge ; alors que pendant ce même temps de post-décharge, le taux de minéralisation augmente considérablement. C'est ainsi qu'après 1h de traitement in-situ suivi de 2h de post-décharge, on obtient pour le couplage plasma/BP un taux de minéralisation de 62,19% avec un coût énergétique estimé à 32095,82 FCFA/m³ contre respectivement 36,57 et 43,24% pour le plasma seul et le couplage plasma/BN et avec des coûts énergétiques estimés à 54380,70 et 46013,32 FCFA/m³. On constate cependant que le couplage plasma/BP s'avère également plus efficace et moins coûteux pour la minéralisation du VM.

En définitive, même si les coûts établis dans cette étude restent estimatifs, ils permettent toutefois de démontrer d'un point de vue technico économique l'avantage de coupler au plasma des biosorbants modifiés (BP) par rapport au plasma seul. Les coûts opérationnels

moins élevés sont favorables à l'utilisation de ces matériaux lignocellulosiques dans les pays en voie de développement, notamment ceux de l'Afrique subsaharienne qui bénéficient d'une grande disponibilité de déchets de cabosse de cacao non exploités. Cependant, pour des raisons économiques, s'il n'est pas évident d'aller jusqu'au stade ultime de minéralisation des polluants, ces matériaux modifiés peuvent être utilisés comme des biosorbants, vu leurs bonnes capacités d'adsorption comparables à celles des fibres non modifiées. Cette double utilisation pourrait permettre d'optimiser le fonctionnement des installations de traitement même en temps de crise économique.

**CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES**

Ce travail a été réalisé dans le but de valoriser les matériaux issus de la biomasse végétale locale (cas des déchets de cacao) par la méthode des plasmas froids en modifiant les propriétés de surface de ces matériaux pour la dépollution des effluents industriels. Ce dernier a eu comme hypothèses de travail, l'exploitation d'une part, des propriétés acidifiantes (liées aux radicaux NO°) du plasma pour activer la surface des fibres afin d'accroître les sites d'adsorption ; et d'autre part ses propriétés oxydantes (liés aux radicaux HO°) pour rendre la surface de ces matériaux plus hydrophiles et faciliter ainsi l'adhésion des colorants. L'utilisation des matériaux issus de la biomasse végétale locale modifiée par plasma « glidarc » se présente comme une opportunité intéressante pour le traitement de l'eau polluée dans les pays de l'Afrique subsaharienne, dont le faible niveau de développement représente une entrave à la lutte contre les polluants émergents de plus en plus présents dans les eaux. L'objectif fixé permet donc de proposer une technique simple, durable et peu coûteuse de traitement de l'eau polluée par des contaminants bio récalcitrants dans ces pays souvent dotés d'un fort potentiel en biomasse non exploitée.

Dans ce contexte, les études réalisées montrent que les procédés couplant le plasma «glidarc» et la biosorption sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants textiles. Cette élimination des colorants est effectuée par l'effet synergétique de l'adsorption chimique à la surface des biosorbants et de l'action oxydante des radicaux hydroxyles (HO°) produits dans le milieu à traiter.

Les cortex de cabosses de cacao (*Theobroma cacao*) ont été modifiées chimiquement par plasma d'arc électrique glissant. Les cabosses de cacao sous forme naturelle (CPHN) et traitées par plasma non thermique (CPHP) constituent de bonnes alternatives comme biosorbants pour l'élimination des colorants textiles tels que l'Azur II et le « Reactive Red 2 » (RR-2) en solution aqueuse. Les biosorbants (CPHN et CPHP) ont été caractérisés par DRX, spectroscopie Infra Rouge FTIR, analyse MEB, BET, analyse ATG / DTG et mesure du pH du point de charge nulle (pH_{PCN}). Ces caractérisations montrent qu'après passage à la décharge glidarc, les biosorbants gardent leur structure amorphe, il y a création de nouvelles fonctions chimiques à la surface de ces derniers et leur surface spécifique augmente légèrement. Il a été constaté que l'efficacité de la biosorption dépend fortement du pH et du temps de contact. À cet effet, le temps d'équilibre minimal pour les colorants Azur II et RR-2 a été obtenu après 40 minutes et 240 minutes. D'après les modèles cinétiques utilisés pour expliquer la biosorption, le modèle cinétique de pseudo-second ordre a fourni le meilleur résultat. Cependant, le modèle de diffusion intra-particulaire a donné des courbes multi-linéaires divisées en zones, ce qui donne à penser que la biosorption peut être suivie par

plusieurs vitesses d'adsorption. Les données des isothermes à l'équilibre ont été mieux décrites par une combinaison des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich. Il ressort des résultats obtenus que la modification des sciures de cortex de cacao (CPHN) par plasma « glidar » a augmenté leur capacité de biosorption pour l'élimination des colorants Azur II et RR-2. Les capacités maximales de biosorption calculées à partir du modèle de Langmuir sont de 12,03 et 14,04 mg.g⁻¹ à la température ambiante (298K), en utilisant respectivement CPHN et CPHP comme biosorbants, pour l'Azur II et respectivement 32,78 et 40,32 mg.g⁻¹ pour RR-2. Les paramètres thermodynamiques de la biosorption (ΔH° ; ΔS° et ΔG°) ont été évalués et indiquent que le processus de biosorption sur CPHN et CPHP est de nature exothermique et spontanée (298 K). L'ordre de grandeur de l'enthalpie d'adsorption traduit l'existence de forces d'attractions physiques entre l'adsorbant et les molécules de colorants. Les résultats expérimentaux de cette partie d'étude révèlent que la sciure des cortex de cabosses de cacao (CPHN) est un biosorbant peu coûteux et efficace pour éliminer les colorants textiles des solutions aqueuses. De plus, ces résultats montrent qu'il est possible d'améliorer considérablement les propriétés biosorbantes des déchets de biomatériaux en les exposant à un plasma non thermique.

Afin de réduire le temps de traitement, d'améliorer l'efficacité du procédé d'élimination des solutions de colorants (RR-2 et Azur II) observés lors du procédé d'adsorption seul et d'évaluer une probable minéralisation, les solutions d'Azur II et de RR-2 ont été traitées dans les mêmes conditions selon trois procédés expérimentaux différents: traitement in-situ par plasma seul, traitement in-situ par plasma couplé au biosorbant naturel (CPHN) et traitement in-situ par plasma couplé au biosorbant modifié (CPHP). Après les cinq premières minutes d'exposition du colorant cationique Azur II, la combinaison du plasma et des biosorbants a amélioré l'efficacité de la décoloration par plasma seul ; de 18,08 à 79,14% et de 18,08 à 91,12%, respectivement, pour les biosorbants CPHN et CPHP. Pour le colorant anionique RR-2, après les dix premières minutes d'exposition, les taux de décoloration du plasma seul sont passés de 16,09 à 58,93% et de 16,09 à 78,13% respectivement après combinaison du plasma aux biosorbants CPHN et CPHP.

Ces résultats montrent que l'élimination des colorants (Azur II et RR-2) en solution aqueuse par couplage du traitement plasma avec les biosorbants CPHN et CPHP, est meilleur que celui de la biosorption seule et du traitement par plasma seul. Pour chaque colorant, le traitement par plasma seul suit une cinétique de pseudo-premier ordre avec deux pentes. Par contre, la cinétique de la réaction de traitement par couplage plasma /biosorption peut être expliquée aussi bien par le modèle cinétique pseudo-premier ordre que

par le modèle pseudo-second ordre. Ceci confirme l'effet synergétique entre la biosorption et l'action des espèces radicalaires générées par la décharge « glidarc ». Des mesures du Carbone Organique Total (COT), il ressort que le couplage plasma/CPHP augmente le taux de minéralisation du traitement plasma seul d'environ 25% pour la solution d'Azur II (38,60% plasma/CPHP contre 13,58% plasma seul) et 21% pour la solution de RR-2 (58,79% plasma/CPHP contre 37,67% plasma seul). Par ailleurs l'étude de la décoloration et de la minéralisation en post-décharge ont montrées qu'effectivement les espèces à longue durée de vie participaient au même titre que celles à courte durée de vie aux réactions d'oxydations susceptibles de se dérouler en phase plasma glidarc. L'évolution du pH diminue avec le temps pour les trois modes d'exposition des colorants au réacteur plasma. Cette diminution est plus rapide pour le couplage plasma/CPHP.

Dans l'optique de généraliser le procédé couplant plasma et biosorption à d'autres colorants, cette technique a été appliquée pour l'élimination d'un autre colorant cationique : le Vert de Malachite (VM) ; tout en optimisant les paramètres d'étude. Ainsi, des expériences de désorption ont été effectuées à partir de plusieurs éluants pour évaluer la possibilité de réutiliser les biosorbants pour plusieurs traitements. Le mélange de 50% acétone + 50% NaCl (0,5 M) s'est avéré être le meilleur éluant. Afin de vérifier la viabilité économique des biosorbants régénérés, des cycles de traitement (plasma couplé à CPHP) / désorption ont été réalisés et après quatre (04) cycles, l'efficacité d'élimination du colorant VM n'a diminué que d'environ 1,85%. L'évaluation du bilan et du coût énergétique montre que le couplage plasma/CPHP s'avère plus efficace, rapide et moins coûteux pour la décoloration et la minéralisation d'une solution aqueuse de VM comparativement au procédés plasma seul et couplage plasma/CPHN.

Les effluents industriels étant des matrices complexes contenant plusieurs contaminants chimiques et notamment plusieurs colorants, nous envisageons comme perspectives :

- D'appliquer cette technique à un réacteur « glidarc » en circulation qui est plus adapté en milieu industriel.
- D'appliquer cette technique à l'élimination d'autres classes de composé et à la dépollution d'un effluent réel.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abba.P, Laminsi S, Brisset. J.L**, Pollutant abatement of unhairing-liming workshop of a tannery unit by non-thermal gliding discharge in air. *Int. J. Environ. Protection and Policy*. 2(6) (2014) 200-204.
- Abdelmalek.F, Benstaali.B, Brisset. J. L, Addou. J. L**, Plasmadegradation of malachite green dye by humid air plasma. *Orient. J. Chem.*, 21 (2005)189-199.
- Abdelmalek. F, Torres. R. A, Combet. E, Pétrier. C, Pulgarinet. C, Addou. A**, Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol-A in solution with ferrous ions, *Sep. Purif. Technol.*, 63 (2008) 30-37.
- Abia. D, Nzali. S, Acayanka. E, Kamgang.G.Y, Laminsi. S, Ghogomu. P. M**, Synergetic effect of gliding arc discharge treatment and biosorption for removal of nitrophenol and glycine from aqueous solution. *J Ind Eng Chem*, 03(2015):2–9
- Acayanka.E, Kuete.D.S, Kamgang.G.Y, Nzali.S, Laminsi.S, Ndifon.P.T**, Synthesis, Characterization and Photocatalytic. Application of TiO₂/SnO₂ Nanocomposite Obtained Under Non-thermal Plasma Condition at Atmospheric Pressure. *Plasma Chem. Plasma Process.* 36 (2016) ISSN 0272-4324.
- Adil Sbiai**, Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France (2011).
- Antunesm, Esteves VI, Guégan R, Crespo J.S, Fernandes A.N, Giovanela M**, Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chem Eng J*. 192 (2012) 114–121.
- Asgher, M. And Bhatti H. N**, Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecol. Eng.* 38 (2012) 79– 85.
- Bandara.J, Kiwi.J, Humphry-Baker.R, Pulgarin.C**, Oxidative degradation and fluorescence of a non-biodegradable brightener via titania suspensions: implications for the natural cycle. *J. of Adv Oxi Tech* 1 (1996) 126-137.
- Barka N**, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur tio₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- Bauer .C, Jacques .P, Kalt .A, Photochem .J, Photobiol. A**, Photooxydation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Ind. Eng.chem.* 140 (2001) 87-92.
- Belmouden.M**, Elimination des composés organiques sur charbons actifs et sols, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- Benitez F.J, Acero J.L, Real F.J**, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Res.* 35 (2001) 1338-1343.

- Benstaali B, Boubert P, Chéron B.G, Addou A, Brisset J.L**, Density and rotational temperature measurements of the OH• and NO• radicals produced by a Gliding arc in humid air, *Plasma. Chem. Plasma. Process.* 22 (2002) 553– 571.
- Benstaali B, Moussa D, Addou A, Brisset J. L**, Plasma treatment of aqueous solutes : Some chemical properties of a gliding arc in humid air. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 4 (1998) 171-179.
- Benstaali.B**, « Etude des propriétés chimiques des espèces HO• et NO• créées par un plasma non thermique d'air humide de type glidarc. Application au traitement d'aciers inoxydables », Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Sidi Bel Abbes, (2001).
- Beyram.T**, Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc). Analytical chemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, French (2012).
- Boeglin. J.C, Roubaty. J.L**, Pollution industrielle de l'eau : Caractérisation, classification, et mesure, Edition T.I. Article G 1 210v2 – 9, (2008).
- Boeing. H. V**, Structural Health Monitoring, *Technomic Publ. Co.* (1998) 327-332.
- Brian. S**, Infrared spectral interpretation, a systematic approach. *CRC press* (1999).
- Brisset J.L, Moussa D, Doubla A, Hnatiuc E, Hnatiuc B, Kamgang Y.G, Herry J.M, Naitali M, Bellon-Fontaine M.N**, Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding arc discharge treated solutions. *Ind Eng Chem Res* 47 (2008) 5761–5781
- Brisset. J.L, Pawlat. J**, Chemical effects of air plasma species on aqueous solutes in direct and delayed exposure modes: discharge, post-discharge and plasma activated water. *Plasma Chem. Plasma Process.* 36 (2016) 355-381.
- Brisset. J.L**, La foudre en bouteille: décharges électriques glissantes à la pression atmosphérique et leurs applications à l'environnement, *Union des professeurs de physique et de chimie* 103 (2009) 257–280.
- Buxton G.V, Grennstock C.L, Helman W.P, Ross A.B**, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•) in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 17 (1988) 513-886.
- Calvet. R, Terce. M, Arvieu. J. C**, Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron.* 31 (1980) 385-427.
- Calvete T, Lima E.C, Cardoso N.F, Dias S.L.P, Pavan F.A.**, Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-kinetic, equilibrium, and thermo-dynamic studies. *Chem Eng J* .155 (2009) 627–636.
- Calvete T, Lima E.C, Cardoso N.F, Vagheti J.C.P, Dias S.L.P, Pavan F.A**, Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *J Environ Manag* 91 (2010) 1695–1706.
- Capon .M, Courilleu.V, Valette.C**, Chimie des couleurs et des odeurs, *Culture et technique*, Nantes, (1999).

- Cardoso N. F, Lima E. C, Pinto I. S, Amavisca C. V, Royer B, Pinto R. B, Alencar W. S, Pereira S. F. P**, Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *J Environ Manag* 92 (2011b) 1237–1247.
- Cardoso N.F, Lima E.C, Calvete T, Pinto I.S, Amavisca C.V, Fernandes T.H.M, Pinto R.B, Alencar W.S**, Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from aqueous solution. *J Chem Eng Data* 56 (2011a) 1857–1868.
- Chatterjee, S, Lee. D.S, Lee. M.W, Woo. S.H**, Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactants. *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3862– 3868.
- Chimeni D.Y, Toupe J.L, Dubois C, Rodrigue D**, Effect of hemp surface modification on the morphological and tensile properties of linear medium density polyethylene composites. *Compos Interfaces.* 01 (2016) 144–163.
- Chinniagounder T, Shanker M, Nageswaran S.**, Adsorptive removal of crystal violet dye using agricultural waste cocoa (*Theobroma cacao*) shell. *Res J Chem Sci* 1(7) (2011) 38–45.
- Chowdhury. S, Saha. P**, Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem Eng J* 164 (2010) 168–177.
- Cowman. G, Singer. P.C**, Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation: resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances, *Env Science techn* 30 (1996) 16–24.
- Czernichowski . A**, Gliding arc. Applications to engineering and environment control, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1301–1310.
- Czernichowski A**, Glidarc-I assisted partial oxidation of gaseous hydrocarbons. *Proceedings of the 14th international symposium on plasma chemistry.* 5 (1999) 2625–2629.
- Czernichowski A.A, Nassar H, Ranaivoloarimanana A, Fridman A, Simek M, Musiol K, Pawelec E, Dittrichova L**, Spectral and electrical diagnostics of the gliding arc. *Acta Phys Pol A* 89 (1996) 595– 603.
- Da silva. L.G, Ruggiero. R, Gontijo. P.M, Pinto. R.B, Royer. B, Lima. E.C, Fernandes. T.H.M, Calvete. T**, Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 620–628.
- Dawood S, Sen T.K**, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res* 46 (2012) 1933–1946.
- De Sousa M.L, De Moraes P.B, Lopes P.R.M, Montagnolli R.N, De Angelis D.F, Bidoie E.D**, Contamination by Remazol Red Brilliant dye and its impact in aquatic photosynthetic microbiota. *Environ Manag Sustain Dev* 1(2) (2012) 129–138.
- Degremont C**, Mémento technique de l'eau. Edition du cinquantenaire 2 (traiter l'eau, protéger l'environnement), 9^{ème} édition, *Lavoisier*, Paris, (1989) 595–1459.
- Demirbas.A**, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *J. of Hazard. Mater.* 167 (2009) 1–9.

- Deniz. F, Saygideger S. D**, Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. *Desalination* 268 (6–11) (2011) 1660–1665.
- Depenyou J. F, Doubla. A, Laminsi. S, Moussa. D, Brisset. J. L, Le Breton. J. M**, Steel in NaCl Solution by Plasma-Chemical Formation of a Barrier Layer Corrosion. *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1422-1432.
- Desmet T**, Morent R, De Geyter N, Leys C, Schacht E, Dubruel P., Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review. *Biomacromolecules* 10 (2009) 2351–2378
- Diagne M**, Étude de la dégradation par Oxydation Avancée électrochimique et photochimique des pesticides organophosphorés: application à la dégradation du parathion méthyle et de l'acéphate en milieux aqueux. Thèse de doctorat, Université Paris Est Marne la Vallée, France (2006).
- Din M. I, Mirza M.L, Ata S, Athar M, Mohsin I. U**, “Thermodynamics of Biosorption for Removal of Co(II) Ions by an Efficient and Ecofriendly Biosorbent (Saccharum benalense): Kinetics and Isotherm Modeling”, *J. of Chem*, (2013) 1-11.
- Djepang S.A, Laminsi S, Njoyim-T.E, Ngnintedem C, Brisset J.-L**, Plasma-Chemical and Photo-Catalytic Degradation of Bromophenol Blue. *Chem and Mat Eng* 2(1) (2014) 14-23.
- Djepang S.A**, Etude des propriétés réactives en décharge continue et post-décharge du plasma d'arc électrique glissant en atmosphère d'air humide: Application à l'élimination des colorants textiles. Thèse de Doctorat/Ph.D, Université de Yaoundé I (2014).
- Djilani C, Zaghdoudi R, Modarressi A, Rogalski M, Djazi F**, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Engin. J.* 189-190 (2012) 203-212.
- Doubla A, Laminsi S, Nzali S, Njoyim E, Kamsu-Kom J, Brisset J.L**, Organic pollutant abatement and bio-decontamination of brewery effluents by non-thermal plasma at atmospheric pressure. *Chemosphere* 69, (2007) 332-337.
- Doubla A, Bello B, Fotso M, Brisset J.L**, Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure, *Dyes and Pigments*. 77 (2008) 118-124.
- Doubla.A, Abdelmalek F, Khelifa K, Addou A, Brisset J.-L**, Post-discharge plasma-chemical oxydation of iron (II) complexes. *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 73-77.
- Duraisamy R, Kiruthiga P. M, Hirpaye B. Y, Berekute A. K**, Adsorption of azure B dye on rice husk activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Int J Water Res* 5(2) (2015) 18–28.
- Ekpete O.A, Spiff A.I, Horsfoll J.M, Adowei P**, “Adsorption of phenol and chlorophenol in aqueous solution on a commercial activated in batch sorption systems”, *Innov in Sci and Eng*, 2 (2012) 72-78.
- EL Bakouri. H**, Developpement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contributon à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelle (S.O.N). Thèse de Doctorat, Université Abdelmalek Essaadi, Tanger (2006).

- Errais E**, “Réactivité de la surface d’argiles naturelles, étude de l’adsorption de colorant anionique”, Thèse de Doctorat, Laboratoire d’Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (UMR 7517), Université de Strasbourg, France (2011).
- F. Tomul, Y. Arslan, F. T. Başoğlu, Y. Babuçcuoğlu, H. N. Tran**, Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. *J. of Environ. Manag.* 238 (2019) 296–306
- Ferro-Garcia.M.A, Rivera-Utrilla.J.,Bantista-Teled.I, Moreno-Castilla.A.C**, Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- Filipa A. V**, Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d’eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2014).
- Fouodjouo M, Laminsi S, Djepang S. A, Tadam D, Brisset J. L**, Non-Thermal Plasma Coupled to TiO₂ Applicable for the Removal of Paraquat from Aqueous Solutions. *Int. J. Res. Chem. Environ.* 3 (1) (2013) 316-326.
- Gandini A, Belgacem M. N**, La chimie des substances renouvelables. *L'actualité chimique*. November-December (2002) 6-14.
- Giles. C. H, Smith. D, Huitson. A**, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- Guyer. G. T, Ince. N. H**, Degradation and toxicity reuction of textile dyestuff by ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 10 (2003) 235-240.
- Haag R.W, David Yao C.C**, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005-1013.
- Hammami. S, Oturan. N, Bellakhal. N, Dachraoui. M, Oturan. M. A**, Oxydative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology. *J. Electroanal. Chem.* 610 (2007) 75-84.
- Hammani S**, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Université Tunis El Manar, Paris, France, (2008) 44-79.
- Hardy J.M, Levasseur O, Vlad M, Stafford L, Riedl B**, Surface free radicals detection using molecular scavenging method on black spruce wood treated with cold, atmospheric pressure plasmas. *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 137-142.
- Held. B**, Physique des plasmas froids, *Ed. Masson*, Paris (1994).
- Hiemenz.P.C**, in: principales of colloid and surface chemistry, *Ed. Marcel Dekker*, New York, (1986) 353-419.
- Ho Y. S, mckay G**, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34 (1999) 451–465.
- Imamura A, Hirao K**, A molecular orbital approach to the eletrophilicity of H and •OH radical, *Bulletin of the Chem. Soc of Japan.* 52 (1979) 287-292.
- Jagtoyen. M, Derbyshire. F**, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 36 (1998) 1085-1097.

- Jan. S, Blackburn. R. S, Thomas. B, Jim. T, Patrick. W**, Attenuated total reflectance Fourier-transform Infrared spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide. *Cellulose*. 17 (2010) 103–115.
- Janzen E. G, Kotake Y, Hinton R.D**, Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of pbntype spin traps, *Free Radic. Biol. Med.* 12 (1992) 169-173.
- Kamgang. J. O, Naitali. M, Herry. J. M, Bellon-Fontaine. M. N, Brisset. J. L, Briandet. R**, Destruction of planktonic, adherent and biofilm cells of *Staphylococcus epidermidis* in using a gliding discharge in humid air. *In. Proc. Biofilms. Arlington* (2005).
- Kamgang-Y.G, Herry J. M, Bellon-Fontaine M. N, Brisset J. L, Doubla A, Naitali M.**, Evidence of the temporal post-discharge decontamination of bacteria by gliding electric discharges: application to *Hafnia alvei*. *Appl Environ Microbiol* 73 (2007) 4791–4796.
- Kannan. N, Meenakshi. S.M**, Adsorption of Congo red on Rice husk activated carbon. *Water, Air and Soil Pollution*, 138 (2002) 289 – 305.
- Kaur M, Datta M**, Adsorption behaviour of reactive red 2 (RR2) textile dye onto clays: equilibrium and kinetic studies. *Eur Chem Bull* 3(8) (2014) 838–849.
- Kesraoui A. A, Bellakhal N, Oturan N, Dachraoui M, Oturan M. A**, Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes, *Desalination*. 250 (2010) 450-455.
- Ketcha Mbadcam. J, Anagho G. S, Ndi Nsami. J, kammegne A.M**, “kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead (II) ions from aqueous solution onto Cameroon clays: kaolinote and smectite”, *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 3 (11) (2011) 290-297.
- Kokou E. A, Ngo-Samnick E. L**, Production et transformation du cacao, Collection Pro-Agro, CTA Pays-Bas et ISF Cameroun, (2014).
- Kosmulski M**, The ph-dependent surface charging and points of zero charge. *J. Of colloid and interf sci* 353 (2011) 1-15.
- Krishnarao R. V, Subrahmanyam J, Kumar T. J**, Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 99-104.
- Kushwaha A.K, Gupta. N, Chattopadhyaya M.C**, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Xxx* (2011) xxx-xxx.
- Lagergren S**, Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. *K Vet Akad Hand* 24 (1898) 1–39.
- Laminsı S, Acayanka E, Ndifon P.T, Tiya A.D, Brisset J.L.**, plasmachemical dissociation and degradation of naphthol green B complex. *Environ Eng Manag J* 11 (2012a) 18–21.
- Laminsı S, Acayanka E, Nzali S, Ndifon P.T, Brisset J.L**, Direct impact and delayed postdischarge chemical reactions of Fe^{II} complexes induced by non-thermal plasma. *Deswater* 37 (2012b) 38–45.
- Lautrette S**, “Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseur de O^- et N^- glycosylation. Application à la synthèse d’analogues de saponines et de

- nucléoside”, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoge, France (2004).
- Lawal O.S, Sanni A.R, Ajayi I.A, Rabiou O.O**, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II) ions onto the seed husk of *Calophyllum inophyllum*. *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 829-835.
- Lesueur H, Czernichowski A, Chapelle J**, Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharges électriques glissantes, *Fr. Patent.* 172 (1988) 26-39.
- Lima E.C, Royer B, Vaghetti J.C.P, Simon N.M, da Cunha B.M, Pavan F.A, Benvenuti E.V, Veses R.C, Airoldi C**, Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution, kinetics and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 536 - 550.
- Liu Y.H, Yang S.F, Tay J.H**, A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules. *J Biotechnol* 102 (2003) 233–239.
- Lowe A**, Guide des solutions d’assainissement. Programme du Littoral de l’atmosphère (PALA), Saint-John, Canada, (1995).
- Maghri I, Kenz A, Elkouali M, Tanane O, Talbi M**, “Textile Dyes removal from Industrial Waste Water by *Mytilus Edulis* Shells”, *J. of Mater Envir. Sci*, **3 (1)** (2012), 121-136.
- Manole C.C**, Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- Marouf-Khelifa. K, Abdelmalek. F, Khelifa. A, Addou. A**, TiO_2 -assisted degradation of a perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge. *Chemosphere.*70 (2008) 1995-2001.
- Marouf-Khelifa. K, Abdelmalek. F, Khelifa. A, Belhadj. M, Addou. A**, Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge. *Sep. Purif. Technol.*, 50 (2006) 373-379.
- Marsh.H, Reinoso.F.R**, Activated Carbon, *Elsevier*, (2006).
- Mason. T.J, Pétrier. C**, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), *Ultrasound Processes*, IWA Publishing, London (2004).
- Meenakshi S, Sivakumar S**, Use of indian almond shell waste and groundnut shell waste for the removal of azure a dye from aqueous solution. *J Chem Pharm Res* 4(4) (2012) 2047–2054.
- Mohammed F. M, Roberts E. P. L, Campen A. K, Brown N.W**, Wastewater treatment by multi-stage batch adsorption and electrochemical regeneration, *J. of Electrochem Sci and Eng* 2 (2012) 223-236.
- Moreau M, Orange N, Feuilloley M.G.J**, Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination, *Biotech. Adv.* 26 (2008) 610-617.
- Moussa D, Abdelmalek F, Benstaali B, Addou A, Hnatiuc E, Brisset J.L**, Acidity control of the oxidation reactions induced by a nonthermal plasma treatment of aqueous effluents in pollutant abatement process. *Eur Phys J Appl Phys* 29 (2005) 189–199
- Moussa. D, Brisset. J. L**, Disposal of spent triethyl phosphate by gliding arc discharge. *J. Hazard. Mater.* B102 (2003) 189.

- Mustel. A**, Les tests biologiques pour la recherche de la toxicité dans les effluents, Mémoire de DESS, Agence de l'Eau ARTOIS-PICARDIE, Villeneuve d'Ascq. (1992).
- Nanseu-Njiki C. P, Kenne D.G, Ngameni E**, Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto Ayous (*Triplochiton schleroxylon*) sawdust. *J. of Hazard Mater.* 179 (2010) 63–71
- Ndi Nsami J, Ketcha Mbadcam. J**, “The adsorption efficiency of chemically prepared activated carbon from cola nut shells by ZnCl_2 on methylene blue”. *J. of Chem.* (2013) 1-7.
- Nithya. E, Radhai. R, Rajendran. R, Shalini. S, Rajendran. V, Jayakumar. S**, Synergetic effect of DC air plasma and cellulase enzyme treatment on the hydrophilicity of cotton fabric, *Carbohydrate Polymers.* 83 (2011) 1652–1658.
- Olugbenga.S.B, Mohd.A.A, Tan.T.S**, Utilization of cocoa pod husk for the removal of Remazol Black B Reactive Dye from aqueous solutions: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies. *Trends in Appl. Sci. Res.* 6 (8) (2011) 794-812.
- Omer Yavuz**, Cafer Saka., Surface modification with cold plasma application on kaoli and its effects on the adsorption of methylene blue. *Appl. Clay Sci.* 85 (2013) 1-116.
- Özcan A.S, Özcan A**, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid Interf. Sci.* 276 (2004) 39–46
- Pagga.U., Brown.D.**, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation test. *Chemosphere.* 15 (4) (1986) 479-491.
- Peng L, Yafei Z, Bing Z, J Liu, Yong Yang, Junfang L**, Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Water Reserch.* 44 (2010) 1489-1497.
- Peyrous R**, Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électrique dans de l'oxygène ou de l'air sec humide, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Pau, France, (1986) 95-101.
- Pointu A.M**, “ Physique des décharges, dans Réactivité dans les plasmas ”, Ecole d'été, *Ed Physique 91* (1983).
- Porschmann. J, Kopinke. F.D, Pawliszyn. J**, Effect of Moisture and Temperature on the Photooxidation of Ethylene on Titania. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 3629-3636.
- Pourbabae. A. A, Malekzadeh. F, Sarbolouki. M. N, Najafi. F**, Aerobic decolorization and detoxification of a disperse dye in textile effluent by a new isolate of *Bacillus* sp. *Biotechnol. Bioeng.* 93 (2006) 631-635.
- Prola L.D.T, Acayanka E, Lima E.C, Umpierres C.S, Julio C.P, Vagheti, Wmekson O.S, Laminsi S, Djifon P.T**, Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. *Ind Crop Prod* 46 (2013) 328–340.
- Qiuhong. H, Zhiping. X, Shizhang. Q, Haghserht. F, Michael-Wilson. G, Qing. L**, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.* 308 (2007) 191-199.
- Rangabhashiyam. S, Anu. N, Selvaraj. N**, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Env. Chem. Eng.* 1 (2013) 629–641.

- Ratna P.S, Padhi P.S**, Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. *Int J Environ Sci* 3(3) (2012) 940– 955.
- Renganathan S, Seenuvasan M, Selvaraj S, Gautam P, Velan M**, Equilibrium and kinetic modeling on biosorption of reactive red 2 using Tamarindus indica fruit hulls. *Chem Prod. Process, Model 3*, Article 6 (2008).
- Reyne M**, Technologie Des Composites, Traité des nouvelles technologies. *Série Matériaux ; Hermès*, 13 (1990).
- Rodier J, Bazin C, Chambon J. P, Rodi L**, l'analyse de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduaires. Eau de mer. 8^{ème} édition. *Ed Dunod*. Paris, (1996).
- Rodier J**, l'analyse de l'eau : eaux résiduaires, eaux minérales, eaux de mer ; 7^e édition, *DUNOD*, Paris, France, (1984) 31-38
- Rodier. J**, l'analyse chimique et physico chimique de l'eau, (1977).
- Rowell R. M, Sanadi A. R, Caulfield D. F, Jacobson R. E**, Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and opportunities. *Lignocellulosic-Plast-Composites*, 23 (1997)
- Royer B, Cardoso N.F, Lima E.C, Macedo T.R, Airoidi C**, Sodic and acidic crystalline lamellar magadiite adsorbents for removal of methylene blue from aqueous solutions. Kinetic and equilibrium studies. *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010b) 129 - 141.
- Royer B, Cardoso N.F, Lima E.C, Ruiz V.S.O, Macedo T.R, Airoidi C**, Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009a) 398-405.
- Sareh Rezaei H. A, Mohammad R. S, Mahmood H, Fatemeh R, Toraj M.**, *Desalination*. 265 (2011) 222-228.
- Saucier C, Adebayo M. A, Lima E. C, Cataluna R, Thue P. S, Prola L. D. T, Puchana Rosero M. J, Machado F. M, Pavan F. A, Dotto G. L.**, Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *J Hazard Mater* 289 (2015) 18–27.
- Saucier C, Karthickeyan P, Ranjithkumar Vet al.**, Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environ Sci Pollut Res* 24 (2017) 5918. Doi : 10. 1007/s11356-016-8304-7
- Sauer. T, Nero. G. C, Jose. H. J, Moreira. R. F. P. M**, photocatalytic degradation of methyl Red dye *J. Photochem. Photobiol., A*.149 (2002) 147-154.
- Sedan D, Pagnoux C, Smith A, Chotard T**, Interaction fibre de chanvre/ciment: influence sur les propriétés mécaniques du composite. *Mater Tech* 5 (2007) 133–142
- Senesi.N, Chen.Y, Gerstl.z, Chen.Y, Mingelgrin.U, Yaron.B**, Interactions of toxic organic chemicals with humic stances. *Editors, springer-Verlag, Berlin*, (1989) 37-90.
- Serra. J.B, Ventura.F.C**, Protein quality assessment in cocoa pod husk. *Food Res.Int.*, 32 (1999) 201-208.
- Si Chen, Chaoxian Q, Teng Wang, Fangyuan C, Xuli Li, Haobo H, Min Zhou**, Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *J. of Molecular Liqu.*, 285 (2019) 62–74.

- Smith B**, Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach. *CRC Press, Boca Raton*, (1999)
- Sorunmu Y. E, Nguyen M, Sapp J. B, Gorski W, Phan T. D, Wei X**, Study of factors affecting molecular behaviors in phenothiazine-mediated biosensing by electrochemical and spectroscopic methods. *Electroanalysis* 18 (2006) 2375–2380.
- Souhaila T**, Dépollution des effluents industriels tunisiens chargés en polluants organiques persistants par les procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat, Université Paris-Est et INSAT Cartage (2011).
- Stumm.W, Morgan.J.J**, Aquatic chemistry, Ed.2, *Wiley inter-science J., Wiley & sons* (1981).
- Sun.Y, Yue.Q, Gao.B, Huang.L, Xu.X, Li.Q**, Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 790-797
- Suriyanon N, Punyapalakul P, Ngamcharussrivichai C.**, Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chem Eng J* 214 (2013) 208– 218.
- Tchoumkwe. C.C, Kuete Saa. D, Laminsi. S, Njopwouo. D, Hnatiuc. E**, Plasma-chemical decolouration of 2, 4-dinitrophenylhydrazine by gliding electric discharge at atmospheric pressure. *Int. J. Curr. Res.* 4 (2012) 70–75.
- Thiyagarajan E, Saravanan P, Shiyamala D. S, Saranya P, Gandhi N.N, Renganathan S**, Biosorption of reactive red 2 using positively charged *Metapenaeus monoceros* shells. *J Saudi Chem Soc.* (2013) doi:10.1016/j.jscs.2013.05.004
- Tiya-Djowe.A, Acayanka. E, Lontio-Nkoungfo G, Laminsi. S, Gaigneaux E. M**, Enhanced discoloration of methyl violet 10B in a gliding arc plasma reactor by the maghemite nanoparticles used as heterogeneous catalyst. *J. of Envi. Chem. Eng.* 3 (2015) 953–960.
- Trifi Beyram**, Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc), thèse de doctorat, Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, (2012).
- Tsagou-Sobze E.B, Moussa D, Doubla A, Hnatiuc E, Brisset J.L**, Gliding discharge induced oxidation of a toxic alkaloid, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 446-449.
- Vaghetti J.C.P, Lima E.C, Royer B, da Cunha B.M, Cardoso N.F, Brasil J.L, Dias S.L.P** Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions. *J Hazard Mater.* 162 (2009) 270– 280.
- Vaideki K, Jayakumar S, Rajendran R**, Investigation on the enhancement of antimicrobial activity of neem leaf extract treated cotton fabric using air and oxygen DC plasma. *Plasma Chem and Plasma Process.* 29 (2009) 515– 534.
- Vieira M. G. A, De Almeida Neto. A. F, Da Silva C. M. G, Nóbrega. C. C, Melo Filho. A. A.** Characterization and Use of *In Natura* and Calcined Rice Husks for biosorption of Heavy Metals Ions from Aqueous Effluents. *Brazilian J. of Chem. Eng.* 29 (03) (2012) 619 – 633.

- Wang S, Li H**, Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes Pigments* 72 (2007) 308–314
- Weber W. J, Morris J**, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div* 89 (1963) 31–60
- Wibowo.N, Setyadhi.L, Wibowo.D, Setiawan.J, Ismadji.S**, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *J. of Hazard Mater* 146 (2007) 237-242.
- Yanhe. H, Xie. Q, Shuo. C, Shibo. W, Yaobin. Z**, Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3075–3081.
- Yu L, Luo Y.M**, The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J Environ Chem Eng* 2 (2014) 220–229
- Zhu. C, Wang. L, Kong. L, Yang. X, Wang. L, Zheng. S, Chen. F, Maizhi. F, Zong. H**, Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution. *Chemosphere.*, 41 (2000) 303-309.

ANNEXES

Annexe 1 : Publication issue de la Thèse.

Takam. B., Acayanka E., Kamgang. Y. G., Pedekwang M. T., Laminsi. S., **Enhancement of sorption capacity of cocoa shell biomass modified with non-thermal plasma for removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solution,** *Environmental Science and Pollution Research.* 24 (20) (2017) 16958–16970. DOI 10.1007/s11356-017-9328-3.

Annexe 3 : Dispositifs du réacteur plasma « Glidarc » utilisé au laboratoire.



Vue du réacteur en absence de la décharge



Vue du réacteur en présence de la décharge (décharge continue)



Compresseur d'air



Générateur haute tension (GHT)



Débitmètre à bille (0 à 1000 L.h⁻¹)



Electrode en aluminium

Annexe 4 : Courbes de modélisations des cinétiques et des isothermes.

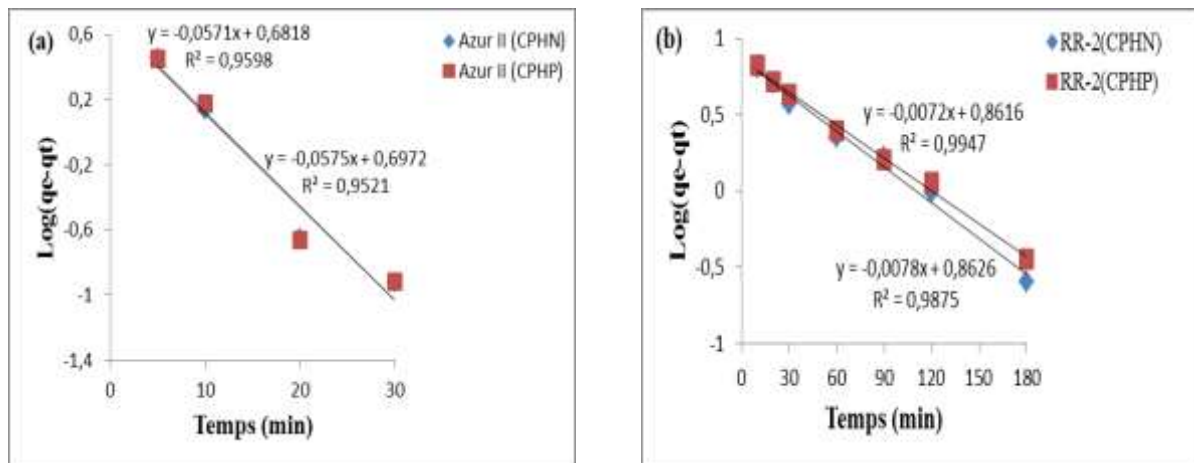


Figure 1: représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'Azur II (a) et du RR-2 (b) pour CPHN et CPHP, le modèle de pseudo-premier-ordre fit linéaire.

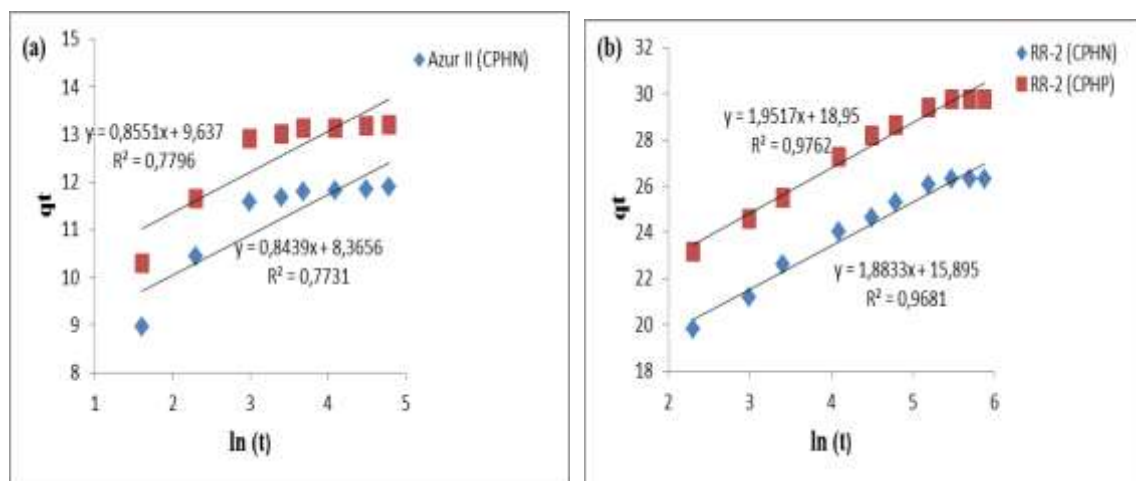


Figure 2: représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'Azur II (a) et du RR-2 (b) pour CPHN et CPHP, le modèle d'Elovich fit linéaire

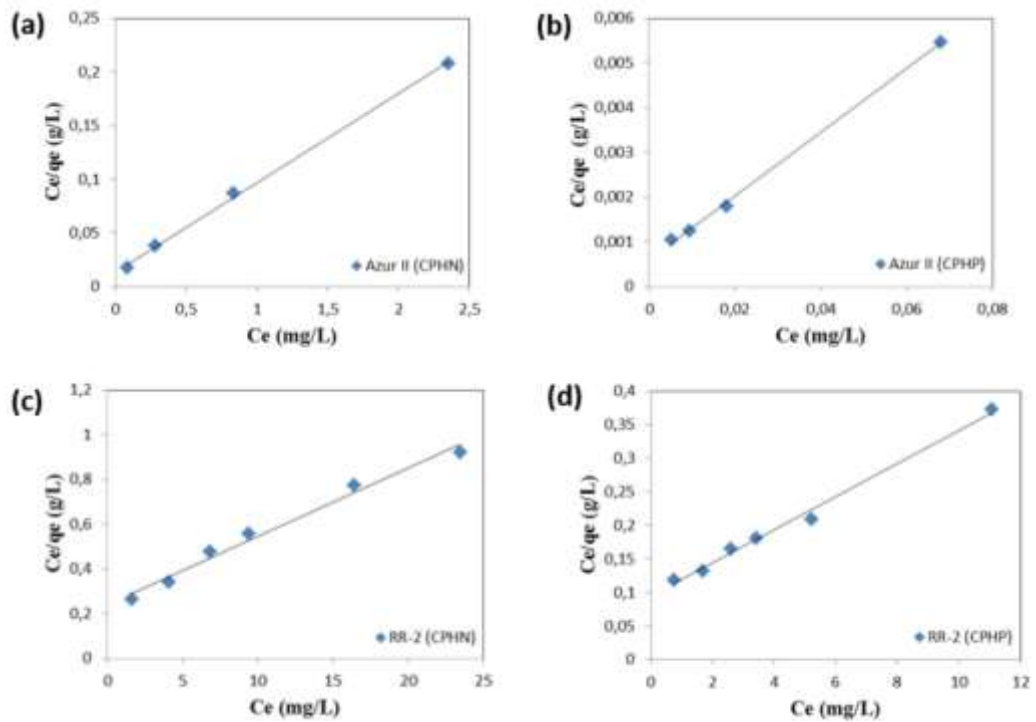


Figure 3 : modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de l'Azur II (a et b) et du RR-2 (c et d) sur CPHN et CPHP.

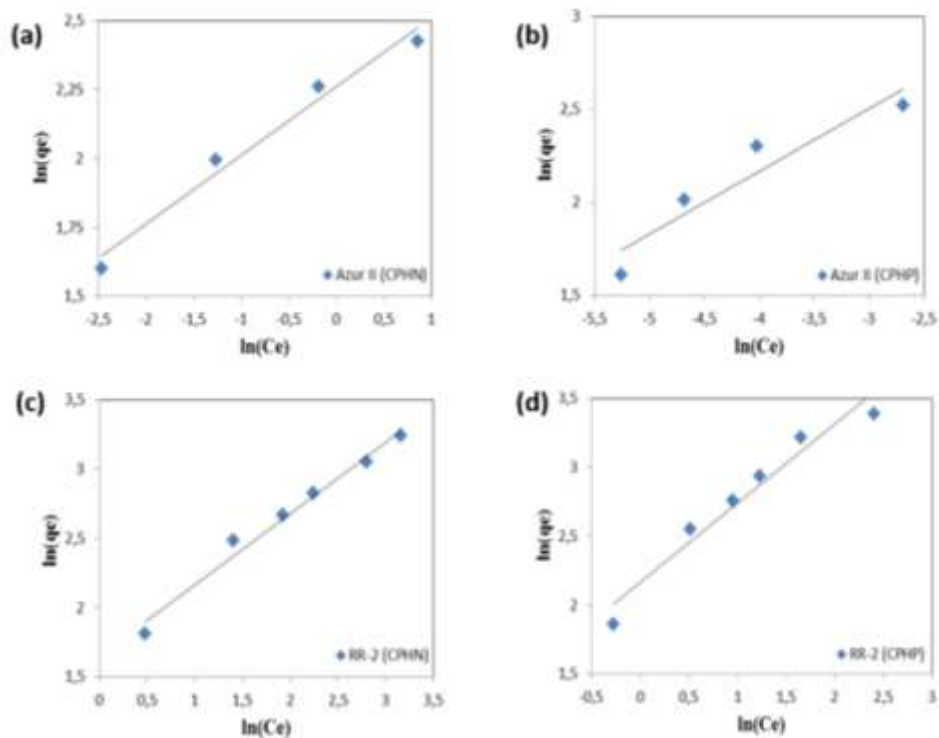


Figure 4 : modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de l'Azur II (a et b) et du RR-2 (c et d) sur CPHN et CPHP.

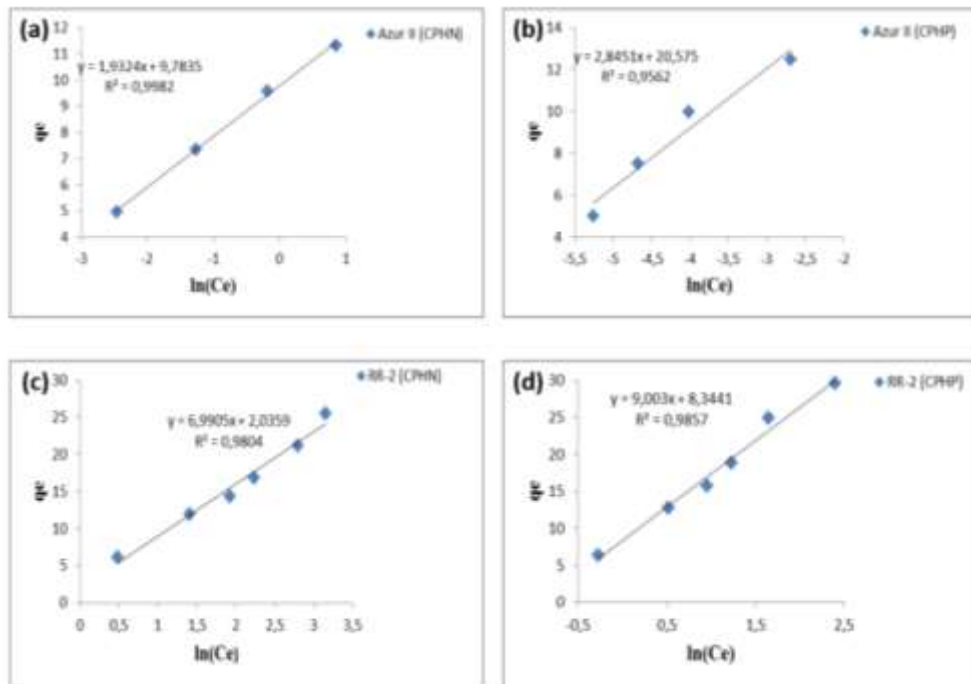


Figure 5 : modélisation linéaire par le modèle de Temkin de l'isotherme de l'Azur II (a et b) et du RR-2 (c et d) sur CPHN et CPHP.

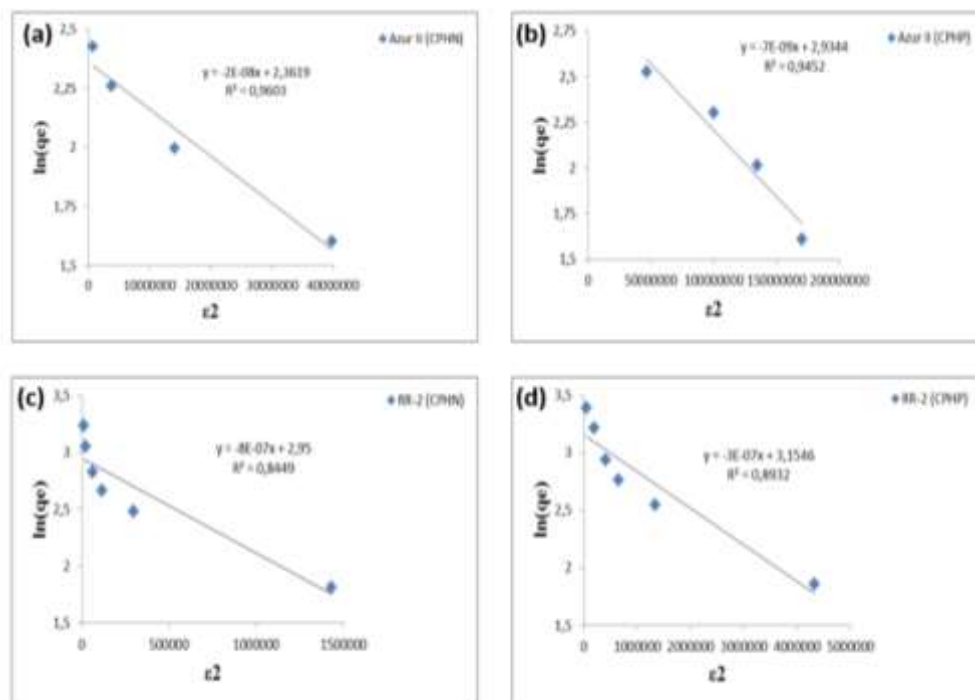


Figure 6 : modélisation linéaire par le modèle de D-R de l'isotherme de l'Azur II (a et b) et du RR-2 (a et b) sur CPHN et CPHP.

PUBLICATION

Enhancement of sorption capacity of cocoa shell biomass modified with non-thermal plasma for removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solution

Brice Takam, Elie Acayanka, Georges Y. Kamgang, Merlin T. Pedekwang & Samuel Laminsi

Environmental Science and Pollution Research

ISSN 0944-1344

Volume 24

Number 20

Environ Sci Pollut Res (2017)

24:16958–16970

DOI 10.1007/s11356-017-9328-3



 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer-Verlag Berlin Heidelberg. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



RESEARCH ARTICLE

Enhancement of sorption capacity of cocoa shell biomass modified with non-thermal plasma for removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solution

Brice Takam¹ · Elie Acayanka¹ · Georges Y. Kangang¹ · Merlin T. Pedekwang¹ · Samuel Laminsi¹Received: 21 March 2017 / Accepted: 19 May 2017 / Published online: 3 June 2017
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract Removal of cationic dye, Azur II, and anionic dye, Reactive Red 2 (RR-2) from aqueous solutions, has been successfully achieved by using a modified agricultural biomaterial waste: cocoa shell husk (*Theobroma cacao*) treated by gliding arc plasma (CPHP). The biomass in its natural form CPHN and modified form CPHP was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and point of zero charge (pH_{pzc}). Experimental variables such as initial pH, contact time, and temperature were optimized for adsorptive characteristics of CPHN and CPHP. The results show that the removal of the Azur II dye was favorable in the basic pH region (pH 10) while the Reactive Red 2 dye was favorable in the acidic pH region (pH 2). The minimum equilibrium time for Azur II and RR-2 dye was obtained after 40 and 240 min, respectively. The adsorption kinetics and isotherm data obtained were best described by a pseudo-second-order kinetic rate model and a combination of Langmuir-Freundlich isotherm models. This work indicates that the plasma-treated raw materials are good alternative multi-purpose sorbents for the removal of many coexisting pollutants from aqueous solutions.

Keywords Cocoa shell · Biosorption · Gliding arc plasma · Textile dyes · Kinetic and thermodynamic studies

Responsible editor: Guilherme L. Dotto

✉ Elie Acayanka
acayanka@gmail.com¹ Inorganic Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

Springer

Introduction

Water contamination with synthetic dyes is becoming one of the major environmental problems worldwide. These synthetic dyes are used in several sectors of activity, particularly in the textile, leather, food processing, dyeing, and cosmetics industries. Most often, effluents released by these industries into the aquatic environment are sources of severe pollution problems (Chowdhury et al. 2011a; Chowdhury and Saha 2010a). The dye-containing wastewater discharged causes obstruction of light required for photosynthesis of aquatic plants, thus reducing the growth of algae and leading to an ecological imbalance in the aquatic ecosystem (De Sousa et al. 2012); moreover, these pollutants also have toxic and carcinogenic effects in humans (Ratna and Padhi 2012). Fortunately, many scientists are paying close attention to address this question in accordance with increasingly stringent standards for the release of toxic products. Hence, simple and efficient technologies for the removal of pollutants from wastewater are currently going on. Among the existing methods, we can cite microbiological treatment, photocatalysis, chemical oxidation, ozonation, electrochemical oxidation, and adsorption process (Pearce et al. 2003; Mahmoodi et al. 2005; Bozdogan and Goknil 1987; Wu et al. 1998). Among these techniques, adsorption process is often preferred due to its convenience and simplicity of implementation. Adsorption process using activated carbon for the removal of dyes and other toxic wastewater products is widespread, but some drawbacks such as the high cost of production are increasingly limiting its effective implementation. It is, therefore, necessary to find alternative low-cost and locally available adsorbents for the removal of dyes from aqueous solution. Thus, one's can be the use of natural and modified agricultural wastes (unused resources) as sorbents (Shukla et al. 2002; Forgacs et al. 2004; Crini 2006). Many waste biomaterials have already been tested such as: babassá coconut (Veira

et al. 2009); mango seeds (Alencar et al. 2012); sugarcane bagasse (Zhang et al. 2013); Chestnut (Sanchez-Martin et al. 2011); *Jatropha curcas* (Prola et al. 2013); coffee beans (Baquero et al. 2003); tea waste (Yagmur et al. 2008); *Metapenaeus monoceros* (Thiyagarajan et al. 2013). In this paper, we report the biosorption characteristics of the cocoa husk shell, a waste biomaterial for the removal of various textile dyes from aqueous solution.

Cocoa shells (*Theobroma cacao*) are plant species from the family of Sterculiaceae which are more cultivated in tropical forests. Africa is the major producer of cocoa beans in the world with about 53% of the total world production (Odoemelam et al. 2011). Cocoa shell husks are obtained after removal of cocoa beans from the fruits, and each ton of dry cocoa beans correspond to about 10 tons of cocoa shells regarded as waste and dumped in agricultural fields (Chinnigounder et al. 2011). This abundant agricultural waste could be valorized as sorbents for the removal of pollutants in aqueous solution.

Despite the efficiency of natural sorbents in the removal of dyes in aquatic environments, some chemical surface modifications on biomass such as acid or heat treatment have recently been proposed to improve its adsorption capacity. These modifications are, however, carried out at high temperatures with additional chemicals, which greatly increase the operating cost. It is therefore necessary to look for other cheaper techniques to develop low-cost, effective, reusable, and easily available biosorbents.

Recently, non-thermal plasma technologies have received more attention (Brisset et al. 2008; Laminsi et al. 2012) due to their advantages over conventional surface modification techniques. These advantages are linked to modest operating and investment costs for considerable efficiency, the simplicity of implementation, and does not imply a threat to the environment. Non-thermal plasmas such as gliding electric discharge generates reactive species like HO[•] and NO[•] radicals (Czemichowski et al. 1996). The interaction between these reactive species and solid surfaces placed in the plasma reactors creates chemical functionalities on the surface of these materials by incorporation of hydroxyl (–OH), carbonyls (–CO), and carboxyls (–COOH) groups (Desmet et al. 2009; Yavuz and Saka 2013) which can greatly increase their adsorption capacity.

Until now, some studies have been reported in improving the surface properties of sorbents using non-thermal plasma (Prola et al. 2013; Abia et al. 2015). The present work retains the same approach for the effective removal of both cationic and anionic dyes. This is now highly desired, because there is a need to consider the removal of many coexisting pollutants by developing multi-purpose sorbents.

The cocoa pod husk (*Theobroma cacao*) was used as a sorbent in native form (CPHN) and modified by plasma (CPHP) for the removal of two textile dyes from water: Azur II (cationic dye) and Reactive Red 2 (RR-2) (anionic

dye). The changes of surface properties were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), pH_{zpc}, thermogravimetric analysis (TGA), and XRD. The biosorption optimization was conducted in relation to particle size, pH, and contact time. The thermodynamics, kinetics, and equilibrium were also studied.

Materials and methods

Solutions and reagents

Deionized water was used for the preparation of all solutions. The textile dyes, C.I. Azur II (mix 1:1 of methylene blue; C.I. 52,015; CAS 61-73-4; C₂₆H₁₈ClN₃S; 319.85 g mol⁻¹) and Azur I; C.I.52010; CAS 531-55-5; C₁₅H₁₆ClN₃S; 305.83 g mol⁻¹) and C.I. RR-2 (C.I. 18,200; C₁₉H₁₀Cl₂N₆Na₂O₇S₂; 615.33 g mol⁻¹) with absorbance maxima 658 and 538 nm, respectively, were used and were purchased from Sigma-Aldrich. The dyes were used without further purification. Chemical structures of these dyes are shown in Fig. 1a, b. No color changes occur when these dyes are dissolved ranging from pH 2.0 to 10.0. A stock solution was obtained by dissolving the dyes to the concentration of 500 and 1000 mg L⁻¹, respectively, for Azur II and RR-2 dyes, and working solution was obtained by diluting the stock. To adjust the pH solutions, sodium hydroxide or hydrochloric acid solutions (0.10 M) were used. The pH of the solutions was measured using a portable Hanna HI9811-5 electronic Multi-meter.

Biosorbent preparation and characterization

Preparation of sorbent

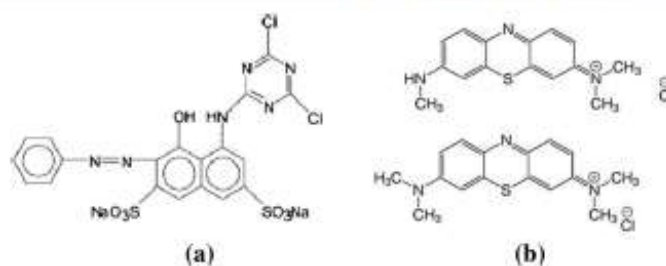
The cocoa shells (CPHN) utilized in this work were collected from a disposal site of SODECAO (development society of cocoa) in Soa locality, a center region, Cameroon. The CPHN was firstly washed to remove dust and impurities. Afterward, the sample was dried at 70 °C for 8 h (Cardoso et al. 2011b). After this procedure, the CPHN was ground and sieved, the particles ≤400 μm was used.

To improve the efficiency of CPHN sorbent, the biomaterial was expose to plasma in accordance to the procedure described by Prola et al. (2013): a 20.0 g of CPHN was suspended in a 500.0-mL deionized water that was disposed in plasma glass reactor at about 50 mm from the electrode tip. The solution was treated for 60 min.

The gliding arc plasma reactor

The experimental setup is shown in Fig. 2 (Czemichowski 2001). The devise consists of a generator (9 kV, 160 mA). The arc formed is blown down along the two electrodes by a

Fig. 1 Chemical structures of Reactive Red 2 (a) and Azur II (b) mix 1:1



gas flow provided by a compressor and directed along the axis of the electrodes where it bursts into a plasma plume until it is replaced by a new arc. During this movement, the temperature of the plasma falls and it becomes close to the ambient temperature at atmospheric pressure. The plasma plume is directed to be in contact with the target-plasma interface so that the reactive species formed in the discharge can react at the liquid surface with sorbents.

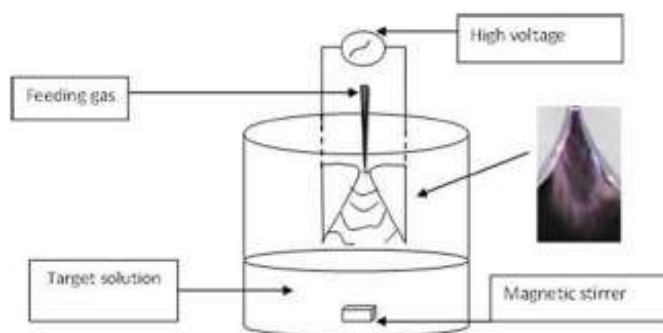
Analytical methods

The CPHN and CPHP sorbents were characterized using FTIR using an Equinox IFS55 spectrometer (Bruker) with a DTGS detector. Spectra were collected by recording 100 scans between 400 and 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . Powders were diluted in analytical grade KBr 99% (2 mg of the sorbent for 200 mg of KBr) and pressed into discs before analysis.

Unmodified (CPHN) and modified (CPHP) sorbents were analyzed with scanning electron microscopy. A SEM; JEOL model JSM-840A (Tokyo, Japan) was used to take micrographs at different magnifications. The sorbents were subjected to cryogenic fracture (liquid nitrogen), and all samples were coated with a thin layer of gold/palladium before being examined at 15 kV.

TGA was performed on a model Q5000IR from TA Instruments (New Castle, DE 19720, USA). The material (6 to 10 mg) was analyzed by heating up steadily at a rate of 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from 50 to 700 $^{\circ}\text{C}$ in nitrogen.

Fig. 2 Scheme of the experimental setup involving a high-voltage transformer (TFV = 10 kV/1 A in open; estim. 600 V/160 mA in working conditions); electrode tips to target distance $d = 2.5$ cm. Gas flow rate: 800 L h^{-1}



The point of zero charges (pH_{pzc}) of the sorbent was obtained as described by Cardoso et al. (2011a). The value of pH_{pzc} is the point where the curve of ΔpH ($\text{pH}_T - \text{pH}_i$) versus pH_i crosses a line equal to zero (Calvete et al. 2009).

Batch biosorption studies

The biosorption studies for evaluation of the CPHN and CPHP sorbents for the removal of the Azur II and RR-2 textile dyes were carried out using the batch method. The experimental conditions for the biosorption tests were optimized by varying the pH of the dye from 2.0 to 10.0, particle size ranged from 800 to 63 μm , and contact time from 5 to 120 min for Azur II and from 10 to 360 min for RR-2. After each set of experiments, the sorbents were separated from the aqueous solutions by centrifugation at 3600 rpm. The residual dye concentration was assessed by using a SpectroDirect AQUALYTIC UV-Vis spectrophotometer at the maximum wavelength of 538 and 658 nm, respectively, for RR-2 and Azur II.

The amount of dye uptake and the relevant percentage of removal were calculated by applying Eqs. (1) and (2), respectively:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

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

q is the number of dyes taken up by the sorbent (mg g^{-1}); C_0 is the initial dye concentration (mg L^{-1}), C_f is the dye concentration (mg L^{-1}) after the sorption procedure, m is the mass of sorbent (g), and V is the volume (L).

The kinetics and equilibrium tests were conducted at 298 K and were followed up for a period of 120 and 360 min, respectively, for Azur II and RR-2. The thermodynamics of the biosorption process were evaluated using Azur II and RR-2 solutions with initial concentrations of 25 and 100 mg L^{-1} , contact times of 40 and 240 min, respectively. The temperatures of the systems (298, 313, 323, and 333 K) were kept using a Quimis Q214M thermostatic bath.

Results and discussion

Characterization of sorbents

Fourier transform infrared spectroscopy

The change in surface groups that occurred during plasma treatment was analyzed by FTIR. Figure 3 shows the spectra of the untreated (CPHN) and plasma-treated fibers (CPHP). The characteristic peaks are compared with the literature (Smith 1999; Jan et al. 2010; Nithya et al. 2011; Prola et al. 2013) and reported in Table 1.

According to Beer's law (Brian 1999), relating the concentration of the functional groups to the intensity of the corresponding absorption peaks, we can see that the FTIR bands of CPHP sorbent are so greater compared to those of CPHN and increase with treatment time.

This feature may probably be explained by the radical addition or the surface oxidation of the biomaterial.

Specifically, the increase of intensity at 3418.2 cm^{-1} could be attributed to an augmentation of -OH groups on the surface

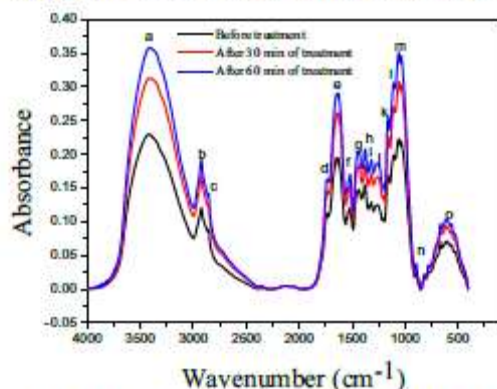


Fig. 3 FTIR spectra of CPHN (before treatment) and CPHP (after treatment times)

of the material after exposure to the plasma discharge. In addition, we also noted an increase of carbonyl polar group signals at 1740.4 cm^{-1} , attributed to the dehydrogenation at C_6 carbon and oxidation of primary alcohol leading to the formation of carboxylic group (-COOH) (Vaideki et al. 2009; Nithya et al. 2011; Prola et al. 2013; Doubla et al. 2007; Kamgang-Youbi et al. 2007). This functionalizing of the fiber surface would enhance their hydrophilic property which is a key feature in the adsorption process.

Thermogravimetric analysis (TGA and DTG)

The thermogravimetric analysis results for CPHN and CPHP are presented in Fig. 4.

For CPHN, the differential thermogravimetry (DTG) curve (Fig. 4a) shows intense peaks at 58 and 132 °C, corresponding to the release of the free water contained in the fibers; 317 and 415 °C corresponding to the decomposition of organic matter contained in CPHN (Saucier et al. 2015). The TGA curve shows that the mass losses can be divided into three stages. The first step from 50 to 170 °C, with a mass loss of about 4.8% is attributed to the elimination of adsorbed water (Vieira et al. 2012); the second stage from 170 to 385 °C with the maximum main peak (DTG) at 317 °C and a mass loss of 53.5% is attributed to cellulose and hemicellulose decompositions (Sedan et al. 2007). The last stage from 385 to 700 °C, with a mass loss of about 12.5% and a slight peak (DTG) at 415 °C can be assigned to the decomposition of the residual carbon skeleton (Saucier et al. 2015). The overall mass loss is about 71%, and the remaining 29% residual mass can be assigned to the undecomposed organic material and the inorganic compounds of CPHN.

The comparison of Fig. 4a, b shows a difference in the thermogravimetric profile between CPHN and CPHP. For CPHP (Fig. 4b), the initial mass loss (about 18.3% and a maximum peak of DTG at 80 °C) due to the release of adsorbed water molecules is greater than that of CPHN (4.8%). This is due to the combined effects of densification and site activation (-OH groups) on fiber surfaces by acidifying species like NO^+ formed in aqueous solution during gliding arc plasma treatment (Doubla et al. 2007) that therefore easily fix the water molecules (CPHP). The other two peaks of DTG curve (Fig. 5b) appearing at 315 and 420 °C, with corresponding mass losses (TGA) of 54.9 and 20.5%, respectively, being attributed to the decomposition of cellulose and hemicellulose for the first and lignin decomposition for the second (Sedan et al. 2007; Vieira et al. 2012). Indeed, the shoulder, observed between 200 and 300 °C, is assigned to lignin and hemicelluloses. This shoulder seems to disappear after plasma treatment. This indicates a reduction of these elements in the fiber after the plasma treatment and explains why the cellulose curves appear at different temperatures (317 and 315 °C, respectively, for the CPHN and the CPHP). This

Table 1 Infrared absorption frequencies of untreated and treated cocoa pod husk

Wave number (cm ⁻¹)	Experimental peaks obtained (cm ⁻¹)		Peak characteristics
	Untreated fibers (CPHN)	Treated fibers (CPHP)	
3570–3200	3418.2	3418.2	O-H bond stretching
3000–2800	2918.1	2918.1	C-H stretch mode of the -CH ₂
	2851.6	2851.6	C-H stretch mode of the -CH ₃
1728	1740.4	1740.4	C=O stretch in -COOH
1650–1633	1634.3	1634.3	OH bending of adsorbed water
1515	1525	1525	C=C aromatic symmetrical stretching
1430	1436.3	1436.3	HCH and OCH in-plane bending vibration
1372	1382.8	1382.8	C-H bending (deformation stretch)
1320	1317.1	1317.1	C-H wagging vibration in cellulose, hemicellulose, and lignin.
1261	1264.5	1264.5	C-O stretch vibration in lignin
1156	1105–1158.5	1105–1158.5	C-O-C asymmetric stretch
1042	1052.4	1052.4	Asym. In-plane ring stretch
898	893.8	893.8	CCO, COC, and CCH deformation and stretching
610–668	616	616	C-OH out-of-plane bending

observation can be explained by considering the composite constitution of the natural fiber in a mass of fibers (cellulose) embedded in a matrix (a mixture of lignin and hemicellulose); this matrix serves as a barrier, thus preventing cellulose from degrading at low temperatures (Chimemi et al. 2016). The difference in cellulose degradation temperature in the case of CPHP (315 °C) relative to CPHN (317 °C) is then due to the reduction of the quantity of matrix of the fiber (as explained previously) allowed early exposure of the cellulose microfibrils contained in CPHP sorbent; hence, its degradation at a low temperature. This observation also confirms another mentioned earlier: the gliding arc plasma treatment allowed an increase in the quantity of active sites on the surface of fibers because this has succeeded in clearing the fibers of the matrix which prevent accessibility to the active sites.

For CPHP, the overall mass loss is 93.7% (50–700 °C) which is higher than that of CPHN (71%) and indicating that acidification leached majority of the inorganic from the material. Lastly, the residual mass observed at 700 °C (6.3%) could be linked to the residue of decomposed CPHP.

Scanning electron microscopy

The morphological examination of CPHN and CPHP particles by SEM gave the micrographs shown in Fig. 5.

Figure 5a, b shows that fibrous appearance of the cocoa shell does not disappear during plasma treatment. Images also show that the roughness and the granules of CPHP are higher than those of CPHN. This could be attributed to the acidic species generated by plasma leaving CPHP with more spherical granule appearance.

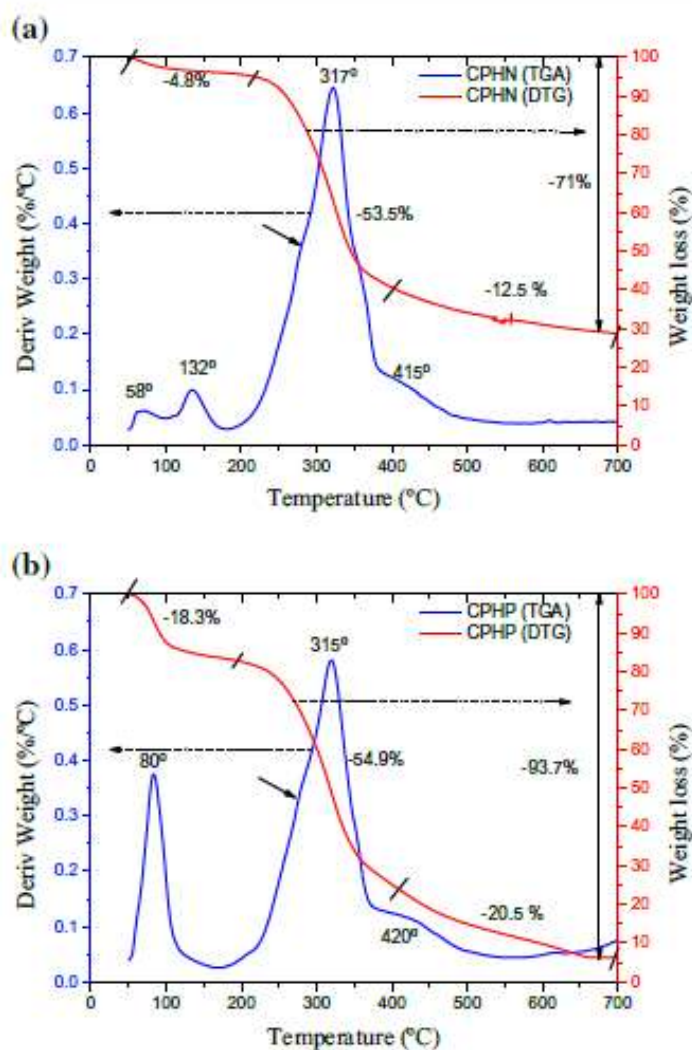
Batch biosorption studies

Effect of initial pH of dye solutions on biosorption

The uptake and percentage removal of dyes by biosorption from the aqueous solution are strongly affected by the pH of the adsorbed solution (Calvete et al. 2010; Saucier et al. 2017). The effect of initial pH on the removal of Azur II dye (15 mg L⁻¹) and RR-2 dye (50 mg L⁻¹) using the cold plasma treated cocoa pod husk (CPHP) and untreated cocoa pod husk (CPHN) was investigated in the pH range (2–10) and the adsorbent dose kept at 0.5 g/500 mL. The results are presented in Fig. 6 (a and b). It was observed that for CPHN sorbent, the percentage removal of Azur II increases from 67.7 to 97.1%, while it decreases from 19.6 to 2.1% for RR-2 upon increasing pH. For CPHP sorbent, the percentage removal also increases from 56.9 to 98.2% for Azur II and decreases from 35.8 to 6.9% for RR-2 when the pH increased from 2 to 10.

For cationic dye (Azur II), an increase in pH leads to an increase of dye removal amount due to the forces of attraction between the dye and the surface charge of sorbent in the slightly alkaline medium. Similar results were shown by Duraisamy et al. (2015) for the removal of Azur B dye with rice husk activated carbon, because the increasing number of OH⁻ ions in aqueous phase enhances the dye adsorption capacity. This was confirmed by the study of p*H*_{zpc} (Fig. 6c). The points of zero charge (p*H*_{zpc}) for CPHN and CPHP were 7.74 and 7.06, respectively. At pH < p*H*_{zpc}, the surface is positively charged while, at pH > p*H*_{zpc}, the surface is negatively charged. The dissolved Azur II dye is charged positively

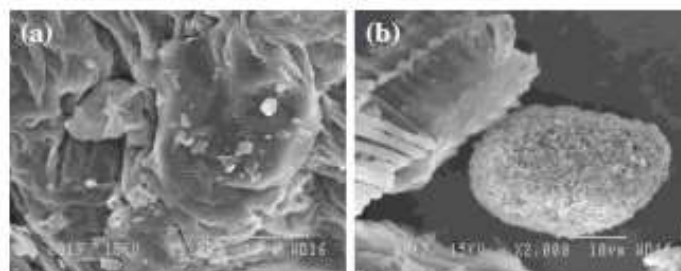
Fig. 4 TGA and DTG curves of (a) CPHN and (b) CPHP



in solutions. The adsorption of the dye takes place when the sorbent presents a negative surface charge. For CPHN, the

electrostatic interaction occurs for $\text{pH} > 7.74$, and for CPHP, this interaction occurs for $\text{pH} > 7.06$. This observation also

Fig. 5 SEM of (a) CPHN with magnification $\times 2000$ and (b) CPHP with magnification $\times 2000$; accelerating voltage 15 kV



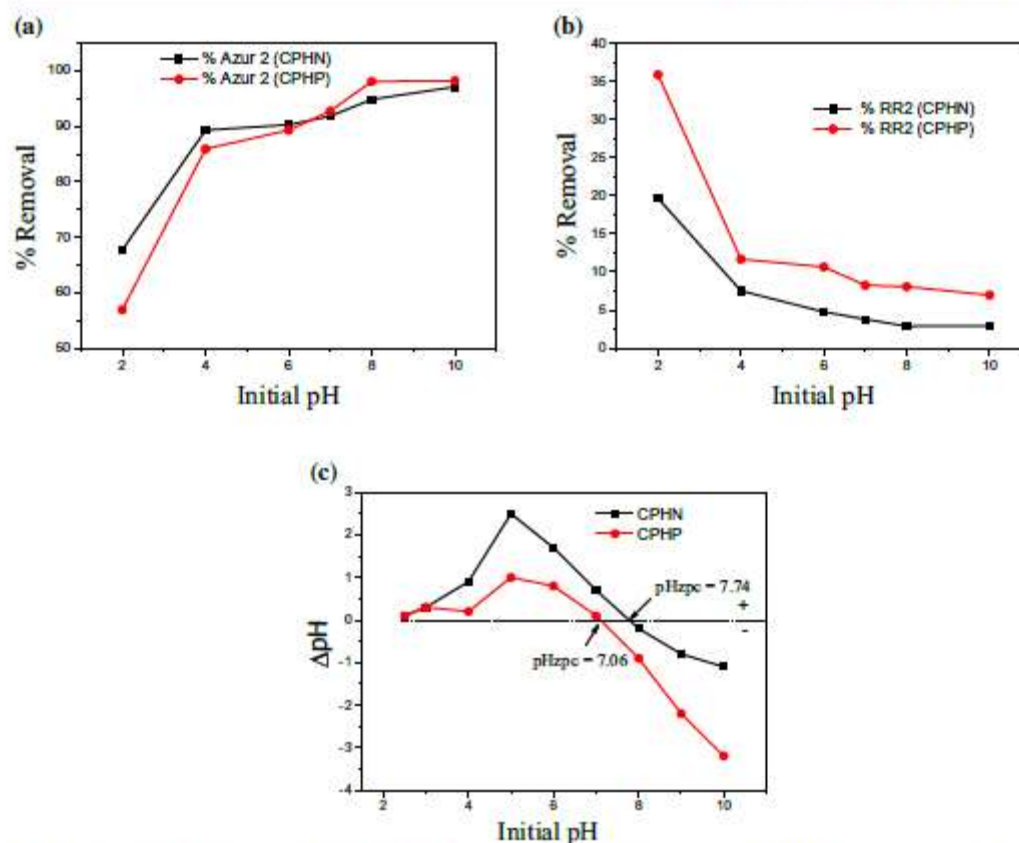


Fig. 6 Effect of pH on the biosorption of (a) Azur II dye; (b) RR-2 dye, using CPHN and CPHP biosorbents; and (c) pH_{zpc} of CPHN and CPHP. Conditions: temperature was fixed at 298 K; mass of biosorbents 0.5 g

500 mL; initial dye concentration at 15 and 50 mg L⁻¹ for Azur II and RR-2, respectively

confirms optimum dye adsorption at alkaline pH values (pH 10) (Meenakshi Sundaram and Sivakumar 2012).

For anionic dye (RR-2), the dissolved RR-2 dye is charged negatively, and then, sorption of this dye is favorable when the surface is positive. For CPHN, the electrostatic attraction occurs for $pH < 7.74$, and for CPHP, this attraction occurs for $pH < 7.06$. However, the lower the pH values from the pH_{zpc} , the more positive the surface of the sorbent (Calvete et al. 2009). This explains the high sorption capacity of CPHN and CPHP for RR-2 dye at $pH = 2$. A similar trend was previously reported by Prola et al. (2013) for the removal of Reactive Red 120 using *Jatropha curcas* shells and Thiyagarajan et al. (2013) for biosorption of Reactive Red 2 using positively charged *Metapenaeus monoceros* shells.

For the rest of our work, the initial pH was fixed at 10.0 for Azur II and at 2.0 for Reactive Red 2.

Effect of particle size on the biosorption

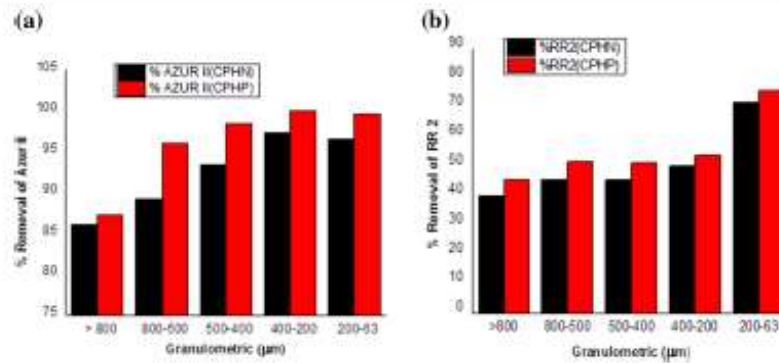
The study of particle size of CPHN and CPHP sorbents during the adsorption of 25.0 mg L⁻¹ of Azur II and 50.0 mg L⁻¹ of RR-2 dyes was done to see if the lower particle size induces higher surface area and consequently gives a higher capacity of adsorption (q) (Wang and Li 2007).

Figure 7 (a and b) shows that the decrease in particle size increases the percentage of dye removals, for both sorbents, and reaching a maximum removal for particle sizes ranging between 400 and 200 μm for Azur II and 200–63 μm for RR 2 dye.

Effect of contact time and kinetic studies

The effect of contact time on removal percentage of Azur II and RR-2 is shown in Fig. 8 (a and b,

Fig. 7 Effect of particle size on the biosorption of Azur II (a) and RR-2 (b) dyes using CPHN and CPHP biosorbents. Conditions: temperature was fixed at 298 K; for Azur II: $C_0 = 25.0 \text{ mg L}^{-1}$ of dye solution; biosorbent dosage = $1 \text{ g}/500 \text{ mL}$; for RR-2: $C_0 = 50.0 \text{ mg L}^{-1}$ of dye solution; biosorbent dosage = $1.5 \text{ g}/500 \text{ mL}$.



respectively). Adsorption capacity for Azur II (Fig. 8a) showed a rapid increase in adsorption amount during

the first 10 min with 72.17 and 83.04% for CPHN and CPHP, respectively; while for RR 2 dye, it is much

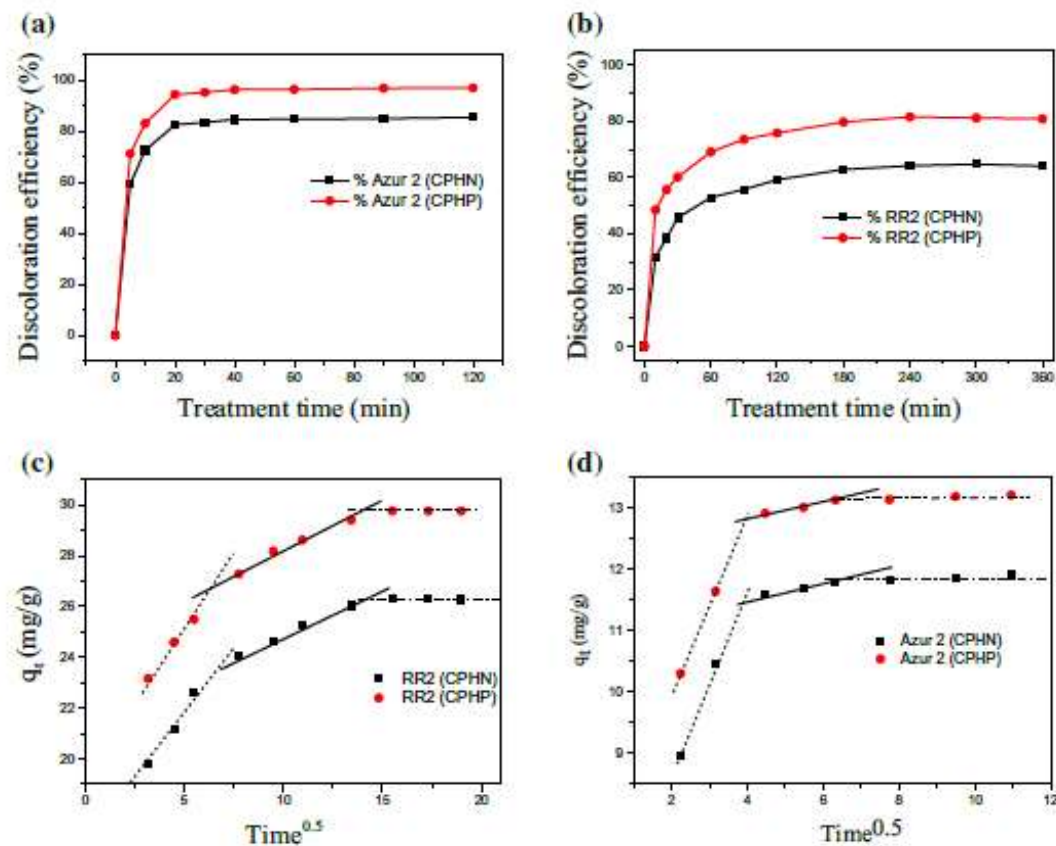


Fig. 8 Kinetic biosorption curves: effect of the treatment time on the percentage removal of Azur II (a) and RR-2 (b); intraparticle diffusion plot of RR-2 (c) and Azur II (d). Conditions: Azur II: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$,

pH 10, mass of biosorbents $1 \text{ g}/500 \text{ mL}$. RR-2: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2, mass of biosorbents $1.5 \text{ g}/500 \text{ mL}$. Temperature was fixed at 298 K for both dyes

slower with 45.71 and 60.15% for CPHN and CPHP, respectively, during 30 min. Equilibrium was reached after 40 min for cationic dye (Azur II) with a maximum adsorption capacity by 84.19 and 96.24% for CPHN and CPHP, respectively. For anionic dye (RR-2), equilibrium was reached after 240 min, with a maximum adsorption capacity by 64.17 and 81.55% for CPHN and CPHP, respectively.

Several kinetic models were introduced to explain and provide essential information on the use of these cocoa fibers as sorbents. We have adopted four kinetic models: linear models of pseudo-first order (Eq. (4); Lagergren 1898), pseudo-second order (Eqs. (5) and (6); Ho and McKay 1999), Elovich (Eq. (7); Lva et al. 2006), and intraparticle diffusion (Eq. (8); Weber and Morris 1963).

$$\ln(q_c - q_t) = \ln q_c - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_c^2} + \frac{t}{q_c} \quad (5)$$

$$h = k_2 q_c^2 \quad (6)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (7)$$

$$q_t = k_{ad} t^{1/2} + C \quad (8)$$

Where q_c is the amount adsorbed (mg g^{-1}) at equilibrium; q_t is the amount adsorbed (mg g^{-1}) at time t (min); k_1 is the pseudo-first-order rate constant (L min^{-1}); k_2 is the pseudo-second-order rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); h represents the initial adsorption rate (for pseudo-second-order model); α is regarded to as the initial adsorption rate ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) and β is related to the extent of surface coverage and activation energy for chemisorption (g mg^{-1}); k_{ad} is the intraparticle diffusion rate constant ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); and C is a constant relating to the thickness of the boundary layer (mg g^{-1}).

The parameters for each sorbent (CPHN and CPHP) are calculated and gathered for Azur II and RR-2 biosorption in Table 2. From the correlation coefficients (R^2), the biosorption onto the CPHN and CPHP is better explained by pseudo-second-order kinetics ($R^2 = 0.9999$) for both dyes. This suggests that the limiting step depends on the physicochemical affinity among the dye and the surface of sorbent (Antunes et al. 2012).

Considering the initial rate ($h = k_2 q_c^2$) for the biosorption taken up by CPHN and CPHP (Table 2), it was observed that this rate (h), on CPHP, was higher than those obtained using CPHN for both dyes. This can be explained by the fact that plasma treatment of cocoa shell increases the macropore on the biosorbent (Fig. 5) because of acidification of the medium (Cardoso et al. 2011a; Prola et al. 2013), leading to a better diffusion of the pollutants, and increasing the sorption

efficiency of CPHP. Indeed, the plasma when generated in aqueous solution induced a flux of reactive species like NO^\bullet radical which enters a series of reaction leading to nitrous and nitric acid via NO_2 and consequently subjected a progressive acidification (Moussa et al. 2005).

Weber and Morris intraparticle diffusion model

The intraparticle plots (Fig. 8c, d) show a multi-linearity pattern that can be subdivided into three stages in the biosorption process of the CPHN and CPHP sorbents. The values of k_{ad} and C are presented in Table 3. The first step (zone I) is due to surface interaction between the dyes and the sorbent. At this stage, the intraparticle diffusion constant (k_{ad}) for Azur II was higher than the k_{ad} for RR-2, indicating that cationic dye Azur II has a great affinity with CPHN and CPHP at the beginning of biosorption process than anionic dye RR-2. This could explain the discrepancy to attain the equilibrium for Azur II (40 min) compared to RR-2 (240 min). The second stage (zone II) represents the dyes move into the pores of the biosorbent (Suriyanon et al. 2013). The third stage is probably due to the diffusion through minor pores, which is followed by the establishment of equilibrium (Vagheti et al. 2009). On the other hand, it was observed (Table 3) that the boundary layer thickness (C) for RR-2 was higher than the C for Azur II at all stages and confirms a possible formation of dimers by RR-2 molecules (Antunes et al. 2012).

For all sorbents (CPHN and CPHP), the biosorption plots of Azur II or RR-2 did not pass through the origin, suggesting that the diffusion model was certainly not the only rate-limiting step (Suriyanon et al. 2013).

Equilibrium studies

Four isotherm models (Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich (D-R)) were attempted to fit the experimental data of the adsorption of Azur II and RR-2 onto the cocoa shell sorbents (CPHN and CPHP). The different modeling isotherm parameters calculated and the correlation coefficients (R^2) are given in Table 4.

From these modeling results, it is observed that none seems to stand out from the others as the best model, although the Langmuir isotherm model has slightly better correlation coefficients for both dyes. However, it has been shown that the Langmuir isotherm alone cannot describe the adsorption phenomenon (Liu et al. 2003; Saucier et al. 2015). The Langmuir isotherm model is based on the following principles: sample surfaces are homogeneous in terms of energy and show a chemical and monomolecular (Yu and Luo 2014) biosorption of dyes on sorbents; there is no interaction between the sorbate species. Liu et al. (2003) have demonstrated that adsorbent may present active sites preferred by the adsorbate molecules for the occupation which then suggested that the activate sites

Table 2 Kinetic parameters for Azur II and RR-2 removal using CPHN and CPHP as biosorbents

	Azur II		RR-2	
	CPHN	CPHP	CPHN	CPHP
$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	11.82	13.13	26.29	29.77
Pseudo-first order				
q_s (mg g ⁻¹)	4.80	4.98	7.28	7.27
k_1 (min ⁻¹)	0.1315	0.1324	0.0179	0.0166
R^2	0.9598	0.9521	0.9875	0.9947
Pseudo-second order				
q_s (mg g ⁻¹)	12.03	13.35	26.74	30.21
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0702	0.0715	0.0067	0.0063
h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	10.162	12.755	4.784	5.777
R^2	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
Elovich				
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	1.689×10^5	7.558×10^5	0.735×10^5	3.097×10^5
β (g mg ⁻¹)	1.185	1.169	0.531	0.512
R^2	0.7731	0.7796	0.9681	0.9764

Conditions: temperature was fixed at 298 K; pH and biosorbent dosage were fixed at 10.0; 1 g/500 mL and 2.0; 1.5 g/500 mL for Azur II and RR-2, respectively

of the sorbent will not have the same energy. In this study, the n_f values of Freundlich model are greater than one in all cases and show that biosorption is quite favorable (Dawood and Sen 2012). All these observations suggest that the experimental results can be probably better described by the combination of the Langmuir and the Freundlich isotherm models.

According to the Langmuir isotherm model, the maximum amounts of dyes adsorbed were 12.03 and 14.04 mg g⁻¹, respectively, for CPHN and CPHP in the case of Azur II and 32.78 and 40.32 mg g⁻¹, respectively, for CPHN and CPHP in the case of RR-2.

The magnitude of K_L quantifies the relative affinity between the sorbate and the sorbent surface. The higher value of K_L observed in the case of CPHP as compared to CPHN for Azur II demonstrates the higher ability of cold plasma treated cocoa shell to adsorb dye molecules and form stable complexes (Kaur and Datta 2014). The high value of K_L obtained

in the case of CPHP compared to CPHN indicates that CPHP has a strong affinity for the dyes. On the other hand, K_L and K_f values obtained in the case of Azur II, which are significantly

Table 4 Isotherm parameters for Azur II and RR-2 biosorption, using CPHN and CPHP as biosorbents

	Azur II		RR-2	
	CPHN	CPHP	CPHN	CPHP
Langmuir				
q_{max} (mg g ⁻¹)	12.03	14.04	32.78	40.32
K_L (L mg ⁻¹)	6.020	118.70	0.126	0.263
R_L	0.0066	0.0003	0.0735	0.0366
R^2	0.9985	0.9991	0.9835	0.9926
Freundlich				
n_f	4.008	2.960	1.946	1.733
K_f	9.599	33.630	5.222	8.685
R^2	0.9771	0.8914	0.9822	0.9524
Temkin				
K_T (L mg ⁻¹)	158.04	1382.60	1.3380	2.5260
B_T (J mol ⁻¹)	1.932	2.845	6.990	9.003
R^2	0.9982	0.9562	0.9804	0.9857
D-R				
q_{max} (mg g ⁻¹)	10.61	18.81	19.10	23.44
β (mol ⁻² J ⁻²)	0.20×10^{-7}	0.07×10^{-7}	8.00×10^{-7}	3.00×10^{-7}
E (J mol ⁻¹)	5000.0	8451.5	790.5	1290.9
R^2	0.9603	0.9452	0.8449	0.8932

Conditions: temperature was fixed at 298 K; contact time, pH, and biosorbent dosage were fixed at 40 min; 10.0; 1 g/500 mL and 240 min; 2.0; 1.5 g/500 mL for Azur II and RR-2, respectively

Table 3 Estimated parameter values of Weber and Morris kinetic models

		Azur II		RR-2	
		CPHN	CPHP	CPHN	CPHP
Zone I	$k_{d,1}$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	1.608	1.448	1.198	1.011
	C_1 (mg g ⁻¹)	5.35	7.05	15.96	20.00
	R^2	1.0000	1.0000	0.9916	0.9967
Zone II	$k_{d,2}$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0.122	0.116	0.357	0.367
	C_2 (mg g ⁻¹)	11.02	12.38	21.28	24.55
	R^2	0.9920	0.9858	0.9920	0.9831
Zone III	<i>Equilibrium stage</i>				

Table 5 Change in surface charge of cocoa shell as a function of pH

pH < 7.74 (CPHN) or pH < 7.06 (CPHP)	pH > 7.74 (CPHN) or pH > 7.06 (CPHP)
$R-COOH_{(s)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow R-COOH_2^+_{(s)} + H_2O_{(l)}$	$R-COOH_{(s)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow R-COO^-_{(s)} + H_2O_{(l)}$
$R-OH_{(s)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow R-OH_2^+_{(s)} + H_2O_{(l)}$	$R-OH_{(s)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow R-O^-_{(s)} + H_2O_{(l)}$
Biosorption of anionic dye (RR-2)	Biosorption of cationic dye (Azur II)

R carbon chain

higher than those of RR-2, confirm that CPHN and CPHP sorbents have more affinity with cationic dyes compared to anionic dyes.

Proposed mechanisms of biosorption

According to the obtained results of the characterization analysis (FTIR and pH_{zpc}), the main changes that could occur on the surface of cocoa shell as a function of pH/carboxyl ($pKa = 1.7-4.7$), and hydroxyl ($pKa = 9.5-13.0$), are shown in Table 5.

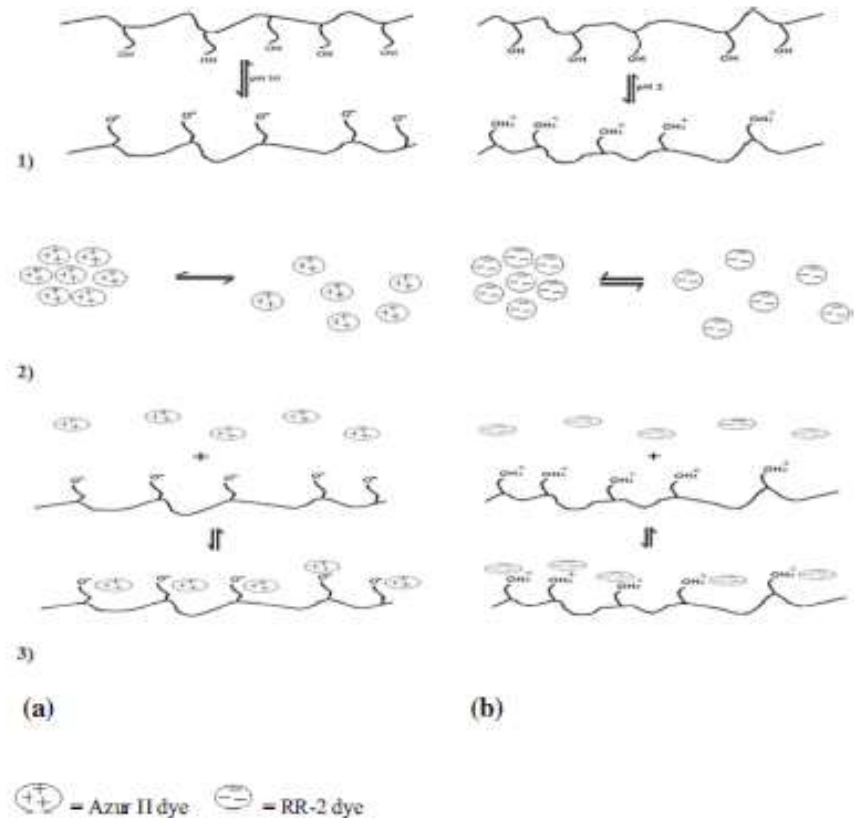
The proposed mechanism of biosorption for Azur II and RR-2 is depicted in Fig. 9 (a and b). At the beginning, the CPHN and CPHP are put in a solution with pH 2.0 (Fig. 9b) being the surface of the sorbents is positively charged and

pH 10.0 (Fig. 9) being the surface of the sorbents is negatively charged. Afterward, the agglomerate dyes are dispersed. This step is relatively fast for Azur II dye, but relatively slower for RR-2 and can explain the differences of the minimum contact time for both dyes to reach the equilibrium. The last stage is due to van der Waals forces between dye and sorbents (RR-2 at pH = 2 and Azur II at pH = 10).

Conclusion

The cocoa shells (*Theobroma cacao*) were chemically modified by gliding arc plasma. Cocoa shells in natural form (CPHN) and treated with non-thermal plasma (CPHP) are good alternative sorbents to remove Azur II and Reactive

Fig. 9 Mechanism of biosorption of Azur II (a) and RR-2 (b) dyes by the CPHN and CPHP biosorbents



Red 2 (RR-2) textile dyes in aqueous solutions. Biosorbents (CPHN and CPHP) were characterized by FTIR spectroscopy, SEM, and TGA/DTG analysis. The biosorption efficiency was strongly dependent on the pH and contact time. For this purpose, the minimum equilibration time for Azur II and RR-2 dye was obtained after 40 and 240 min. From the kinetic models used to explain the biosorption, the pseudo-second-order kinetic model provided the best fit. However, the intraparticle diffusion model gave multiple linear regions which suggested that the sorption could be followed by multiple adsorption rates. The equilibrium isotherm data was best described by a combination of the Langmuir and the Freundlich isotherm models. Modification of CPHN with plasma increased its biosorption capacity for Azur II and RR-2. Experimental results of the present study reveal that CPHN is an effective, low-cost sorbent for the removal of the textile dyes from aqueous solutions.

Acknowledgments The authors are grateful to D. Y. Chimeni, Department of Chemical Engineering and Cerma, University of Laval, Quebec City, Canada, for the SEM and TGA/DTG analysis. Special thanks are also addressed to Professor E. C. Lima, Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil, for some of the reagents used in this work.

References

- Abia D, Nzali S, Acayanka E, Kamgang GY, Laminsi S, Ghogoma PM (2015) Synergetic effect of gliding arc discharge treatment and biosorption for removal of nitrophenol and glycine from aqueous solution. *J Ind Eng Chem* 03:2–9
- Alencar WS, Acayanka E, Lima EC, Royer B, De Souza FE, Lameira J, Alves CN (2012a) Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victoria Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. *Chem Eng J* 209: 577–588
- Antunes M, Esteves VI, Guégan R, Crespo JS, Fernandes AN, Giovanola M (2012) Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chem Eng J* 192:114–121
- Baquero MC, Giraldo L, Moreno JC, Suarez-Garcia F, Martínez-Alonso A, Tascon JMD (2003) Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J Anal Appl Pyrolysis* 70: 779–784
- Bozdogan A, Goknil H (1987) The removal of the color of textile dyes in wastewater by the use of recycled coagulant, MU Fen. *Billimiri Degisi Sayi* 4:83
- Brian S (1999) Infrared spectral interpretation, a systematic approach. CRC press, Boca Raton
- Briset JL, Mousa D, Doubla A, Hnatšic E, Hnatšic B, Kamgang YG, Henry JM, Naitali M, Bellon-Fontaine MN (2008) Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding arc discharge treated solutions. *Ind Eng Chem Res* 47:5761–5781
- Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Dias SLP, Pavan FA (2009) Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—kinetic, equilibrium, and thermo-dynamic studies. *Chem Eng J* 155:627–636
- Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Vagheni JCP, Dias SLP, Pavan FA (2010) Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *J Environ Manag* 91:1695–1706
- Cardoso NF, Lima EC, Calvete T, Pinto IS, Amavieira CV, Fernandes THM, Pinto RB, Alencar WS (2011a) Application of acai stalks as biosorbents for the removal of the dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from aqueous solution. *J Chem Eng Data* 56: 1857–1868
- Cardoso NF, Lima EC, Pinto IS, Amavieira CV, Royer B, Pinto RB, Alencar WS, Pereira SFP (2011b) Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *J Environ Manag* 92:1237–1247
- Chimeni DY, Toupe JL, Dubois C, Rodrigue D (2016) Effect of hemp surface modification on the morphological and tensile properties of linear medium density polyethylene composites. *Compos Interfaces* 01:144–163
- Chinnaiyander T, Shanker M, Nageswaran S (2011) Adsorptive removal of crystal violet dye using agricultural waste cocco (*Theobroma cacao*) shell. *Res J Chem Sci* 1(7):38–45
- Chowdhury S, Saha P (2010a) Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem Eng J* 164: 168–177
- Chowdhury S, Mishra R, Saha P, Kashwaha P (2011a) Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination* 265:159–168
- Crimi G (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Biosour Technol* 97(9):10611085
- Czernichowski A (2001) GBA₂ assisted preparation of the synthesis gas from natural and waste hydrocarbons gases. *Oil Gas Sci Technol – Rev IFP* 56:181–198
- Czernichowski AA, Nassar H, Ranaivoarimanana A, Fridman A, Simek M, Musiol K, Pawelec E, Dittichova L (1996) Spectral and electrical diagnostics of the gliding arc. *Acta Phys Pol A* 89:595–603
- Dawood S, Sen TK (2012) Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res* 46:1933–1946
- De Sousa ML, De Moraes PB, Lopes PRM, Montagnoli RN, De Angelis DF, Bidoie ED (2012) Contamination by Remazol Red Brilliant dye and its impact in aquatic photosynthetic microbiota. *Environ Manag Sustain Dev* 1(2):129–138
- Desmet T, Morent R, De Geyter N, Leys C, Schacht E, Dubnuel P (2009) Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review. *Biomacromolecules* 10: 2351–2378
- Doubla A, Laminsi S, Nzali S, Njoyim E, Kamsu-Kom J, Briset JL (2007) Organic pollutant abatement and bio-decontamination of brewery effluents by non-thermal plasma at atmospheric pressure. *Chemosphere* 69:332–337
- Duraisamy R, Kiruthiga PM, Hiripayee BY, Berekute AK (2015) Adsorption of azure B dye on rice husk activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Int J Water Res* 5(2):18–28
- Forgacs E, Cserhati T, Oros G (2004) Removal of synthetic dyes from wastewater: a review. *Environ Int* 30(7):953–971
- Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34:451–465
- Jan S, Blackham RS, Thomas B, Jim T, Patrick W (2010) Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide. *Cellulose* 17:103–115

- Kangang-Youbi G, Henry JM, Bellon-Fontaine MN, Brisset JL, Doubla A, Naitali M (2007) Evidence of the temporal post-discharge decontamination of bacteria by gliding electric discharge: application to *Haftia alvei*. *Appl Environ Microbiol* 73:4791–4796
- Kaur M, Datta M (2014) Adsorption behaviour of reactive red 2 (RR2) textile dye onto clays: equilibrium and kinetic studies. *Eur Chem Bull* 3(8):838–849
- Lagergren S (1898) Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöstestoffe. *K Vet Akad Hand* 24:1–39
- Laminski S, Acayanka E, Nzali S, Nditon PT, Brisset JL (2012) Direct impact and delayed post-discharge chemical reactions of F(II) complexes induced by non-thermal plasma. *Desal Water Treat* 37:38–45
- Liu YH, Yang SF, Tay JH (2003) A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic gramules. *J Biotechnol* 102:233–239
- Lva L, Hen J, Wei M, Evans DG, Duana Y (2006) Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies. *Water Res* 40:735–743
- Mahmoodi NM, Arami M, Linaee NY, Tahiri NS (2005) Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO_2 as a photocatalyst. *Chem Eng J* 112:191–196
- Meenakshi Sundaram M, Sivakumar S (2012) Use of indian almond shell waste and groundnut shell waste for the removal of azure a dye from aqueous solution. *J Chem Pharm Res* 4(4):2047–2054
- Moussa D, Abdelmalek F, Benstaali B, Adkou A, Hnatiac E, Brisset JL (2005) Acidity control of the oxidation reactions induced by a non-thermal plasma treatment of aqueous effluents in pollutant abatement process. *Eur Phys J Appl Phys* 29:189–199
- Nithya E, Radhai R, Rajendran R, Shalini S, Rajendran V, Jayakumar S (2011) Synergistic effect of DC air plasma and cellulase enzyme treatment on the hydrophilicity of cotton fabric. *Carbohydr Polym* 83:1652–1658
- Odoemelam SA, Inoh CU, Igwe JC (2011) Copper(II), cadmium(II) and lead(II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified cocoa pod husk (*Theobroma cacao*) waste biomass. *Res J Appl Sci* 6:44–52
- Peace CL, Lloyd JR, Guthrie JT (2003) The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments* 58:179–196
- Prola LDT, Acayanka E, Lima EC, Umpierrez CS, Julio CP, Vaghetti, Wmekson OS, Laminski S, Djifon PT (2013) Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. *Ind Crop Prod* 46:328–340
- Ratna PS, Padhi PS (2012) Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. *Int J Environ Sci* 3(3):940–955
- Sanchez-Martín J, Beltran-Heredia J, Gragera-Carvajal J (2011) *Caesalpinia spinosa* and *Castanea sativa* tannins: a new source of biopolymers with adsorbent capacity. Preliminary assessment on cationic dye removal. *Ind Crop Prod* 34:1238–1240
- Saucier C, Adebayo MA, Lima EC, Cataluna R, Thue PS, Prola LDT, Pachana Rosero MJ, Machado FM, Pavan FA, Dotta GL (2015) Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *J Hazard Mater* 289:18–27
- Saucier C, Kathickeyan P, Ranjithkumar V et al (2017) Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environ Sci Pollut Res* 24:5918. doi:10.1007/s11356-016-8304-7
- Seilan D, Pagnoux C, Smith A, Chotard T (2007) Interaction fibre de chanvre/ciment: influence sur les propriétés mécaniques du composite. *Mater Tech* 5:133–142
- Shukla A, Zhang YH, Dubey P, Margrave JL, Shyam SS (2002) The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J Hazard Mater* 95(12):137–152
- Smith B (1999) Infrared spectral interpretation. A systematic approach. CRC Press, Boca Raton
- Suriyanon N, Punyapalukul P, Ngamcharussrivichai C (2013) Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chem Eng J* 214:208–218
- Thiyaganjan E, Saravanan P, Shiyamala Devi S, Saranya P, Gandhi NN, Ranganathan S (2013) Biosorption of reactive red 2 using positively charged *Metzgerosaurus monoceus* shells. *J Saudi Chem Soc*. doi:10.1016/j.jscs.2013.05.004
- Vaghetti JCP, Lima EC, Royer B, da Cunha BM, Cardoso NF, Brasil JL, Dias SLP (2009) Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 162:270–280
- Vaidiki K, Jayakumar S, Rajendran R (2009) Investigation on the enhancement of antimicrobial activity of neem leaf extract treated cotton fabric using air and oxygen DC plasma. *Plasma Chem Plasma Process* 29:515–534
- Veira AP, Santana SAA, Bezerra CWB, Silva HAS, Chaves JAP, de Melo JCP, da Silva-Filho EC, Airoldi C (2009) Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *J Hazard Mater* 166:1272–1278
- Vieira MGA, de Almeida Neto AF, Carlos da Silva MG, Nóbrega CC, Melo Filho AA (2012) Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. *Braz J Chem Eng* 29(03):619–633
- Wang S, Li H (2007) Kinetic modeling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes Pigments* 72:308–314
- Weber WJ, Morris J (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div* 89:31–60
- Wu J, Eiteman MA, Law SE (1998) Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater. *J Environ Eng* 124:272–277
- Yagmur E, Ozmak M, Aktas Z (2008) A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel* 87:3278–3285
- Yavuz Ö, Saka C (2013) Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue. *Appl Clay Sci* 85:96–102
- Yu L, Luo YM (2014) The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J Environ Chem Eng* 2:220–229
- Zhang Z, O'Hara IM, Kent GA, Dehery WOS (2013) Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind Crop Prod* 42:41–49