

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I

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

UNITE DE RECHERCHE ET
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATIONS



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

POST GRADUATE SCHOOL FOR
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE

RESEACH AND DOCTORAL
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND
APPLICATION

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE

DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE

LABORATORY OF APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Elaboration d'un composite poreux à base de la kaolinite et des coquilles d'œufs modifié par plasma d'air humide pour l'élimination des colorants en solution aqueuse.

Thèse rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT/PhD en
Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Physico-chimie de l'environnement et des matériaux

Par :

MBAFOU FONDJO Gaël Claude

Master en chimie

Matricule : 08Y145

Sous la direction de :

LAMINSI Samuel

Professeur



Année 2023

DEDICACE

A la mémoire de ma Feue grande mère MANIDJEU Marie Louise

REMERCIEMENTS

Ce travail est l'aboutissement d'un effort collectif. C'est la raison pour laquelle je souhaite remercier les personnes appartenant à l'équipe de Physicochimie de l'Environnement et des Matériaux du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée où ont été principalement réalisés les travaux de cette thèse et toute autre personne ayant contribué à sa réalisation.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur NDI Julius NSAMI, Chef de Département de Chimie Inorganique pour toutes les facilités qu'il nous a accordées dans la finalisation de ce travail.

Je saisis cette opportunité pour témoigner ma distincte gratitude à un homme qui a été plus qu'un directeur de thèse pour moi. Vivement merci au Professeur Samuel LAMINSI. Ses précieux conseils scientifiques et qualités humaines, sa constante disponibilité et ses encouragements permanents ont non seulement été d'une importance capitale pour les différents travaux effectués dans le cadre de cette thèse, mais m'ont également permis de me forger dans les autres domaines de la vie.

Je voudrais également exprimer du fond de mon cœur toute ma gratitude au Professeur Elie ACAYANKA, pour toutes les révisions et critiques scientifiques apportées dans l'accomplissement de ce travail. Ses soutiens dans les moments difficiles et sa confiance témoignent l'intérêt qu'il a eu pour mon travail durant ces années de thèse.

Je remercie également tous les Enseignants des Départements de Chimie Inorganique et Organique de l'Université de Yaoundé I pour leur contribution à ma formation académique et spécialement les Professeurs TCHAKOUTE KOUAMO Hervé et NANSEU NJIKI Charles Péguy et NENWA Justin.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury pour avoir examiné mon manuscrit en l'occurrence, le Président de Jury le Professeur KETCHA MBADCAM Joseph et les Professeurs KAMGANG YOUBI Georges, KEMMEGNE MBOUGUEM Justin Claude et MOUNTAPMBEME KOUOTOU Patrick.

J'exprime tous mes remerciements au Professeur Éric GAIGNEAUX qui, à travers le Dr BOYOM, m'a aidé à réaliser les caractérisations.

Je remercie les Docteurs TARKWA Jean-Baptiste, TAKAM Brice, SOP TAMO B., MBOUOPDA POUPI Albert pour toute leur disponibilité, leurs encouragements et précieux conseils tout au long de l'élaboration de cette thèse.

Remerciements

Je remercie mes cadets du laboratoire : SEUTCHA Romaric, VOUFUO YEFOUE Anne Suzie, POUYEWU Ariane, MILOH Néhémie, BELIBI Jean, TSAPI Audrey, LEUNDJEU Line, MINKOULOU Bernard et DIONMBETE Germain leur sympathie, leur dévouement, leurs franches collaborations, l'esprit d'équipe et les discussions scientifiques partagées avec eux dans le cadre de ce travail.

Je remercie mon épouse TOMFEUN NGANOU Sandrine Carole et mes enfants : EFOUBA MBAFOU Erwin Nicolas et NGASSAM MANIDJEU Maria Blessing pour leur soutien constant et encouragements.

Un spécial remerciement à mes ami(e)s et bien d'autres pour leurs conseils et soutiens au quotidien.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier tous mes frères et sœurs, mes neveux et nièces, mes oncles et tantes, parents et tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à l'accomplissement de ce travail.

Soyez-en remerciés

SOMMAIRE

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iv
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES.....	xi
RESUME.....	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	4
I.1- Généralités sur la pollution des eaux et les colorants	4
I.1.1- Généralités sur la pollution des eaux.....	4
I.1.2- Généralités sur les colorants.....	4
I.2- Généralités sur l'adsorption.....	12
I.2.1- Définition	13
I.2.2- Types d'adsorption.....	13
I.2.3- Mécanismes d'adsorption	14
I.2.4- Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	15
I.2.5- Isothermes d'équilibres d'adsorption	17
I.2.6- Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption.....	20
I.2.7- Modélisation de la cinétique d'adsorption	23
I.2.8- Thermodynamique d'adsorption	25
I.3- Généralité sur le kaolin.....	26
I.3.1- Propriétés des kaolins.....	27

I.3.2- Traitement de la surface de la kaolinite	28
I.3.3- Applications du kaolin	29
I.4- Généralités sur la métakaolinite	31
1.4.1- Présentation et obtention de la métakaolinite	31
1.4.2- Stabilité thermique de la phase métakaolinite	32
1.4.3- Caractéristiques de la métakaolinite.....	32
I.5- Généralités sur les Coquilles d’œuf.....	33
I.5.1- Production des œufs	33
I.5.2- Risques des coquilles d’œufs sur l’environnement	34
1.5.3- Propriétés physiques et chimiques de la coquille d’œuf.....	34
I.5.3- Valorisation pour la coquille d’œuf	34
I.6- Généralités sur le plasma.....	39
I.6.1- Définition et obtention de plasma	39
I.6.2- Types des plasmas.....	40
I.6.4- Plasma à décharge électrique glissante ou Glidarc	43
I.6.5- Les domaines d’application du plasma non thermique	45
CHAP II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES	49
II.1- Matériel	49
II.1.1- Choix des colorants cibles et leurs propriétés physico-chimiques.....	49
II.1.2- Autres réactifs utilisés.....	51
II.1.3- Réacteur glidarc	51
II.1.4- Choix et échantillonnage des matériaux	52
II.1.4.1- Préparation	52
II.2- METHODES EXPERIMENTALES	54
II.2.1- Méthodes d’analyses	54
II.2.2- Préparations des solutions d’effluents synthétiques	59

II.2.3- Protocole expérimental d'adsorption	59
II.2.4- Préparation des adsorbants	59
II.2.5- Modélisation des isothermes d'adsorption.....	60
II.2.6- Les différentes formes d'erreurs	60
CHAP III : RESULTATS ET DISCUSSION	62
III.1- Préparation des échantillons	62
III.1.1- Influence de l'ajout des coquilles d'œufs sur les propriétés adsorbantes de la kaolinite.....	62
III.1.2- Influence de la température de calcination sur les propriétés adsorbantes du matériau.....	63
III.2- Caractérisation des adsorbants	64
III.2.1- Spectres Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)	64
III.2.2. Diffraction des rayons X.....	66
III.2.3- Analyse de physisorption d'azote	67
III.2.4- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/TG)	69
III.2.5- Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX	71
III.2.6- pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) des matériaux.....	75
III.3- Adsorption du Fast green (FG) et de l'Orange G (OG) sur ESC, ESC-800 et ESC- 800/PL.....	76
III.3.1- Effet du pH initial	76
III.3.2- Effet de la masse d'adsorbant	78
III.3.3- Influence du temps de contact	79
III.4- Modélisation de la cinétique d'adsorption sur le matériau ESC-800/PL.....	80
III.4.1- Modèles pseudo-premier ordre, Pseudo-second ordre et Elovich	80
III.4.2- Diffusion intraparticulaire	82
III.5- Effet de la température et isothermes d'adsorption	84
III.5.1- Effet de la température	84

III.5.2- Isothermes d'adsorption	85
III.6- Étude thermodynamique	89
III.7- Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood	91
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	96
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	98
ANNEXES	127
Annexe I : Publication issue de la thèse.	127
Annexe II : Isothermes d'adsorption à différentes températures	128
Annexe III : Cinétiques d'adsorption	130
Annexe IV : Principaux appareils de mesures utilisés	132
PUBLICATION	133

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure moléculaire des colorants selon la classification chimique	6
Figure 2: Structure moléculaire des colorants selon la classification tinctoriale	9
Figure 3: Représentation particulière de l'adsorption.....	13
Figure 4: Schéma de l'adsorption physique	14
Figure 5: Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant	15
Figure 6: Classification de formes d'isothermes.....	17
Figure 7: Classification des isothermes.....	19
Figure 8: modèle d'une monocouche	21
Figure 9: Structure de kaolinite	27
Figure 10: ATD de la kaolinite	31
Figure 11: Exemple diffractogramme de RX d'un métakaolin.....	33
Figure 12: Illustration de la photocatalyse à la surface des coquilles d'œufs	37
Figure 13: Les quatre états de la matière.....	39
Figure 14: Dispositif expérimental de production de plasma	40
Figure 15: Température des électrons T_e et des espèces lourdes T_g dans un plasma.....	41
Figure 16: Structure de l'orange G.....	49
Figure 17: Structure du fast green.	50
Figure 18: schéma du réacteur de première génération, $d_{dp} = 10$ kV, $I=160$ mA distance inter- électrode $d = 2,1$ cm.	52
Figure 19: Diffractogramme de rayons X du matériau argileux brut.....	53
Figure 20 : Principe du spectrophotomètre UV-visible	59
Figure 21 : Dispositif expérimental du traitement plasma glidarc	60
Figure 22: Effet du ratio des composants sur la performance d'élimination	62

Figure 23: Effet de la température sur le matériau contenant 75% kaolinite/ 25% coquilles d'œufs.....	63
Figure 24: Spectre infrarouge (a) ESC, (b) ESC-800 et ESC-800/PL	64
Figure 25: Diffractogrammes des rayons X (a) ESC, (b) ESC-800 et ESC-800/PL.....	66
Figure 26: (a) Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote de ESC, ESC-800 et ESC-800/PL ; (b) Courbe de distribution des pores de chaque matériau.	67
Figure 27: Thermogrammes d'ATD et d'ATG de ESC	69
Figure 28: Thermogrammes d'ATD et d'ATG de ESC-800.....	70
Figure 29: Thermogrammes d'ATD et d'ATG de ESC-800/PL.....	71
Figure 30: Micrographes de la MEB et EDX du matériau ESC	72
Figure 31: Micrographes de la MEB et EDX du matériau ESC-800.....	73
Figure 32: Micrographes de la MEB et EDX du matériau ESC-800/PL	74
Figure 33: pH au point de charge nulle (pHPCN) de ESC, ESC-800 et ESC-800/PL.....	75
Figure 34: Influence du pH sur l'adsorption de FG (a) ; OG (b) sur les adsorbants ESC, ESC-800 et ESC-800/PL.....	77
Figure 35: Influence de la masse sur l'adsorption de FG (a) ; OG (b) sur les adsorbants ESC, ESC-800 et ESC-800/PL.....	78
Figure 36: Influence du temps de contact sur l'adsorption de FG (a) ; OG (b) sur les adsorbants ESC, ESC-800 et ESC-800/PL.	79
Figure 37: Modélisation de la cinétique d'adsorption de OG et FG sur ESC-800/PL.....	80
Figure 38: Courbe de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de OG et FG sur ESC-800/PL	83
Figure 39: Influence du temps de contact sur l'adsorption de FG et OG sur ESC-800/PL	85
Figure 40: Isotherme d'adsorption de FG et OG sur ESC-800/PL à 298 K.....	86
Figure 41: Courbe $\ln K=f(1/T)$ de l'adsorption de FG(a) et OG (b).....	90
Figure 42: Représentation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps.	92
Figure 43: Evolution de $1/K_{app}$ en fonction C_0	93

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I :Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	5
Tableau II: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	14
Tableau III: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés	50
Tableau IV: Récapitulatif des réactifs utilisés.....	51
Tableau V: Composition chimique du matériau argileux brut.....	53
Tableau VI: Composition chimique des coquilles bruts	54
Tableau VII: Surface BET, diamètre et volume des pores de ESC, ESC-800 et ESC-800/PL	68
Tableau VIII: Composition élémentaire de ESC, ESC-800 et ESC-800/P déterminée par EDX.	75
Tableau IX: Paramètres cinétiques d'élimination de l'OG et FG par ESC-800/PL.....	81
Tableau X: Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire	83
Tableau XI: : Paramètres des isothermes de l'adsorption de OG et FG sur ESC-800/PL.....	87
Tableau XII : Comparaison des capacités maximales d'adsorption du matériau synthétisé avec celles des travaux antérieurs ayant utilisés les colorants OG et FG	88
Tableau XIII: Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption de OG et FG sur ESC-800/PL	90
Tableau XIV : Paramètres de la modélisation de la cinétique d'élimination de FG et OG sur ESC-800/PL	92
Tableau XV: Paramètres cinétiques selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood.....	93

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

POA : Procédés d'Oxydation Avancées

Te : Température électronique

Tg : Température macroscopique

ddp : Différence de potentiel

Glidarc : Arc électrique glissant

I.U.P.A.C: International Union of Pure and Applied Chemistry

pH_{PCN} : pH du point de charge nulle.

DBO : Demande biologique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

MES : Matières en suspension.

STD : Solides totaux dissous.

ETL : Equilibre thermodynamique local

BET : Brunauer - Emmett – Teller

MEB : Microscope électronique à balayage

SEM : Scanning electron microscopy

IRTF : Spectroscopie infrarouge transformé de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DTG : Dérivée thermogravimétrique.

ESH : Electrode standard à hydrogène

RESUME

Cette étude porte sur l'élaboration d'un composite à partir de la kaolinite et des coquilles d'œufs par traitement thermique et par traitement au plasma « glidarc » en vue de l'élimination des colorants en solution aqueuse. Le principal intérêt de l'utilisation de la kaolinite et des coquilles d'œufs dans ce travail est le développement de nouveaux adsorbants efficaces, écologiques et économiques. Dans ce contexte, des adsorbants ont été préparés en mélangeant la kaolinite et les coquilles d'œufs puis calcinés et modifiés par plasma glidarc. Dans ces conditions, nous avons obtenu le matériau ESC (rapport de masse est (3:1) et ESC-800 (calciné à 800 °C). Ce dernier a été traité par le procédé plasma d'arc glissant pour obtenir ESC-800/PL. Les propriétés de surface et structurales des matériaux après traitement 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'analyse BET par adsorption d'azote N_2 , la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse par énergie dispersive de rayons X (EDX). La principale modification a induit la formation des agglomérats de plaquettes poreuses résultant des transformations de la kaolinite en métakaolinite et du CaCO_3 en CaO , favorisant une réorganisation structurale. Il s'agit des transformations physico-chimiques qui entraînent à la fois une modification des différentes phases de la structure cristalline, et de la microstructure et texture du produit résultant par la modification ou la création des pores. Par exemple, la surface spécifique et le volume total des pores ont augmenté de $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à $89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $0,049 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ à $0,061 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivement. Simultanément, nous avons enregistré une augmentation significative de l'efficacité d'élimination de 40 % à 88 et 45% à 88 % respectivement pour les polluants Fast Green (FG) et Orange G (OG). Les essais d'adsorption des colorants OG et FG ont permis d'établir des temps d'équilibre de 45 et 30 minutes respectivement. Au bout de chaque temps d'équilibre, les capacités d'adsorption de OG de 31, 22 et 16 mg.g^{-1} et de FG de 22, 12 et 7 mg.g^{-1} ont été obtenues avec les matériaux ESC-800-PL, ESC-800 et ESC respectivement. La cinétique d'adsorption et les données isothermes obtenues ont été mieux décrites par un modèle cinétique de pseudo-premier ordre et par l'isotherme de Liu. Ces travaux ont montré que le matériau ESC-800-PL présente le meilleur pouvoir adsorbant vis-à-vis de ces deux colorants étudiés

Mots clés : Kaolinite, coquilles d'œufs, réactions pouzzolaniques, Plasma « glidarc », adsorption, colorants

ABSTRACT

This study focuses on the synthesis of a composite from kaolinite and eggshells by heat treatment and plasma treatment « glidarc » for the removal of dyes in aqueous solution. The main interest of using kaolinite and eggshells in this work is the development of new effective, ecological and economical adsorbents. In this context, adsorbents were prepared by mixing kaolinite and eggshells and the process was optimized based on the evaluation of the removal rate relative to the mass ratio of the constituents and the calcination temperature. Under these conditions, we obtained the material ESC (mass ratio is 3:1) and ESC-800 (calcined at 800 °C). The latter was processed by the sliding arc plasma process to obtain ESC-800/PL. The surface and structural properties of the materials after treatment were characterized by zero charge point measurement (pHPCN), Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (TFIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (ATG/DTG), N₂ nitrogen adsorption BET analysis and scanning electron microscopy (SEM) combined with X-ray dispersive energy (EDX) microanalysis. The main modification induced the formation of porous platelet agglomerates resulting from the transformations of kaolinite into metakaolinite and CaCO₃ into CaO, favoring a structural reorganization accompanied by a more or less pronounced densification. These are physico-chemical transformations that lead to both a modification of the different phases of the crystalline structure (dehydroxylation, amorphization, decarbonation, oxidation, etc.), and the microstructure and texture of the product resulting from the modification or creation of pores. For example, the specific surface area and total pore volume increased from 14 m².g⁻¹ to 89 m².g⁻¹ and 0.049 cm³.g⁻¹ to 0.061 cm³.g⁻¹ respectively. At the same time, we recorded a significant increase in removal efficiency from 40 % and 45 % to 80 % and 88 % respectively for the pollutants Fast Green and Orange G. Adsorption tests of OG and FG dyes established equilibrium times of 45 and 30 minutes respectively. At the end of each equilibrium time, the adsorption capacities of OG of 31, 22 and 16 mg.g⁻¹ and FG of 22, 12 and 7 mg.g⁻¹ were obtained with ESC-800-PL, ESC-800 and ESC materials respectively. The adsorption kinetics and isothermal data obtained were better described by a pseudo-first-order kinetic model and Liu's isotherm. This work showed that the ESC-800-PL material has the best adsorbent power vis-à-vis these two dyes studied

Keywords: Kaolinite, eggshells, pozzolanic reactions, glidarc plasma, adsorption, dyes



INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

La contamination des eaux souterraines et des eaux de surface par des polluants organiques provenant des rejets industriels, de l'activité agricole ou des eaux de rejet domestique pose d'importants problèmes environnementaux. Ces polluants sont généralement des composés aromatiques, peu ou pas biodégradables, tels que les pesticides, les produits pharmaceutiques et les colorants. Lorsqu'ils sont rejetés sans traitement adéquat, ils créent le déséquilibre de l'écosystème et constituent un danger pour la santé de l'Homme en causant par exemple des mutations génétiques ou des dérèglements du système endocrinien (Gleick, 2000 ; Moore et *al.*, 2004). Face à cette menace, plusieurs techniques de dépollution des eaux usées ont été développées, non seulement pour préserver l'environnement mais aussi pour produire une eau de bonne qualité pour une réutilisation future (Boutin, 2009). Le défi majeur consiste à mettre en place une technique efficace, moins coûteuse et écologique capable de réduire le degré de pollution au moins au seuil recommandé par la législation avant tout rejet dans l'environnement (Rabadán et Sáez-Martínez, 2017). Parmi ces techniques, on trouve la coagulation et la floculation (Parson et *al.*, 2006 ; Brown et *al.*, 1987), l'ozonation (Shu et *al.*, 1994 ; Shu et *al.*, 1995), la filtration membranaire (Gürses et *al.*, 2006), la filtration chimique (Allègre et *al.*, 2006), et la technique d'adsorption (Alencar et *al.*, 2012a ; Zhang et *al.*, 2013 ; Sanchez-Martin et *al.*, 2011 ; Prola et *al.*, 2013 ; Baquero et *al.*, 2003 ; Thiyagarajan et *al.*, 2013).

L'utilisation de l'adsorption pour l'élimination des colorants demeure une technique de plus répandue en raison de son efficacité et des considérations économiques (Robinson et *al.*, 2001). Le principe de l'adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif en raison de sa grande capacité d'adsorption des matières organiques et inorganiques (Gupta et *al.*, 2002 ; Diana Ramos et *al.*, 2019). Cependant, son utilisation présente quelques inconvénients tels que le coût élevé de production dû aux difficultés liées à leur régénération. D'un point de vue économique et pour des applications à grande échelle, de nombreux efforts de recherche ont été réalisés dans le développement d'adsorbants alternatifs naturels et peu coûteux tels que les pelures orange et de banane, les coquilles d'œufs, les sous-produits agricoles et les argiles. (Corbin et *al.*, 2021 ; Otunola et *al.*, 2020 ; Alshameri et *al.*, 2019 ; Gueu et *al.*, 2019, Gu et *al.*, 2019).

L'intérêt croissant pour les argiles en l'occurrence le kaolin est dû à leur abondance, leur faible coût (Zhu et *al.*, 2016 ; Tiya et *al.*, 2013 ; Alkan et *al.*, 2007 ; Ozcan et *al.*, 2004 ; Ozcan et *al.*, 2005) ainsi que de la possibilité de leur modification et/ou leur

fonctionnalisation (Schütz *et al.*, 2016 ; Kumararaja *et al.*, 2018 ; Benhouria *et al.*, 2015 ; Fu *et al.*, 2017 ; Lasheen *et al.*, 2016 ; Zhang *et al.*, 2021 ; Shabanzade *et al.*, 2019 ; Tian *et al.*, 2016).

La modification des minéraux argileux par des substances chimiques organiques (synthèse des argiles organiquement modifiées) présente des inconvénients notables. En effet, cette technique est susceptible d'induire une nouvelle forme de pollution (pollution organique) au cours du processus de synthèse. D'autre part, l'attaque acide des argiles présente l'inconvénient d'être onéreuse car elle nécessite des milieux fortement concentrés en acide et des temps de traitement très longs (Tiya, 2014). Des études récentes ont montré une nouvelle méthode de modification des propriétés superficielles des minéraux argileux basée sur l'utilisation du plasma de type « arc rampant » dont l'efficacité réside dans sa capacité à produire des espèces chimiques très réactives à partir des molécules neutres de gaz. Ce procédé simple d'utilisation, efficace et très peu onéreux a été utilisé pour la modification « verte » et rapide du kaolin. En effet, Fouodjouo *et al.*, (2017) et Sop-Tamo *et al.*, (2018) ont utilisé le plasma de type « arc rampant » pour modifier la kaolinite en vue de l'application à l'adsorption des ions Cu^{2+} et du colorant Reactive Red 2 respectivement. Ces auteurs ont observé que la surface spécifique et le volume des pores des matériaux diminuaient après exposition au réacteur plasma. Dans cette même lancée, le présent travail vise à augmenter la porosité d'un composite à base d'argile et de coquilles d'œufs étant donné les résultats de ces derniers

L'objectif de cette thèse est la valorisation des matériaux locaux (kaolinite) et les déchets alimentaires (coquilles d'œufs) pour la synthèse des matériaux adsorbants au moyen d'un plasma non-thermique de type « glidarc » en vue de l'élimination des colorants en milieu aqueux.

De façon spécifique, il s'agit premièrement de synthétiser un matériau composite CaO-Métakaolin via des réactions pouzzolaniques à partir de la kaolinite et des coquilles d'œufs et de modifier les propriétés du composite obtenu par plasma « glidarc ».

Deuxièmement, il sera question d'évaluer les performances d'adsorption des matériaux synthétisés dans l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse.

Cette thèse s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature et aborde de façon succincte quelques généralités sur les colorants, différents procédés utilisés dans le traitement des eaux usées en mettant l'accent sur l'adsorption. Ainsi que les propriétés des principaux

constituants du composite et les réactions possibles entre eux lors du traitement thermique seront également décrites. Cette partie s'achève par un tour d'horizon sur le plasma

- Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel et des techniques expérimentales de caractérisation employées pour la réalisation de cette étude.

- Le troisième chapitre consacré à aux résultats et discussions est divisée en trois parties :

- La première présente la préparation des adsorbants à partir des précurseurs. Il est question d'optimiser le pourcentage d'ajout des coquilles d'œufs sur la kaolinite d'une part et d'autre part d'optimiser la température à laquelle le matériau possèdera le degré de pouzzolanité le plus élevé.
- La deuxième partie présente la caractérisation des matériaux adsorbants issus du composite non traité, calcinés et traités par plasma « glidarc ». Ainsi que l'étude de l'adsorption des colorants avec ces matériaux.
- La troisième partie présente la préparation des adsorbants, la modélisation de l'étude cinétique, la modélisation de l'adsorption et l'étude thermodynamique de l'élimination des colorants sur le matériau obtenu après les différents traitements.

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus lors de cette étude et les perspectives envisagés.



CHAPITRE I :
REVUE DE LA LITTÉRATURE

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

I.1- Généralités sur la pollution des eaux et les colorants

I.1.1- Généralités sur la pollution des eaux

La pollution d'une eau est la dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de la qualité de l'eau, causée par l'introduction directe ou indirecte des déchets ou des sous-produits à l'état solide, liquide ou gazeux. Lorsque la source de pollution est connue et maîtrisée, on parle de pollution « localisée ». Dans le cas où elle est difficile à localiser, on parlera de pollution diffuse ou de pollution non localisée. De manière générale, elle peut se définir comme toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les populations, la faune et la flore (Harrlekas, 2008). Dans la plupart des cas, la pollution de l'eau est causée par les activités industrielles développées par l'homme. Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, la cosmétique (McMullan et *al.*, 2001 ; Lee et *al.*, 2006). Le déversement des effluents contenant les colorants dans l'environnement constitue un énorme problème. En effet, la présence des colorants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine (Vimonses et *al.*, 2009 ; Royer et *al.*, 2010)

I.1.2- Généralités sur les colorants

I.1.2.1- Définitions

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. En générale, ils consistent en un assemblage de groupes chromophores (qui leurs confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques (Mansour et *al.*, 2011).

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées (Reguardati et Barthe, 2012).

L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur un support (Reguardati et Barthe, 2012).

I.1.2.2-Caractéristiques des colorants

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). Dans l'ultraviolet, on observe une absorption associée à la présence de groupes chromophores non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électron dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison des liaisons multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption (Mansour et *al.*, 2011). Le Tableau I suivant donne les groupements chromophores et auxochromes.

Tableau I :Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Mansour et *al.*, 2011)

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-CH=CH ₂)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkooxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

I.1.2.3- Classification des colorants

Il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...) (Guivarch, 2004)

I.1.2.3.1- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore comme le montre la figure 1 suivante :

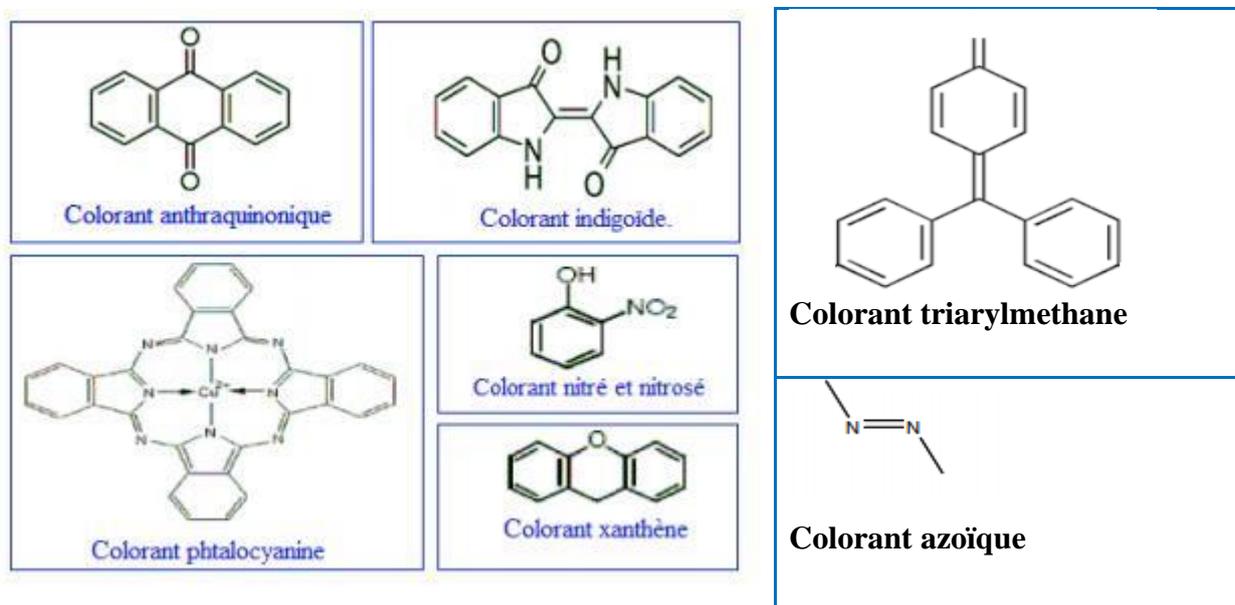


Figure 1: Structures des colorants selon la classification chimique (Bentahar, 2009)

- Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène (Mansour et *al.*, 2011). La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un danger sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation (Pagga et *al.*, 1986).

- Les colorants Anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale est dérivée de l'anthracène et leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose (Nekaa, 2006)

- Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo entraînent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, en

confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux (Amalric et *al.*, 1996 ; Chen et Wang, 2004).

- **Les colorants Nitrés et Nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel (Nekaa, 2006).

- **Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression (Nestmann et *al.*, 1979)

- **Les colorants phtalocyanines**

Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Ils sont employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles (Nekaa, 2006)

- **Les colorants triphénylméthanes**

Les colorants triphénylméthanes 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 dérivés possèdent une valeur commerciale importante car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile. On les retrouve aussi dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille (Barka, 2008)

I.1.2.3.2- Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles. Les différents colorants classés par leurs teintures et définis par leurs groupements auxochromes sont :

- **Les colorants acides ou anioniques**

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) (Marzougui, 2016).

- **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres et possèdent une faible résistance à la lumière (Marzougui, 2016).

- **Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradations. Ils sont surtout employés pour la teinture des fibres cellulosiques ainsi que pour celles des polyamides (Zazouli et *al.*, 2016).

- **Les colorants directs**

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. Ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides (Marzougui, 2016).

- **Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester (Marzougui, 2016).

- **Les colorants réactifs**

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau (Mansour, 2011).

- Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. Ils jouent le rôle d'agent intermédiaire, à établir une liaison entre la fibre textile et le colorant (Bentahar, 2016).

La figure 2 suivante présente le récapitulatif de la classification tinctoriale des colorants :

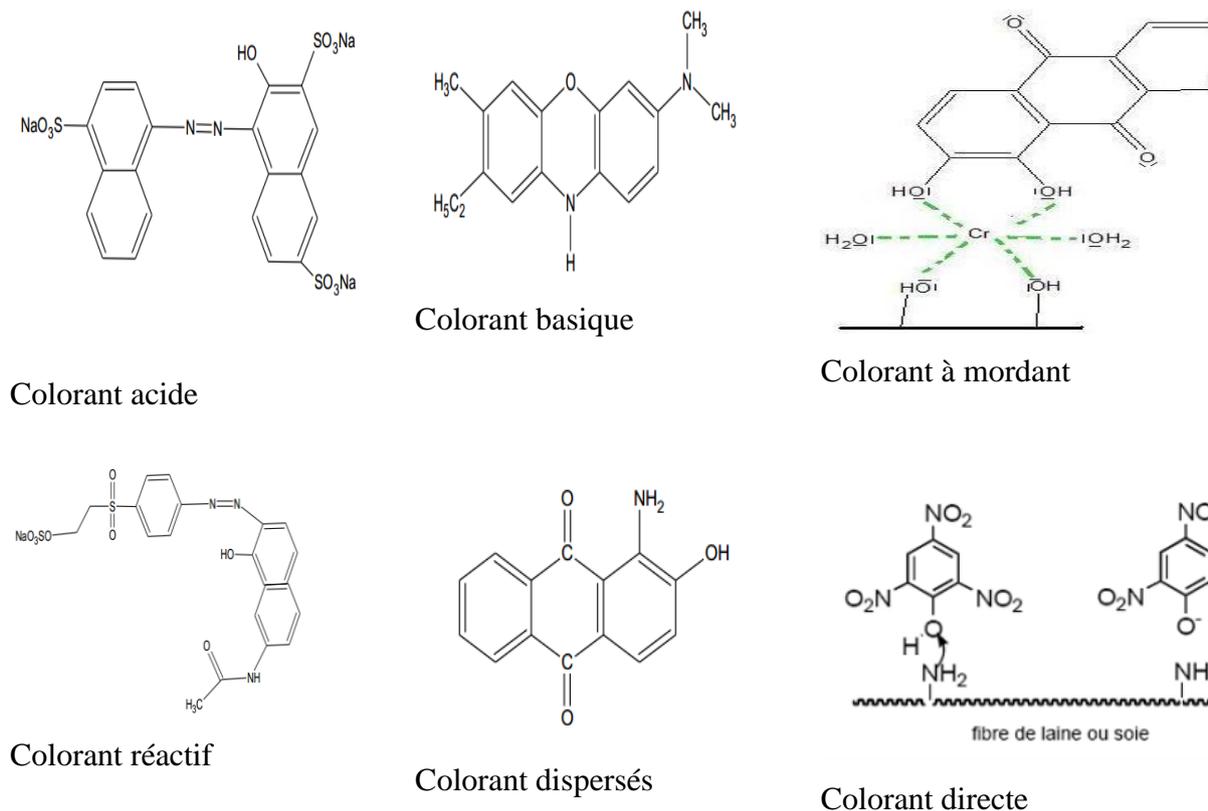


Figure 2: Structures des colorants selon la classification tinctoriale (Bentahar, 2016)

I.1.2.4- Impacts des eaux polluées par les colorants sur l'environnement

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg. L⁻¹). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels (Zollinger, 1991). Le rejet de ces eaux résiduelles dans l'écosystème a des impacts à court et à long terme

I.1.2.4.1- Les impacts à court terme

- **L'eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (Abidi, 2015).
- **La sous oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène (Barka, 2008). Higarashi et Jardim en 2002) estiment que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, les odeurs pestilentielles et les colorations anormales. Willmot et *al.*, en 2008 ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5,10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques

I.1.2.4.2- Les impacts à long terme

- **La persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles (Percherancier et *al.*, 1995). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique par exemples :
 - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés
 - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques
 - La persistance des composés aromatiques augmente avec le nombre de substituant
 - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **La bioaccumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (Heiss, 1992).

- **Toxicité** : les colorants sont écotoxiques. En effet, leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation amine cancérigène pour les azoïques (Ahmad et *al.*, 1995), leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (Yadav et *al.*, 2015).

I.1.2.5- Procédés d'élimination des colorants

Les rejets des effluents colorés dans la nature présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés, plusieurs techniques ont été utilisées. Parmi ces techniques, on retrouve les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques (comme la décomposition microbienne, etc.) qui donnent des résultats non satisfaisants, du fait que beaucoup de colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé. D'autres procédés physiques et chimiques, incluant l'adsorption, coagulation/floculation, oxydation, ozonation, filtration sur membrane et l'extraction liquide-liquide, etc., ont été largement étudiés (Tomar and Kumar 2013 ; Schütz et *al.*, 2016 ; Kumararaja et *al.*, 2018 ; Benhouria et *al.*, 2015 ; Fu et *al.*, 2017 ; Lasheen et *al.*, 2016 ; Zhang et *al.*, 2021 ; Shabanzade et *al.*, 2019 ; Tian et *al.*, 2016).

I.1.2.5.1- Traitement physique

- **Méthodes de précipitation** (coagulation, floculation, sédimentation) : processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation -floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires. (Harrlekas, 2008).

- **Adsorption** (sur charbon actif) : L'adsorption est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants. De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention des polluants. Le charbon activé est l'adsorbant le plus utilisée pour la réduction de la couleur, cependant, il est onéreux et difficile à régénérer d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives (Rafatullah, 2010).

- **Filtration sur membrane** : dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. (Van der Bruggen et *al.*, 2003 ; Petrova et Stoychev, 2003 ; Akbari et *al.*, 2002 ; Calabro et *al.*, 1990).

I.1.2.5.2-Traitement chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des polluants non biodégradables et des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée (Bentahar, 2016 ; Hammami et *al.*, 2008) :

- **Le procédé d'oxydation classique** consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3). Il s'est avéré que ce procédé est parfois insuffisant pour éliminer certains colorants persistants. En outre l'utilisation des agents comme le chlore peut engendrer la formation des sous-produits cancérigènes pour l'homme.

- **Le procédé d'oxydation avancée** est basé sur la génération d'un radical HO^* qui est un oxydant très fort et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires.

I.1.2.5.3- Traitement biologique

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène. Cette technique a montré son efficacité vis-à-vis de certains polluants organiques. Par contre les colorants possédants une structure chimique complexe et un poids moléculaire important tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs exhibent une forte résistance à la biodégradation (Zawlotski, 2004).

I.2- Généralités sur l'adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des techniques la plus importante, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques.

I.2.1- Définition

L'adsorption est un processus dans lequel une molécule, un atome ou un ion (adsorbat) est retenu à la surface d'un matériau solide (adsorbant). Ce processus est basé sur le phénomène de transfert de masse dû à différentes interactions entre les molécules et la surface de l'adsorbant (Girish et Murty, 2016) comme le montre la figure suivante :

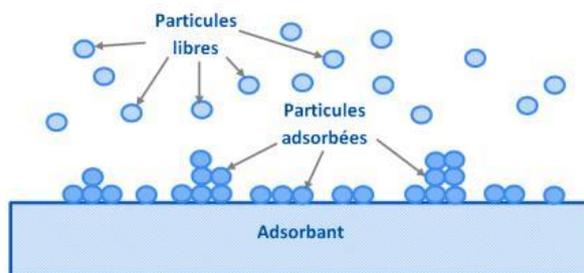


Figure 3: Représentation particulière de l'adsorption (Girish et Murty, 2016)

I.2.2- Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption

I.2.2.1- Chimisorption ou adsorption chimique

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant (Boulinguez, 2010).

I.2.2.2- Physisorption ou adsorption physique

La physisorption est un phénomène dans lequel la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaison de type électrostatique). Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. L'adsorption physique est rapide et fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles qui agissent entre deux particules voisines. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène donnant lieu à la formation de multicouches (Figure 4) : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (Rehman et al., 2013).

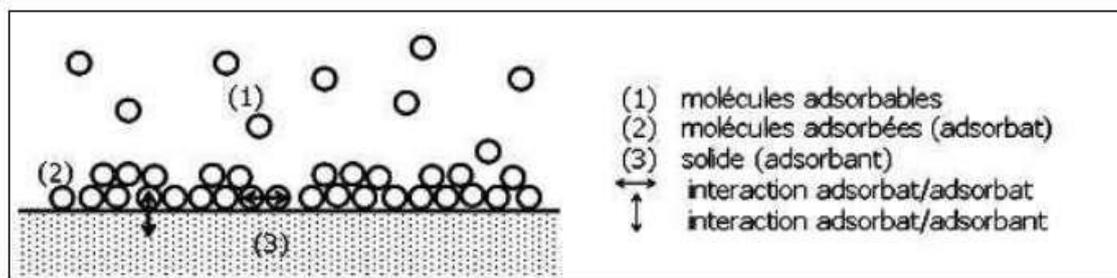


Figure 4: Schéma de l'adsorption physique (Slasli, 2002)

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau II suivant :

Tableau II: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Machado et al.,2011)

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Type d'interaction	Liaison Van der waals	Liaison covalente
Chaleur d'adsorption $ \Delta H_{ads} $	< 40 kJ/mol	> 40 kJ/mol
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Cinétique	Rapide	Lente
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

I.2.3- Mécanismes d'adsorption

La figure 5 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.

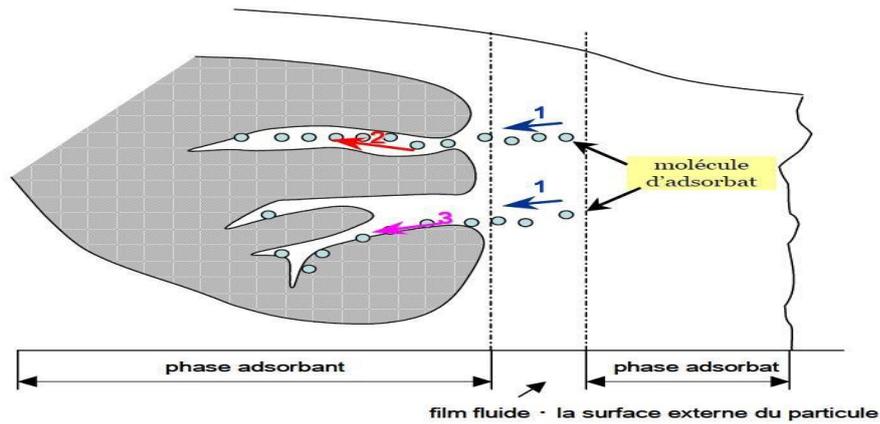


Figure 5: Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant (Weber et al., 1998)

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, fait intervenir les étapes suivantes :

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

I.2.4- Principaux paramètres influençant sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant (Areffas, 2010). Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs.

I.2.4.1- Facteurs caractérisant l'adsorbant

- La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées (Aarfane et al., 2015).

- **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé (Syafiuddin et *al.*, 2018).

- **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Suivant la terminologie recommandée par l'IUPAC (Thommes et *al.*, 2015), la porosité est divisée en trois catégories suivant la taille des pores :

- Les micropores, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm ;
- Les mésopores, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores, dont la taille des pores supérieurs à 50 nm.

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat (Benamroui, 2015).

I.2.4.2- Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

- **pH**

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption (Aziri, 2012).

- **La température**

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid (Aziri, 2012).

- **La durée du contact**

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, la longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court (Chaouch, 2014).

- **Concentration des substances à adsorber**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables (Benamroui, 2015)

I.2.5- Isothermes d'équilibres d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. 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 (Barka, 2008). Pour décrire cet équilibre, on utilise l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Où V représente le volume (L) de la solution ; Co la concentration initiale de polluant (mg/L) en contact avec l'adsorbant ; Ce la concentration résiduelle (mg/L) après chaque traitement ; m la masse (g) de l'adsorbant et q_e est la quantité (mg/g) de polluant adsorbé par la quantité d'adsorbant.

I.2.5.1- Classification des isothermes d'adsorption

I.2.5.1.1- Classification de Giles

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat/adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles (Giles et al., 1974) en quatre classes comme l'indique la figure 6 suivante :

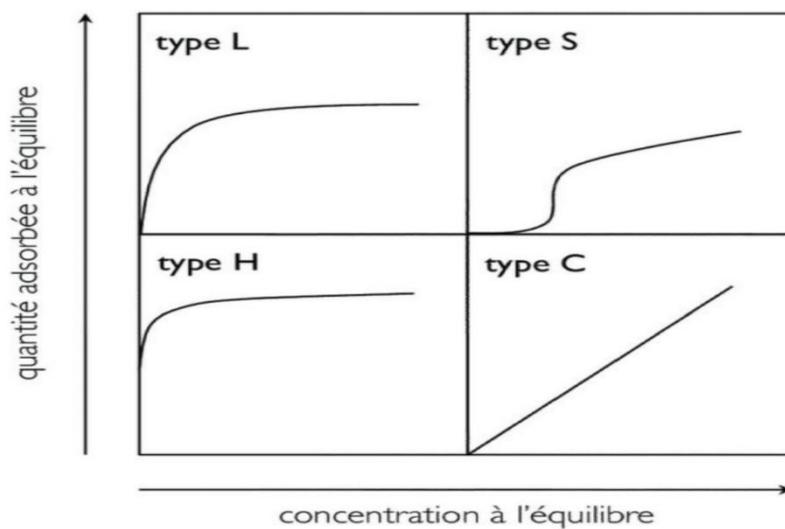


Figure 6: Classification de formes d'isothermes (Giles et al., 1974)

La classe S (Sigmoide) : 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.

La classe L (Langmuir) : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 à plat, 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.

La classe H (Haute affinité) : 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.

La classe C (partition Constante) : 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.

I.2.5.1.2- Classification de l'IUPAC

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six classes (Figure 7)

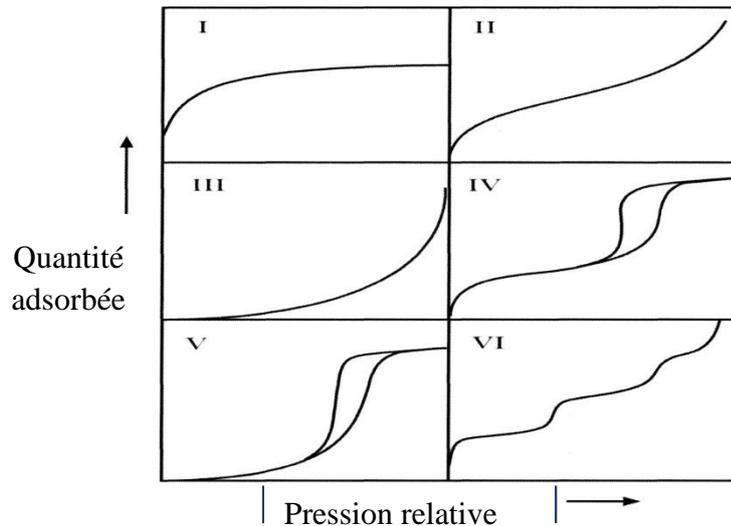


Figure 7: Classification des isothermes (Thommes et al., 2015)

- **L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant la formation d'une couche monomoléculaire sur un solide microporeux (le rayon des pores est inférieur à 25 Å). Cette isotherme se rapproche du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.
- **L'isotherme d'adsorption du type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (le rayon des pores est supérieur à 500 Å). On observe à la surface de ces solides la formation des couches adsorbées s'épaississant progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (multicouches).
- **L'isotherme d'adsorption du type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour des pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å) dans lesquels se produit une condensation capillaire. Ces isothermes sont totalement réversibles et sont généralement observées pour des mésopores coniques et cylindriques fermées à une extrémité.
- **Les isothermes d'adsorption du type III et V** sont très rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions relatives les plus faibles. Ce

changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait que les interactions adsorbant/ adsorbat sont faibles. L'apparition d'un palier avec hystérèse est reliée à la présence de mésopores et donc au phénomène de condensation capillaire.

- **L'isotherme d'adsorption du type VI** présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. Ce type d'isotherme est rarement observé.

I.2.6- Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe décrivant le phénomène contrôlant la rétention ou la mobilité de l'adsorbat par l'adsorbant à température et à pH constants. L'équilibre d'adsorption, soit le rapport entre la quantité adsorbée et la quantité restante dans la solution, est établi quand la concentration en adsorbat dans la solution reste constante après avoir mis l'adsorbat en contact avec l'adsorbant pendant une durée suffisante. Les isothermes d'adsorption aident à décrire les processus à la surface de l'adsorbant, le type d'adsorption et la capacité de l'adsorbant en corrélant mathématiquement les résultats expérimentaux avec des modèles d'isothermes.

Différents modèles sont proposés pour interpréter le processus d'adsorption, parmi lesquels les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Liu. Ces modèles représentent les isothermes expérimentales qui sont la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la concentration à l'équilibre en phase aqueuse (C_e).

I.2.6.1- Modèle de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes (Langmuir, 1916) :

- La surface de l'adsorbant est uniforme c'est-à-dire que tous les emplacements d'adsorption sont égaux (énergétiquement homogène) ;
- Les molécules adsorbées n'agissent pas les unes sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées) ;
- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme ;
- À l'adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées ;
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;

- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- La réaction d'adsorption est réversible.

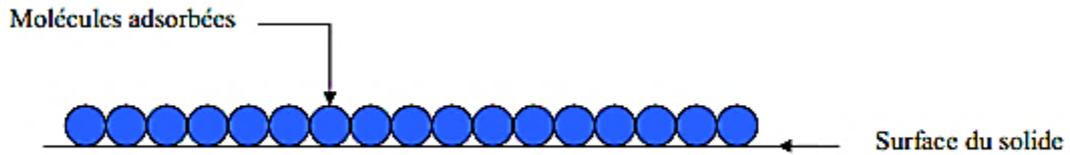


Figure 8: modèle d'une monocouche (Vanson, 2016)

Le modèle de Langmuir est donné par l'équation suivante.

$$q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{(1 + K_L \times C_e)} \quad (2)$$

Où K_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$), q_e est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$), C_e est la concentration à l'équilibre en soluté de la solution ($mg \cdot L^{-1}$), q_{\max} est la quantité d'adsorption maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'une couche mono-moléculaire de soluté ($mg \cdot g^{-1}$).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Afin de prédire la faisabilité d'un système d'adsorption, le calcul du facteur de séparation s'avère indispensable, ce dernier est décrit par l'équation 4.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (4)$$

L'adsorption est :

- Défavorable pour $RL > 1$
- Linéaire pour $RL = 1$
- Favorable pour $0 < RL < 1$
- Irréversible pour $RL = 0$

I.2.6.2- Modèle de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

C'est une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des

sites d'adsorption (Freundlich, 1906). Le modèle de Freundlich est donné par l'équation suivante

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Avec : q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g); C_e : concentration du soluté dans l'adsorbant à l'équilibre (mg/L); K_F : est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi. n : intensité d'adsorption.

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (6)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur du rapport $1/n$ dit facteur d'hétérogénéité, on distingue les différents cas suivants (Aksas, 2013) :

- $1/n=1$, l'isotherme est linéaire de type C
- $1/n > 1$, l'isotherme est convexe de type S
- $1/n < 1$, l'isotherme est concave de type L
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

Par ailleurs, il a été rapporté que si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

I.2.6.3- Modèle de Liu

C'est un modèle à trois paramètres, il prédit que les sites actifs de l'adsorbant ne peuvent pas présenter la même énergie. Par conséquent, l'adsorbant peut présenter des sites actifs préférés par les molécules d'adsorbant pour l'occupation. IL est exprimé sous la forme (Liu et al., 2003 ; Bergmann et al., 2015)

$$q_e = \frac{q_{\max} \times (K_L \times C_e)^{n_L}}{1 + (K_L \times C_e)^{n_L}} \quad (7)$$

Avec K_L : contant d'isotherme de Liu (L/mg). n_L : exposant de l'équation de Liu (sans dimension).

I.2.7- Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention (Ouakouak, 2017).

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons utiliser quatre modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire.

I.2.7.1- Cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (Lagergren, 1898) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide. Il a été supposé que dans ce modèle, la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant (Penalver, 2011). Il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante (Ho et *al.*, 2000) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre en min^{-1} ;

t : Temps de contact en min ;

q_e : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre en mg/g ;

q_t : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'instant t en mg/g.

L'intégration de l'équation (8) pour les conditions aux limites : ($q_t = 0$ à $t=0$, et $q_t = q$ à $t = t$), nous donne l'équation (9) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (9)$$

La forme non-linéaire de l'équation (9) est :

$$q_t = q_e \times [1 - \exp(-k_1 \times t)] \quad (10)$$

I.2.7.2- Cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ouakouak, 2017). Ce modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante (Ho et al., 1999) :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Avec

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),

q_e : la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption au temps t (min) en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,

En intégrant l'équation (11) entre les instants initiaux (à $t = 0$, $q_t = 0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

La forme non-linéaire de l'équation (12) est :

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_2 q_e t + 1]} \quad (13)$$

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h_0 (mg/g min) en utilisant l'équation suivante :

$$h_0 = K_2(q_e)^2 \quad (14)$$

I.2.7.3- - Modèle d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich décrit l'adsorption chimique sur des adsorbants hétérogènes. L'équation d'Elovich est généralement exprimée comme suit (McLintock, 1967) :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (15)$$

Avec :

- α est le taux d'adsorption initiale en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
- β est la constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g.min^{-1})

Pour les conditions aux limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, et avec $\alpha. \beta \gg 1$, l'équation (15) devient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t) \quad (16)$$

I.2.7.4- Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire

Le modèle de Weber et Morris (Weber et Morris, 1963) ou modèle de diffusion intra-particulaire présente un intérêt majeur, car la diffusion interne détermine le taux d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides. L'équation (17) est une représentation générale de la cinétique, l'interception est liée au transfert de masse à travers la couche limite. Les différents mécanismes de transfert de masse se traduisent par différentes pentes dans le tracé linéaire de q_t en fonction de t . Ils correspondent à différents stades consécutifs de transport de masse à vitesse décroissante transfert de masse externe et diffusion intra-particulaire macro, méso et microporeuse de l'adsorbant

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (17)$$

Avec : K_d : Constante de la diffusion intra particule ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de q_t en fonction $t^{1/2}$ de permet de calculer la constante de vitesse de K_d et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.2.8- Détermination des paramètres thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. D'une façon générale Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou

endothermique. Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique et l'équation de Van't Hoff (Prola et al., 2013)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (18)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e^\circ) \quad (19)$$

Avec :

K : La constante d'équilibre K ;

ΔG° : l'enthalpie libre (KJ.mol⁻¹) ;

ΔH° : variation de l'enthalpie (KJ.mol⁻¹) ;

ΔS° : variation de l'entropie (J.mol.⁻¹K⁻¹) ;

T : température (K) ;

R : La constante des gaz parfait (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

La constante d'équilibre thermodynamique a été calculée de manière à ce qu'elle soit sans dimension, selon l'équation (20) (Lima et al., 2019a, b) :

$$K_e^\circ = \frac{(1000 \times K_g \times \text{Masse molaire l'adsorbat}) \times [\text{adsorbat}]^\circ}{\gamma} \quad (20)$$

Où, K_g est la constante du modèle isotherme le mieux ajusté ; $[\text{adsorbat}]^\circ$ est la concentration standard (1 mol/L) de l'adsorbat ; γ est le coefficient d'activité et l'autre partie de l'équation a été introduite à des fins de conversion de L/mg en mol/L (Lima et al., 2019a, b). Ensuite, la combinaison des équations (18) et (19) conduit à l'équation (21) :

$$\ln K_e^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (21)$$

Par conséquent, à partir du tracé de $\ln K_e^\circ$ en fonction de $\frac{1}{T}$, la variation de l'enthalpie a été déduite de la pente, tandis que la variation de l'entropie a été déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine (Atkins et De Paula 2010 ; Chang et Thoman 2014). Enfin, la variation de l'énergie libre de Gibb a été évaluée à chaque température T (K) en utilisant l'équation (19).

I.3- Généralité sur la kaolinite

Le terme kaolin vient du mot chinois « *Kauling* » qui signifie haute crête. Ce type d'argile a été exploité à l'origine dans un terrain à proximité d'un village appelé Kauling (Rautureau et al., 2017), appartenant à la ville Jingdezhen situé au nord de la province Jiangxi en Chine. Les kaolins sont des roches composées en grande partie de la kaolinite, l'halloysite

(Wilson, 2004), la dickite (Oh Choo et *al.*, 2004) et la nacrite (Hanson et *al.*, 1981). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite.

I.3.1- Propriétés de la kaolinite

I.3.1.1-Structure de la kaolinite

Il est qualifié de T-O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å (Bouazza, 2012). Sa structure est constituée d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique (T) siliceuse en alternance avec une couche octaédrique (O) alumineuse sous la formule chimique : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Pauling, 1930)

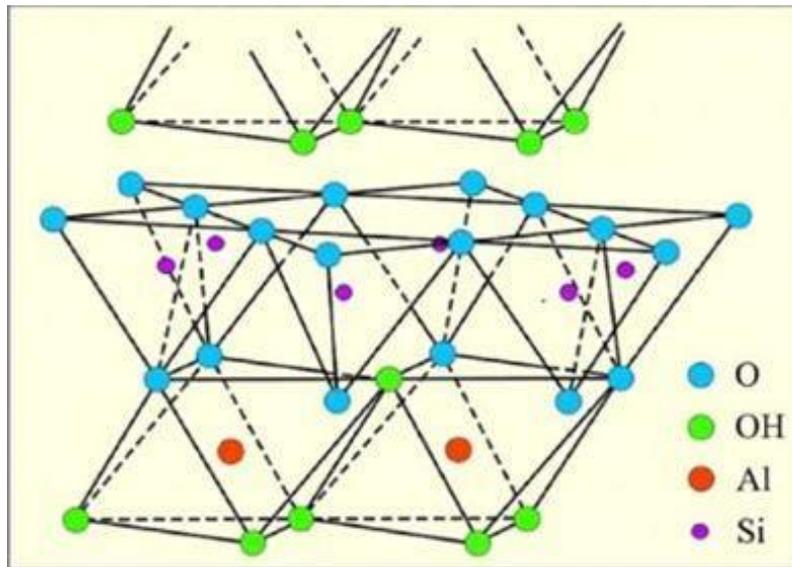


Figure 9: Structure de kaolinite (Sperinck et *al.*, 2011)

I.3.1.2- Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange de cation (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100 g d'argile. Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. La C.E.C du kaolin est assez basse, elle dépasse rarement 20 méq/100 g, elle correspond aux effets de bords des feuillets (Aparicio et *al.*, 2004).

I.3.1.3- Surface spécifique

L'aire spécifique d'un matériau argileux est une propriété essentielle et est mesurée par l'isotherme d'absorption de l'azote encore appelé BET. Le kaolin a une valeur théorique de surface spécifique de 20 m²/g environ (Aparicio et *al.*, 2004).

I.3.2- Modification de la surface de la kaolinite

De nombreuses modifications de surface ont été décrites pour la kaolinite depuis les années 1990. La plupart de ces modifications sont basées sur l'utilisation de composés alcoxysilanes, d'agents cationiques ou anioniques, sur l'intercalation inter-lamellaire de molécules organiques, et plus récemment sur l'intercalation interlamellaire suivie par une exfoliation des microcristaux de kaolinite (Ariffin *et al.*, 2008 ; Carmody *et al.*, 2005 ; Carrado 2000 ; Johansson *et al.*, 1999).

I.3.2.1- Traitement par les organosilanes : Liaisons covalentes

Les traitements utilisés ces dernières années sont basés sur la modification chimique à l'aide des composés de type organosilanes. Le traitement repose sur la présence de groupements Al-OH et Si-OH à la surface de la kaolinite qui peuvent réagir avec les fonctions alcoxysilanes des agents de greffage (Avila *et al.*, 2010).

I.3.2.2- Traitement par d'autres réactifs : Formation de liaisons faibles

Parmi les possibilités de traitements chimiques qui amènent à des interactions entre des molécules organiques et la surface de la kaolinite, plus faibles que dans le cas précédent (§I.3.2.1) deux stratégies sont souvent utilisées :

- La première consiste à traiter directement la kaolinite sous forme de poudre par voie sèche. Mareri *et al.* (Mareri *et al.*, en 1998) ont décrit une procédure où la surface de la kaolinite est traitée par voie sèche avec deux agents anioniques différents, les sels sodiques d'acide stéarique et du sulfonate de naphthalène. Le problème dans ce type de traitement, est qu'il est effectué sur de la kaolinite agglomérée, ce qui ne permet d'accéder qu'à une faible partie de la surface spécifique de la charge minérale.
- Le deuxième accès comporte à traiter les particules par voie humide, en suspension aqueuse (Mareri *et al.*, en 1998) ou dans un solvant organique (Abu Bakar *et al.*, 2008). En milieu aqueux, des dispersants peuvent être utilisés pour neutraliser les charges positives des surfaces latérales de la kaolinite. Cela va admettre une dispersion tolérante de ces particules minérales, et va amener une disponibilité de toute la surface des particules pour réagir avec l'agent de modification.

I.3.2.3- Traitement thermique : Préparation de la métakaolinite

Pendant les processus de calcination, la kaolinite perd son eau dite « structurelle » (groupements hydroxyles), sous forme de vapeur, pour donner naissance à une structure amorphe, appelée métakaolinite. La réaction qui se produit est un processus endothermique et

a lieu aux environs de 550 °C. La calcination va donner un caractère plus hydrophobe à la kaolinite, ce qui peut améliorer son affinité avec certaines matrices polymères.

Cependant, la kaolinite perd par ce processus sa structure de type feuillets pour donner des particules dont la taille est de quelques dizaines de micromètres (Murray, 2000 ; Chandrasekhar et *al.*, 2002)

I.3.2.4- Traitement par le plasma glidarc

Plusieurs études ont été réalisées sur la modification de la kaolinite par le traitement plasma pour des applications dans le domaine environnemental.

- En 2000, Braggs et *al.*, (Braggs et *al.*, 2000) montrent que la surface de la kaolinite modifiée au plasma d'air humide contient des sites hydroxyles actifs supplémentaires par rapport à la kaolinite non traitée. Ce supplément de sites hydroxyles actifs qui était présent sur la surface entière, c'est-à-dire sur la surface basale et les bordures des feuillets, (et non juste aux bordures des feuillets) augmentait la réactivité de la surface de l'argile.

- En 2001, Ming et *al.* (Ming et *al.*, 2001) ont fait une étude comparative entre la kaolinite traitée par plasma en variant plusieurs gaz plasmagènes tels que l'azote, l'argon, l'hélium et l'air. Ces auteurs montrent que les modifications observées à la surface de la kaolinite ne dépendent pas du gaz plasmagène mais plutôt du bombardement des électrons avec les groupements hydroxyles.

- En 2003 Ming et Spark (Ming et Spark, 2003) proposent un mécanisme d'attaque de la kaolinite lors du traitement au plasma selon lequel, sous l'effet du bombardement des électrons, les deux liaisons Si-O et Al-O se cassent permettant ainsi la libération de fonctions hydroxyles qui se recombinent pour former respectivement de nouvelles liaisons Si-OH et Al-OH

- En 2013, Yavuz et Saka montrent que les interactions entre les espèces excitées pouvaient permettre l'incorporation des groupes -OH, -CO et -COOH à la surface de la kaolinite. Par ailleurs, ils notent, à travers la SEM, que le traitement au plasma rendait la surface de la kaolinite homogène probablement en raison du changement de la charge de surface

Les travaux de Fouodjouo et *al.*, (Fouodjouo et *al.*, 2016) et de Sop et *al.* (Sop et *al.*, 2018) montrent que le traitement au plasma glidarc améliore sa cristallinité, diminue sa surface spécifique, engendre la fixation des oxygènes à la surface de la kaolinite.

I.3.3- Applications de la kaolinite

La kaolinite a une longue tradition d'utilisation dans des variées applications.

I.3.3.1- Charge de polymères

Traditionnellement le kaolin a été incorporé comme charge, parfois renforçant, à des polymères de différente nature sans aucune modification ou après traitement de la surface des microcristaux de l'aluminosilicate. Par exemple, l'étude d'Yvon et *al.* (Yvon et *al.*, 1980) montrent que la qualité cristallochimique de la charge influence énormément la qualité des caoutchoucs chargés. Ils mentionnent de très bonnes corrélations entre le pH et tous les paramètres d'utilisation : plus le pH est élevé, meilleures sont les propriétés mécaniques des caoutchoucs chargés.

Dans la fabrication de PVC, le kaolin agit comme agent de renforcement car il augmente la durabilité du polymère (Liu et *al.*, 2005).

I.3.3.2- Peintures et fibres de verre

La kaolinite est utilisée en peinture en raison de son inertie chimique, de son opacité et de son pouvoir suspensif qui permet d'améliorer les propriétés d'écoulement et de thixotropie. Il intervient souvent comme adjuvant des pigments blancs du dioxyde de titane, pour abaisser les coûts. La granulométrie joue sur le type de peinture, le kaolin grossier est utilisé pour produire les peintures mates, et les kaolins fins sont utilisés pour fabriquer les peintures brillantes (Švarcová et *al.*, 2011 ; Ekodeck et *al.*, 2003).

I.3.3.3- Synthèse des zéolites

Au cours des dernières années, de nombreuses études ont rapporté l'utilisation du kaolin comme une source de silicium et d'aluminium pour la synthèse des zéolites (Caballero et *al.*, 2007 ; Colina et *al.*, 2007 ; Lin et *al.*, 2004). En effet, la kaolinite entre dans la production des zéolites synthétiques en présence des hydroxydes de Na, Ca, Mg et K ; le traitement hydrothermal à 100 °C peut transformer la kaolinite en structure de zéolites avec différentes tailles de pores.

I.3.3.4- Préparation des géopolymères

Plusieurs auteurs ont montré l'intérêt que représente la synthèse des géopolymères à base de la kaolinite calcinée, et pour y parvenir ils ont étudié les différentes températures de calcination de la kaolinite : Davidovits et *al.*, en 1988 ont effectué la calcination à 500, 650, 700 et 750 °C respectivement. Palomo et *al.*, en 1992 ont exploré dans la gamme de température variant entre 600 et 700 °C, Cioffi et *al.*, en 2003 ont travaillé à 500, 550, 650 and 750 °C respectivement ; Zibouche et *al.* en 2009, Elimbi et *al.*, en 2011, Chareerat et *al.*, en 2006 ont conclu que la meilleure température de calcination était de 800, 700 et 600 °C respectivement.

I.4- Généralités sur la métakaolinite

1.4.1- Présentation et obtention de la métakaolinite

La métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite, obtenue par déshydroxylation de kaolinite. La première utilisation connue du métakaolin dans le bâtiment remonte à 1962 lorsqu'il fût utilisé dans le béton du barrage Jupia au Brésil (Bich, 2005). Sa formule chimique est : $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot (H_2O)$ (Sperinck et al., 2011)

La transformation thermique d'une argile comme la kaolinite peut être souvent détectée par analyse thermique différentielle (ATD) qui met en évidence tous les phénomènes s'effectuant avec une variation d'énergie (Figure 10)

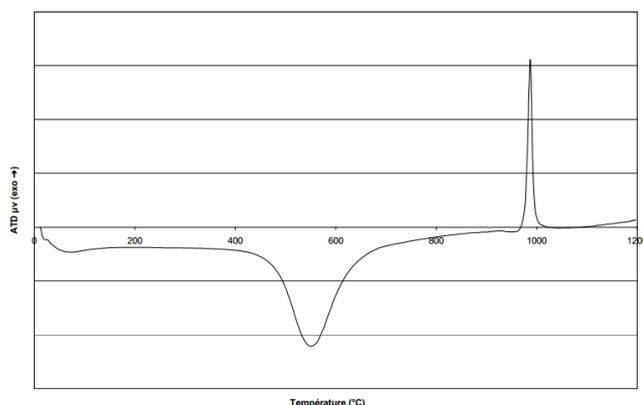


Figure 10: ATD de la kaolinite (Bich, 2005)

La courbe de l'ATD d'une kaolinite met en évidence 3 phénomènes :

- La déshydratation (pic endothermique de faible amplitude vers 100 °C) : cette étape ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit de l'élimination d'eau physisorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile.
- La déshydroxylation (pic endothermique de grande amplitude vers 500 °C) : il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux de la kaolinite sont éliminés. Il se forme une nouvelle phase appelée métakaolinite. La température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de vapeur d'eau. En effet, le maintien d'une pression partielle de vapeur d'eau influe sur la déshydroxylation. Elle peut se décomposer en nombreuses étapes :
 - La première étape est la dissociation des groupements hydroxyles et la formation des molécules d'eau. Il s'agit du transfert d'un proton entre deux groupes hydroxyles mais également de la transformation structurale.

- La deuxième étape est la recristallisation (pic exothermique vers 1000 °C) : la métakaolinite subit un réarrangement structural et elle se transforme en mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

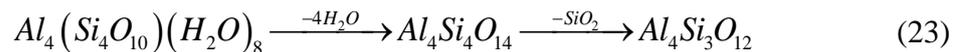
I.4.2- Stabilité thermique de la phase métakaolinite

La transition dans le domaine de température compris entre 500 et 900 °C résulte la déshydroxylation partielle de la kaolinite et la formation d'un composé intermédiaire que l'on appelle la métakaolinite selon cette réaction (Fardjaoui, 2018):



La déshydroxylation de la kaolinite avec formation de métakaolinite est un phénomène endothermique qui s'accompagne d'un phénomène d'effondrement du réseau cristallin de la kaolinite. En réalité, l'on passe d'une phase cristalline à un système « désordonné » qui à des températures supérieures à 900 °C perd ses derniers hydroxyles structuraux. Cette perte coïncide avec un phénomène exothermique de recristallisation de la métakaolinite en phases transitoires formées par silice et une phase alumineuse plus ou moins substituée par du silicium (Chakraborty, 1992). Ces phases vont évoluer, ensuite, vers des phases stables que sont la mullite et une forme allotropique de la silice.

La transition kaolinite-métakaolinite n'est pas uniquement une transition structurale. Le traitement thermique induit des modifications granulaires : on assiste, pendant la transition, à la formation d'agglomérats poreux de plaquettes. Un des premiers modèles visant à expliciter cette transition a été proposé par Brindley et Nakahira en 2006.



Pour cette transformation, on propose donc : 1) l'élimination de quatre hydroxyles par maille du réseau, et 2) le passage d'Al six fois coordonné (Al octaédrique) en Al trois fois coordonné (Al tétraédrique).

I.4.3- Caractéristiques de la métakaolinite

I.4.3.1- Propriétés physico-chimiques

Les métakaolins sont essentiellement formés d'oxydes d'aluminium et de silicium (>90 %). Les autres éléments qui composent le 10 % restant sont le plus souvent (dans l'ordre décroissant) des oxydes de fer, de titane, de phosphore, de sodium, de calcium et de magnésium. Pour les poudres très fines et non sphériques, comme dans le cas des argiles, il est indiqué de mesurer la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et

Teller). La surface spécifique des métakaolins est très étalée et largement supérieure à celle des kaolins ce qui permet d'offrir une surface de réaction élevée (Papelis et *al.*, 2003).

I.4.3.2- Composition minéralogique

Les métakaolins sont formés d'une partie amorphe caractérisée par un massif de diffraction centré sur 0,38 nm (2θ Co α = 27,07°) (Figure 11). On peut aussi observer des pics cristallines caractéristiques du quartz, de l'anatase, etc.

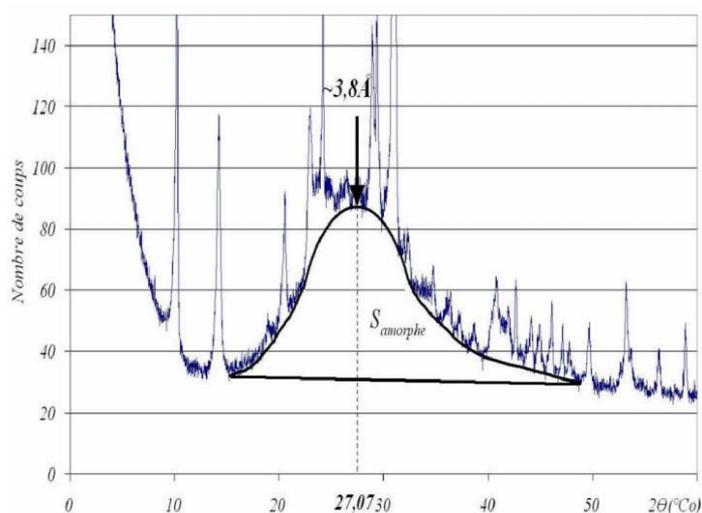


Figure 11: Exemple diffractogramme de RX d'un métakaolin (Yadav et *al.*, 2015)

I.5- Généralités sur les Coquilles d'œuf

I.5.1- Production des œufs

Les œufs de poules constituent l'une des ressources alimentaires les plus importantes dans le cadre de l'alimentation mondiale. Ils constituent une source de nutriments essentiels à l'alimentation humaine fournissant des protéines, des vitamines liposolubles (A, D, E et K) et des oligo-éléments comme le fer et le zinc (Pirvutoiu et Popescu, 2012 ; Roberts et *al.*, 2005). Selon la FAO (2012), en 2009, la consommation mondiale d'œufs est passée à 8,9 kg/habitant/an (167 œufs consommés par personne sur une base annuelle). Au Cameroun, la production annuelle d'œufs en 2006 était estimée à 690 millions soit l'équivalent de 37950 tonnes en considérant que la masse standard de l'œuf à 55 g. (Ngatchou et Ngandeu, 2006). Les œufs sont destinés aux détaillants, aux activités de restauration ou sont utilisés dans l'industrie alimentaire, en tant qu'ingrédients pour la fabrication de produits tels que les produits de boulangerie, la mayonnaise, les boissons énergétiques, etc. (Roberts et *al.*, 2005).

I.5.2- Risques des coquilles d'œufs sur l'environnement

La coquille d'œufs étant identifiée comme le sous-produit principal lors de l'utilisation des œufs car elle représente 3 à 12 % de masse d'un œuf (Russ et Pittroff, 2004), en raison des grandes quantités générées et de son potentiel élevé de croissance en agents pathogènes peut causer la détérioration du milieu récepteur. L'élaboration d'une stratégie de gestion adéquate pour ce sous-produit est considérée comme un défi pour l'industrie alimentaire du fait des coûts liés à l'élimination croissante des coquilles d'œufs. Par conséquent, le développement d'applications à valeur ajoutée pour les coquilles d'œufs serait bénéfique pour l'environnement et l'économie.

I.5.3- Propriétés physiques et chimiques de la coquille d'œuf

Certaines études ont été consacrées à l'évaluation des propriétés physiques et chimiques de la coquille d'œuf. Tsai et *al.* (2006) ont étudié les caractéristiques physiques des poudres de coquille d'œuf et de membranes de coquille d'œuf. Ils ont conclu que ces matériaux présentent des macropores ou des vides ouverts d'un volume total de $0,006 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. En outre, la surface BET pour les deux matériaux est comprise entre $1,0 \pm 0,3$ et $1,3 \pm 0,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De même, Gao et Xu (2012), Ehrampoush et *al.* (2011) ont signalé une surface BET de 0,84 et $1,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement pour la coquille d'œuf naturelle.

En termes de composition chimique, les modèles de diffraction des rayons X des coquilles d'œufs montrent des pics de diffraction caractéristiques de la calcite qui représentent la seule espèce cristalline détectée (Freire et Holanda, 2006 ; Witoon, 2011). En fait, la coquille minéralisée présente environ 92 à 96 % de CaCO_3 (Hincke et *al.*, 2010 ; Lunge et *al.*, 2012 ; Tsai et *al.*, 2008). Des quantités mineures de P_2O_5 , Na_2O , SrO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O et NiO ont été signalées par Freire et Holanda (2006) représentant 1,5 % de la composition de la coquille d'œuf. D'autre part, des amides et des amines dans la membrane de la coquille d'œuf, qui contient des groupes fonctionnels chargés positivement ($-\text{NH}_3^+$ et $-\text{CO}-\text{NH}_2^+$) sont rapportés par Tsai et *al.* (2006). On y trouve également la matière organique dont la teneur varie entre 2 % (Hincke et *al.*, 2010) et 4 à 5 % (Freire et Holanda, 2006 ; Tsai et *al.*, 2006).

I.5.3- Valorisation pour la coquille d'œuf

Dans le but de promouvoir la valorisation de la coquille d'œuf en tenant compte de ses caractéristiques, certaines options ont été explorées en vue l'application dans la fabrication de

nouveaux produits et la synthèse de matériaux pour les applications en adsorption et en catalyse.

I.5.3.1- Utilisation de la coquille d'œuf comme matière première

Les options d'utilisation de la coquille d'œufs comme matière première comprennent la production d'additifs alimentaires, d'engrais pour le sol, de carbonate de calcium purifié, de produits cosmétiques et de composites de biomatériaux.

- Additif alimentaire pour l'alimentation humaine et animale

La coquille d'œuf contient des niveaux élevés de calcium (environ 39 %) et de faibles niveaux d'éléments toxiques comme Pb, Al, Cd et Hg et peut donc être utilisée chez l'homme, comme complément alimentaire. En fait, Schaafsma et *al.* (Schaafsma et *al.*, 2000) ont rapporté que les coquilles d'œufs de poule présentent une grande quantité de calcium qui peut être adapté pour supprimer les besoins humains en ce nutriment, en particulier dans les cas d'ostéoporose, la préservation de la santé des articulations et des tissus conjonctifs (Oliveira et *al.*, 2013). Les tests toxicologiques effectués sur la membrane de la coquille d'œuf ont suggéré qu'elle peut être utilisée pour la consommation humaine à des niveaux allant jusqu'à 500 mg par jour. (Ruff et *al.*, 2012).

- Engrais pour sols

Les propriétés de la coquille d'œuf sont signalées comme étant potentiellement acceptables pour supprimer les besoins du sol en termes de calcium (Cordeiro et Hincke, 2011 ; Al-wakeel et Yousif, 2010 ; Tsai et *al.*, 2008 ; You et *al.*, 2017) en raison des concentrations élevées de CaCO₃. De plus, sa teneur en carbonate favorise l'ajustement du pH des sols acides (généralement appelé « chaulage » qui consiste à appliquer des produits alcalinisant pour augmenter le pH du sol) (Oliveira et *al.*, 2012)

- Obtention du CaCO₃ purifié

Le carbonate de calcium pur a de nombreuses applications dans les activités industrielles. Par exemple, il peut être utilisé dans le secteur de la construction, comme matériau de construction et comme ingrédient du ciment et du mortier. Dans l'industrie du papier, il est également utilisé comme charge pour donner de la luminosité et de la douceur au papier. Il a aussi des applications comme matière première dans le verre et dans la fabrication de peintures et de colorants (Kirboga et Öner, 2013).

Pour obtenir du CaCO₃ purifié (exempt de matrice organique) à partir des coquilles d'œufs, la méthode la plus efficace implique une étape de calcination à 900 °C, pour favoriser l'oxydation thermique de la matière organique et la conversion carbonatée en oxyde (Oliveira

et *al.*, 2013). Ensuite, l'ajout d'eau dans un environnement riche en CO₂ favorise la carbonatation CaO et une suspension riche en CaCO₃ est obtenue, qui est ensuite centrifugée pour l'élimination et le séchage de l'eau. L'efficacité globale de ce processus est de 80 %. Cette stratégie de valorisation néglige la valeur potentielle de l'un des composants de la coquille d'œuf, qui est la membrane de la coquille.

- **Cosmétique**

Le collagène est une protéine fibreuse qui joue un rôle important dans le soutien des tissus et la structuration des protéines et des cellules, c'est pourquoi il est l'un des ingrédients de nombreux cosmétiques qui préviennent les rides de la peau et améliorent son élasticité et son épaisseur (Cordeiro et Hincke, 2011).

La membrane de la coquille d'œuf est riche en fibres de protéines de collagène, elle peut donc être utilisée comme source de collagène pour améliorer l'efficacité des produits cosmétiques. En outre, certaines études ont rapporté que le collagène obtenu à partir des coquilles d'œufs présente des propriétés intéressantes car il présente de faibles réactions auto-immunes et allergiques par rapport au collagène extrait d'autres sources (Zhao et Chi, 2009). De plus, les particules de coquille sont également indiquées comme de bons nettoyants pour le visage et le sébum cutané (Cordeiro et Hincke, 2011).

- **Composites de biomatériaux**

L'hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ est un matériau dont la structure chimique est similaire aux composants minéraux présents dans les os et les dents. Il offre une compatibilité exceptionnelle avec les systèmes biologiques, en particulier les tissus mous humains et peut donc être utilisé dans les implants orthopédiques et dentaires. L'application d'hydroxyapatite peut être effectuée dans des poudres, des blocs poreux ou des matériaux composites pour corriger les déficiences osseuses ou dentaires (Gergely et *al.*, 2010 ; Rivera et coll., 1999).

I.5.3.2- Utilisation de coquilles d'œufs pour la catalyse, la photocatalyse et l'adsorption

- **Utilisation de coquilles d'œufs pour la catalyse**

Le potentiel de coquille d'œuf pour la catalyse est principalement allié aux réactions catalysées par la base. L'une des principales phases actives de ce catalyseur est le CaO obtenu à partir de la calcination, qui a prouvé son activité vers les réactions de transestérification qui se produisent dans la production de biodiesel (Boey et *al.*, 2011 ; Boro et *al.*, 2012 ; Sharma et *al.*, 2011 ; Wei et *al.*, 2009) ou synthèse de carbonate de diméthyle (Gao et Xu, 2012). Dans

l'isomérisation du lactose, le carbonate de calcium provenant des coquilles d'œufs a également été utilisé comme un bon catalyseur dans la conversion du lactose en lactulose (Montilla et *al.*, 2005).

- **Utilisation de coquilles d'œufs comme support pour la photocatalyse**

Plusieurs travaux ont montré que les coquilles d'œufs présentent les propriétés intéressantes pour être utilisées en photocatalyse (Vanthana Sree et *al.*, 2020 ; Rodriguez-Padron et *al.*, 2020 ; Munoz-Batista et *al.*, 2018). Figure 12 présente l'illustration de la photocatalyse à la surface des coquilles d'œufs

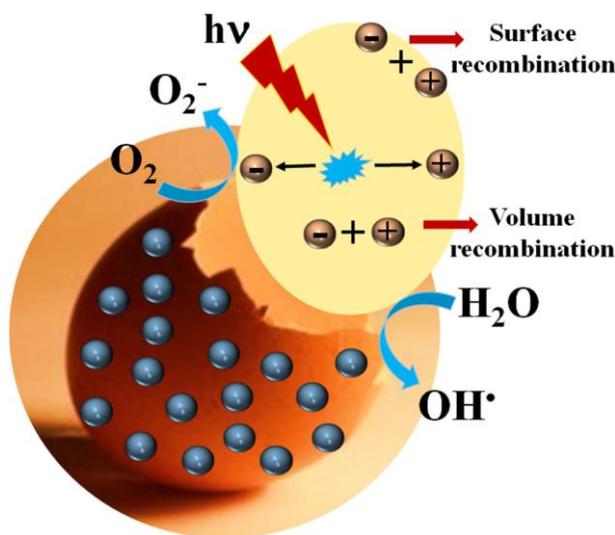


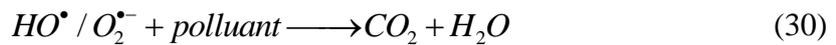
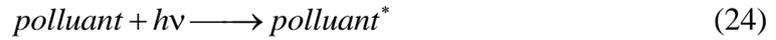
Figure 12: Illustration de la photocatalyse à la surface des coquilles d'œufs (Baláz et *al.*, 2021)

Il est aussi possible de combiner les coquilles d'œufs avec d'autres matériaux pour former des systèmes photocatalytiques performants. Dans ce sens, les coquilles d'œufs ont été combinées avec le sulfure de cuivre (CuS), le sulfure de plomb, au ZnO-CuO et à l'Ag pour la dégradation photocatalytique du 4-nitrophenol (Zhang et *al.*, 2020b), du chlorhydrate de tétracycline (Zhang et *al.*, 2020a), du bleu de méthylène, du rouge congo et du phénol (Khairrol et *al.*, 2019a, b) et des bactéries (Alsohaimi et *al.*, 2020) respectivement.

- **Le mécanisme photodégradation à la surface du CaO**

Sous l'effet de l'excitation par un rayonnement lumineux ayant une énergie égale ou supérieure à 6.25 eV (énergie de la bande interdite), l'électron (e-) de la bande de valence (BV) est éjecté vers la bande de conduction (BC), le site laissé vacant est appelé lacune électronique ou « trou » noté (h+) dans la BV, il en résulte alors la formation d'une paire électron/trou. En milieu aqueux, les électrons réagissent avec l'oxygène dissout qui agit également comme un piège à électrons résultant de la formation des radicaux HO•, O₂^{•-}, etc.

simultanément, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O) pour produire des espèces oxydantes comme le radical HO^\bullet . Les espèces actives attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les composés à dégrader en initiant des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ (Sree Vanthana et al., 2020).



- Utilisation de coquilles d'œufs pour l'adsorption

Les coquilles d'œufs comme adsorbant ont été utilisées dans l'élimination du fluorure et du phosphate (Bhaumik et al., 2012 ; Lunge et al., 2012 ; Köse et Kıvanç, 2011 ; Mezenner et Bensmaili, 2009). On note aussi son utilisation élimination des polluants organiques et plus particulièrement sur les colorants provenant des eaux usées de l'industrie textile. (Chowdhury et Das, 2011 ; Ehrampoush et al., 2011 ; W. Tsai et al., 2008), son efficacité dans l'élimination des polluants inorganiques tels que les métaux lourds a été évaluée (Guru et Dash, 2014 ; Ahmad et al., 2012).

Les coquilles d'œufs ont également été mises en évidence comme une alternative pour le captage du CO_2 , par rapport aux matériaux commerciaux. En effet, les travaux d'Olivares-Marín et al., en 2012 ont montré que le CaO dérivé de la coquille d'œuf présentait les capacités d'adsorption plus élevées que CaO commercial lors du captage du CO_2 anthropique. La conversion par carbonatation de la coquille d'œuf calcinée était plus élevée que celle observée pour le carbonate de calcium calciné disponible dans le commerce (Witoon, 2011).

I.6- Généralités sur le plasma

La chimie des plasmas figure parmi les techniques électriques innovantes en plein essor. Parmi les techniques émergentes, l'emploi des décharges électriques présente un intérêt particulier, du fait de la souplesse d'emploi et de l'efficacité des plasmas gazeux ainsi créés, ce qu'attestent de multiples exemples d'application. L'étude des plasmas est très complexe et fait appel à de nombreux domaines de la physique et de la chimie, en raison de la multiplicité des facteurs qui peuvent influencer leurs caractéristiques (pression, température, nature du gaz plasmagène, dimension réacteur, source d'énergie, etc.) (Depenyou, 2007).

I.6.1- Définition et obtention de plasma

I.6.1.1- Définition de plasma

Le plasma se définit un mélange gazeux globalement neutre du point de vue électrique, contenant des particules chargées (électrons et ions) et des particules neutres (molécules, radicaux et atomes) le plus souvent à des états excités (Clements et *al.*, 1985 ; Doubla et *al.*, 2007). Il est le quatrième état de la matière faisant suite à l'état solide, liquide et gazeux (figure 13) et constitue près de 99 % de l'univers (Hnatiuc, 2002 ; Tendero et *al.*, 2006) ; il existe soit à l'état naturel (couronne solaire, étoile, ionosphère, naine blanche) (Abdelmalek, 2003).

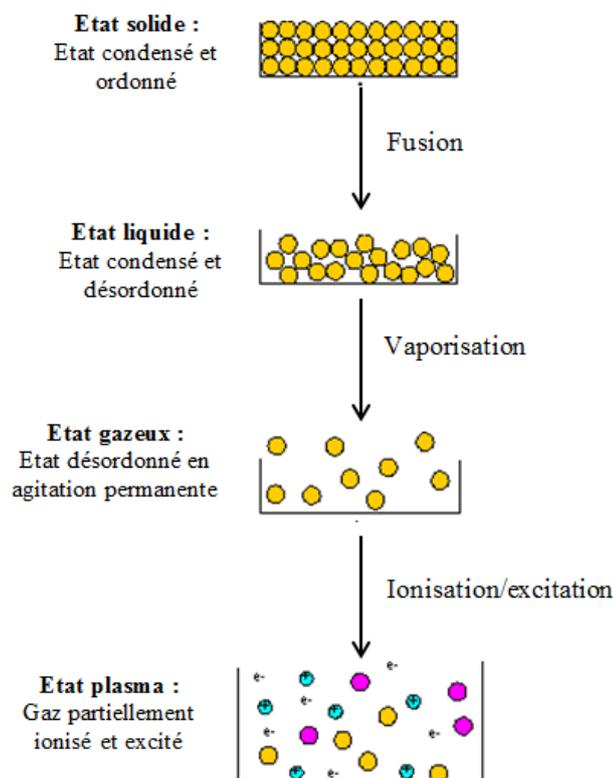


Figure 13: Les quatre états de la matière

I.6.1.2- Obtention de plasma

On peut produire les plasmas par apport d'énergie à un gaz, liquide ou solide, ce qui provoque l'ionisation des atomes ou molécules constituant le milieu initial. Cet apport d'énergie peut provenir d'un bombardement électronique, d'un rayonnement, d'une onde de choc, d'un champ magnétique, d'une énergie thermique ou ultrasonique ou encore d'une décharge électrique. A l'échelle du laboratoire, les plasmas sont généralement engendrés par des décharges électriques dans les gaz, sous l'action d'un champ électrique entre deux électrode (Kamgang, 2008). Le montage expérimental permettant d'obtenir une décharge électrique est représenté à la figure 14.

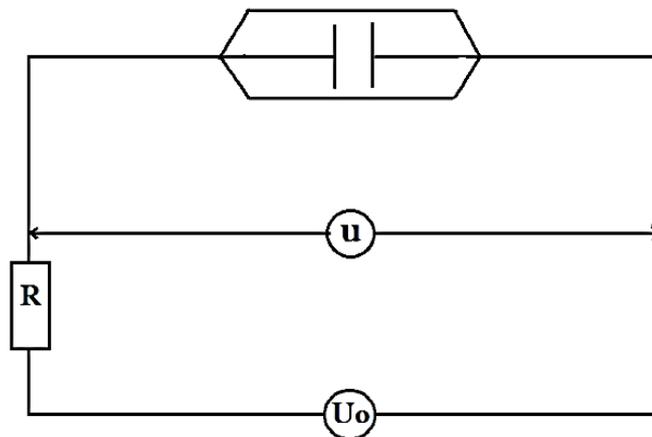


Figure 14: Dispositif expérimental de production de plasma (Hnatiuc, 2002)

Le dispositif expérimental est constitué en général de :

Une source d'alimentation de tension (U_0) ;

Une résistance de circuit (R) ;

Une tension réelle (U) ou intensité (I) ;

Un tube rempli de gaz à pression P = pression du travail ;

Le tube est muni de 2 électrodes métalliques, entre lesquelles une décharge électrique du courant I et de tension U peut se manifester.

En appliquant un champ électrique suffisamment intense à un gaz entre deux électrodes métalliques, des électrons libres et des ions sont créés. Ce gaz ionisé est appelé plasma.

I.6.2- Types des plasmas

Le schéma suivant présente une illustration des différentes familles de plasma en fonction de la température et de la pression

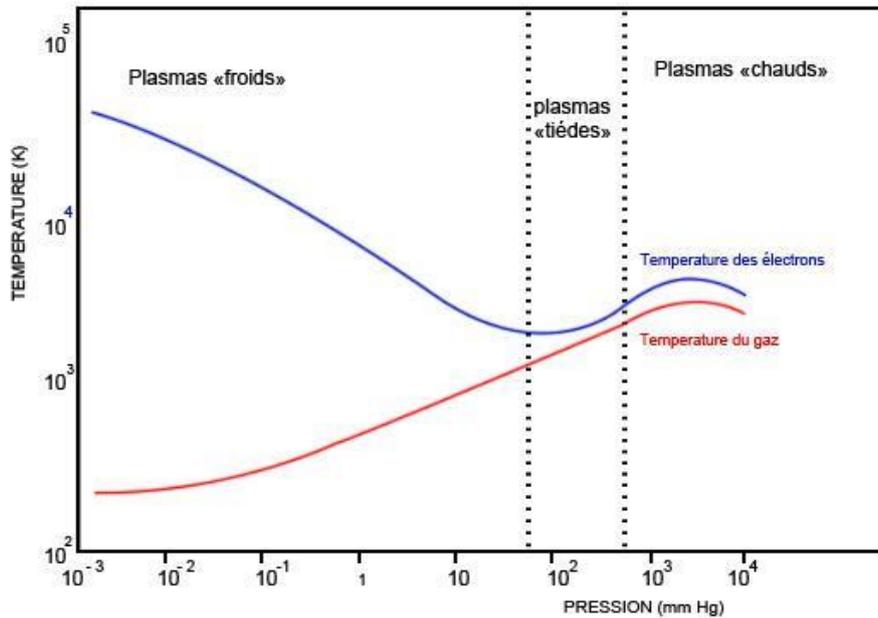


Figure 15: Température des électrons T_e et des espèces lourdes T_g dans un plasma (Hammami, 2008)

I.6.2.1- Les plasmas thermiques à haute pression ou plasmas « chauds »

Ces types des plasmas sont ordinairement produits sous des hautes pressions ($P \geq 1$ atm) qui exigent une puissance allant jusqu'à 50 MW (Benstaali, 2001 ; Depenyou, 2007) constitués en majorité des ions et électrons très énergétiques. Ils sont caractérisés par un pseudo équilibre thermodynamique local (E.T.L) réalisé entre les électrons et les espèces lourdes. La température caractéristique du gaz peut être du même ordre pour toutes les particules et peut atteindre les valeurs très élevées ($T_e = T_{ions} = T_g = 10^4$ K). Dans ce cas, c'est l'enthalpie du gaz qui est mise en jeu dans les applications. Ce sont des plasmas générés, le plus souvent au moyen de torches à plasmas et d'arc électrique.

I.6.2.2- Les plasmas hors équilibre thermique à basse pression ou plasmas « froids ».

Ce sont des plasmas produits par un champ électrique qui par la suite génèrent des décharges radiofréquences, décharges luminescences et de la décharge glissante (Glidarc) à basse pression ou à pression réduite ($P < 10^{-1}$ atm). Dans ces plasmas l'équilibre thermodynamique local (ETL) n'est pas réalisé. Ils sont caractérisés par une température électronique beaucoup plus élevée que celle des espèces lourdes ($T_e = 10^5-10^6$ K et $T_g = 10^2-10^3$ K). La réactivité de plus en plus importante des particules dans un plasma provient de la température électronique élevée que requiert ce plasma ($0 < \alpha_{ion} < 10^{-4}$ avec α_{ion} = degré d'ionisation) sont plus faciles à obtenir et plus stables à pression atmosphérique (Doubla,

1989 ; Held, 1994 ; Hnatiuc, 2002). Sous l'effet du champ électrique, les électrons sont accélérés et entrent en collision avec des espèces lourdes et leur transfèrent une partie de leur énergie cinétique qui donnent naissance à des espèces réactives générées sont adaptées à plusieurs applications telles que la dépollution des liquides et des sols (Malick, 2010). Parmi les décharges électriques à pression atmosphérique on trouve la décharge couronne, la Décharge à Barrière Diélectrique et la Décharge Glissante (Schütze et *al.*, 1998).

I.6.2.3- Plasmas tièdes

Ce sont des plasmas ni chaud, ni froid ; ils se situent entre les plasmas froids et les plasmas chauds et servent de modèle pour la compréhension de ces derniers. Les plasmas tièdes sont définis autour de la pression atmosphérique et à température quasi ambiante. Le glidarc utilisé dans le cadre de ce travail se situe dans cette dernière famille.

I.6.3- Les différents types de réactions au sein d'un plasma

Les différentes réactions pouvant se dérouler au sein du plasma sont les suivantes (Hnatiuc, 2002) :

- Réactions d'excitation



- Réaction d'ionisation



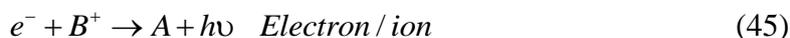
- Réaction de dissociation



- Réaction de désexcitation



● Réaction de recombinaison



● Transfert de charge



I.6.4- Plasma à décharge électrique glissante ou Glidarc

Proposée et développée pour la première fois par l'équipe du professeur Czernichowski (Czernichowski, 1998), cette décharge s'obtient en appliquant une ddp élevée entre deux ou plusieurs électrodes de profil continûment divergents et disposées symétriquement autour d'un jet gazeux. Un arc électrique prend naissance au minimum d'un écartement des électrodes, et glisse le long de ces derniers, en générant ainsi une série de décharge glissantes qui balayent l'espace inter-électrodes.

I.6.4.1- Propriétés chimiques des espèces présentes dans le plasma d'air humide

La nature des espèces chimiques présentes en milieu du plasma d'air humide dépend du plasmagène utilisé en amont de la décharge électrique. Dans le cas particulier de l'air humide, il a été établi l'effet acidifiant et de l'effet oxydant dans la solution exposée en milieu plasma. Les principales réactions observées dans une cible exposée à un plasma d'air humide sont l'abaissement du pH et de forts effets d'oxydation. Ils sont interprétés comme une conséquence directe de la formation des radicaux HO[•] et NO[•], les principales espèces réactives identifiées et quantifiées dans le plasma par spectrométrie (Benstaali et al., 1998 ; Delair et al., 2001) et récemment confirmées (Yan et al., 2005). Les radicaux HO[•] et NO[•] se forment à partir de N₂, O₂ et H₂O comme le montrent les équations suivantes :

- Production des radicaux HO[•]

L'apparition de ce radical, considéré comme l'un des plus puissants oxydants chimiques, est attribuée aux processus essentiels qui vont impliquer H₂O :





- **Production des radicaux NO[•]**

La production de NO[•] est également accélérée par la présence d'eau dans le milieu, cette production est matérialisée par les équations suivantes (Benstaali et al., 2002) :

- L'oxygène moléculaire et l'azote sont décomposés à travers des collisions électroniques :



- A partir des molécules d'azote excitées par vibration :



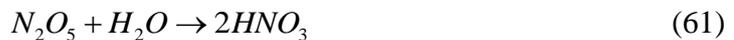
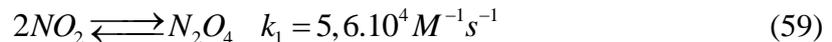
- Oxydation directe de l'azote atomique ou moléculaire par HO[•] :



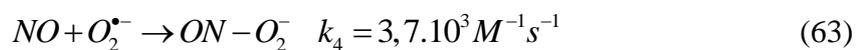
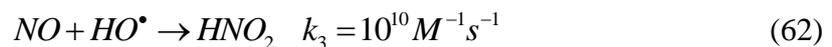
- **Synthèse des acides nitreux et nitrique et du peroxydinitrite**

Le radical NO[•] évolue au contact de l'air humide pour donner l'acide nitreux HNO₂, puis l'acide nitrique HNO₃ en phase gazeuse et en solution aqueuse (Abdelmalek, 2003 ; Kamgang, 2008).

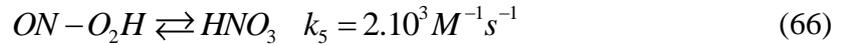
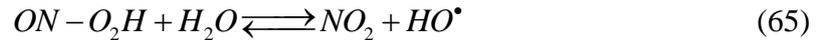
- La formation de ces entités provient de plusieurs réactions :



Le monoxyde d'azote donne de l'acide nitreux par addition avec HO[•], et des peroxydinitrites par réaction avec le radical anion superoxyde O₂^{•-}

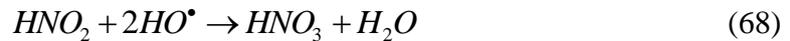


On peut donc prévoir la dissociation de l'acide peroxydinitreux (pka=6,8) en NO₂ et HO[•] comme le montrent les équations ci-dessous :



- Evolution de l'acide nitreux vers l'acide nitrique

Le radical HO^\bullet s'additionne sur l'ion NO_2^- qui est issu de la réaction de l'acide nitreux avec H_2O selon l'équation suivante (Wang et al., 2008) :



Ces différentes réactions permettent d'expliquer la formation de nitrites évoluant en nitrates dans les solutions aqueuses exposées au plasma d'air humide type glidarc (Abdelmalek, 2003 ; Moisan et Pelletie, 2006).

I.6.5- Les domaines d'application du plasma non thermique

Le plasma non thermique est aujourd'hui une technologie utilisée dans de très nombreux domaines tels que :

I.6.5.1- Le domaine de la protection environnementale

- Traitements des eaux usées et des déchets alimentaires

Les espèces réactives du plasma ont montré leurs efficacités dans la décontamination eaux usées (Doubla et al., 2007 ; Njoyim et al., 2009 ; Laminsi et al., 2012). L'impact positif de la technologie a amené la demande d'une mise à l'échelle efficace de la technologie plasma en adaptant la conception de l'équipement à l'industrie de la transformation des aliments pour qu'elle puisse traiter les déchets à grande échelle. Un exemple d'utilisation concerne le contrôle des indicateurs microbiens clés rencontrés dans les effluents de l'industrie alimentaire (Machala et al., 2012)

- Le nettoyage de surface

Le nettoyage de surface consiste à éliminer de la surface de l'échantillon les contaminants de nature diverse tels que l'huile, les poussières, les agents chimiques ou biologiques. Ce type de traitement existe à l'échelle industrielle depuis de nombreuses années mais il utilise des solvants. En raison des coûts importants de l'emploi des systèmes aqueux et de l'effet néfaste des solvants sur l'environnement, d'autres solutions alternatives ont été développées pour pallier à ces inconvénients. Parmi ces solutions, les plasmas semblent promoteurs vus qu'ils permettent d'assurer un nettoyage ultrafin des surfaces les plus diverses. En outre, ce procédé

présente l'avantage d'être capable d'enlever même des substances chimiquement stables (Acayanka et *al.*, 2019a)

- **L'activation de surface**

L'activation de surface consiste à greffer des nouvelles fonctions chimiques à la surface de matériau dans le but de lui conférer des propriétés spécifiques en améliorant sa mouillabilité (énergie de surface) et ses caractéristiques d'adhésion voire d'anti-adhésion. Ce type de traitement résulte de l'interaction plasma- polymère en atmosphère de gaz inorganique. En fait, le bombardement de la surface par les espèces énergétiques créées au sein du plasma conduit à la rupture des liaisons covalentes (coupure de chaînes macromoléculaires) et la formation des radicaux libres. Ces derniers réagissent avec les espèces actives du plasma et provoquent la modification des caractéristiques chimiques de surface (Takam et *al.*, 2020 ; Belibi et *al.*, 2020 ; Chesseau et *al.*, 2021). Les plasmas sont également utilisés pour la synthèse de nombreux composés (MnO_2 , TiO_2 , $FeOOH$, TiO_2/SnO_2) (Boyom et *al.*, 2017 ; Acayanka et *al.*, 2013 ; Tiya et *al.*, 2015 ; Acayanka et *al.*, 2016).

I.6.5.2- Le domaine agricole

L'accent est de plus en plus mis sur les rendements agricoles à cause de la demande alimentaire croissante due à l'augmentation de la population mondiale. Face à cela, les techniques conventionnelles telles que l'irrigation, la fertilisation et l'utilisation de pesticides pour la protection des cultures ne suffisent plus et une solution envisageable est l'utilisation des graines à germination rapide et à haut rendement pour booster la production. Le plasma dans l'agriculture peut augmenter le rendement de manière significative, sans augmenter l'utilisation d'eau ou d'engrais tout en ayant un impact faible sur les écosystèmes (Kamseu-Mogo et *al.*, 2021)

I.6.5.3- Le domaine de la médecine

Une des principales applications du plasma dans le domaine de la santé est la décontamination biologique ou microbienne pour l'élimination des microorganismes, mais aussi la stérilisation du matériel chirurgical et médical, le matériel d'emballage primaire et la prévention de la transmission des maladies infectieuses. Le potentiel de la technologie plasma dans la médecine a été démontré dans des applications comme la coagulation (Kalghatgi et *al.*, 2007), la stérilisation (Ben Belgacem et *al.*, 2017), le traitement des cavités dentaires (Šantak et *al.*, 2017)

CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré revue de la littérature. Dans un premier temps, il a été question de présenter les généralités sur la pollution de l'eau et des colorants. Il en ressort que les colorants constituent une source importante de pollution de l'environnement ainsi que pour les êtres vivants. Des études de traitement des eaux contenant des colorants (polluants), s'avèrent alors nécessaire, cela dans le but de mettre sur pied les techniques de traitements adéquats permettant de réduire ou au mieux de détruire ces substances polluantes avant leur déversement dans l'environnement. C'est dans logique que nous avons présenté les procédés d'élimination des colorants en mettant un accent particulier sur processus d'adsorption. Les généralités ont été faites sur le kaolin et les coquilles d'œufs ainsi que des transformations physicochimiques qui ont lieu lors du mélange de ces deux matériaux. Cette partie s'est achevée par la présentation du type de plasma utilisé : le Glidarc

Dans prochain chapitre, nous présentons le matériel utilisé, les techniques d'analyse ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.



**CHAPITRE II :
MATÉRIEL ET MÉTHODES
EXPERIMENTALES**

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

Cette partie est consacrée à la présentation du matériel utilisé (réactifs et dispositif glidarc), des techniques d'analyses ainsi que les protocoles expérimentaux.

II.1- Matériel

II.1.1- Choix des colorants cibles et leurs propriétés physico-chimiques

II.1.1.1- Choix des colorants cibles

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'adsorption de deux colorants (Orange G et le Fast Green). Ces colorants sont largement utilisés dans l'industrie des cosmétiques, textile, pharmaceutique, alimentation, papeterie, etc.

II.1.1.2- Propriétés physico-chimiques des colorants cibles

II.1.1.2.1- Orange G

L'orange G (OG) est un colorant encore appelé l'orange 10. Il appartient à la famille des azoïques, a l'apparence d'une poudre orange foncé et est soluble dans l'eau avec une solubilité de 50 g/L. C'est un composé cancérigène, mutagène et provoquant l'apparition des granulations de Heinz dans l'hématite du rat. Il sert à la teinture des fibres naturelles comme le coton, la laine et la soie sur lesquelles il se fixe par ses groupements polaires (Merouani 2011) Sa structure chimique est représentée sur la figure 16.

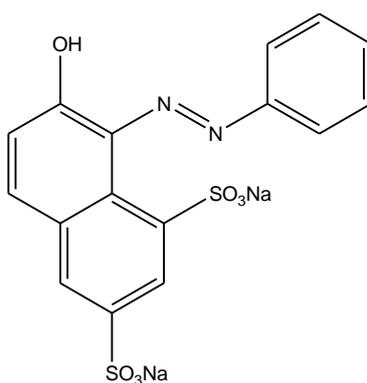


Figure 16: Structure de l'orange G

II.1.1.2.2- Fast green

Fast green (FG) est un colorant triphénylméthane (Radomski, 1974) qui a été utilisé comme colorant pour les aliments, les médicaments et produits de beauté. Il a été démontré que FG pouvait modifier la réponse allergique immédiate lorsqu'il est ingéré par voie orale dans les aliments (Tanaka et al. 1995) en altérant les fonctions hépatiques (Ashida et al. 2000) et en inhibant l'activité synaptique des neurotransmetteurs (Van Hooft 2002). Les données toxicologiques révèlent que le Fast Green FCF est hautement toxique (Ali et al., 2006). Il peut provoquer une irritation des yeux et de la peau et une irritation des voies respiratoires supérieures. Il est cancérigène et peut produire des sarcomes au site d'injections sous-cutanées répétées (Mitta et al., 2009). Sa structure chimique est représentée sur la figure 17

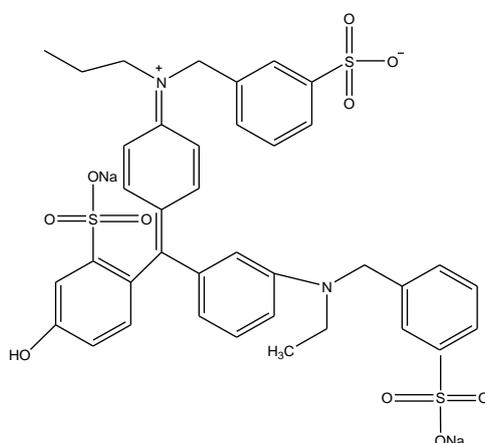


Figure 17: Structure du fast green.

Tableau III: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés

	Orange G	Fast green
Abréviation	OG	FG
Nom IUPAC	Sel disodique de 1 'acide 7-hydroxy-8-(phénylazo)-1,3-naphtalènesulfonique	Disodium 2-[[4-[ethyl-[(3-sulfonatophenyl)methyl]amino]phenyl]-[4-[ethyl-[(3-sulfonatophenyl)methyl]azaniumylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]methyl]-hydroxybenzenesulfonate
Formule brute	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	C ₃₇ H ₃₇ N ₂ O ₁₀ S ₃
Synonyme	Orange 10	Vert solide CFC
Masse molaire (g/mol)	452,37	808,9
λ _{max} (nm)	476	626

II.1.2- Autres réactifs utilisés

Le Tableau IV présente d'autres réactifs chimiques utilisés au cours de cette étude.

Tableau IV: Récapitulatif des réactifs utilisés

Noms	Formule Chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté	Provenance
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,079	98,0%	Guangzhou Jhd Chemical Reagent Co
Acide acétique	CH ₃ COOH	60,52	70%	Guangzhou Jhd Chemical Reagent Co
Soude	NaOH	40,1	99%	Guangzhou Jhd Chemical Reagent Co
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	37%	Guangzhou Jhd Chemical Reagent Co
Sodium chlorure	NaCl	58,5	99,5%	Guangzhou Jhd Chemical Reagent Co
Eau	H ₂ O	18	-	Laboratoire de chimie physique et analytique appliquée-UY1

II.1.3- Réacteur glidarc

II.1.3.1- Description

Le réacteur plasma est constitué d'un récipient en verre (figure. 18) de contenance 500 mL, pourvu d'une double paroi à travers laquelle circule l'eau froide envoyée par une pompe aspirante et refoulante ou un thermostat à pompe. L'alimentation électrique est assurée par un transformateur électrique délivrant à la sortie un courant alternatif d'environ 100 mA sous une tension de 10 kV en conditions ouvertes, mais en fonctionnement l'intensité est de 160 mA et la tension est abaissée vers 0,6 kV (Andreozzi et *al.*, 1999). La puissance utilisée est alors de l'ordre de 100 W ce qui indique un coût énergétique modeste. La connexion entre le générateur et les électrodes est assurée par des câbles électriques standards conformes aux normes en vigueur ; les jonctions électriques sont soigneusement protégées de tout choc

électrique et les pertes d'énergie sont supposées négligeables. Le gaz employé est l'air provenant directement d'un compresseur. Le flux de l'air est contrôlé à l'aide d'un débitmètre à bille monté en série au système et fonctionnant dans une gamme de 0 à 1000 L.h⁻¹. Avant d'entrer dans le réacteur plasma, l'air passe à travers un barboteur rempli d'eau distillée, s'humidifie et se charge des espèces excitées et des radicaux libres.

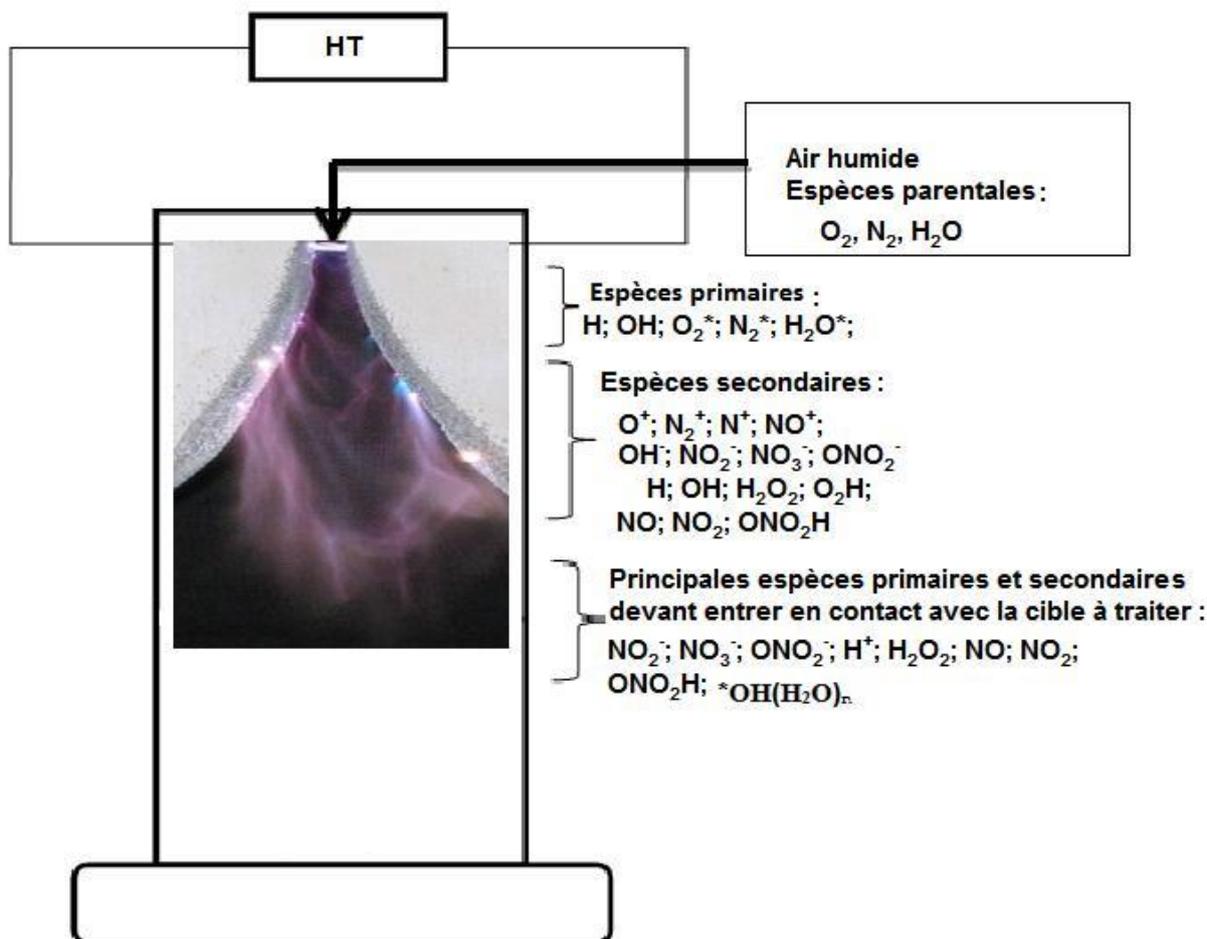


Figure 18: schéma du réacteur de première génération, ddp = 10 kV, I=160 mA distance inter-électrode d =2,1 cm (Brisset, 2009).

II.1.4- Choix et échantillonnage des matériaux

Le choix de l'argile et des coquilles d'œufs se justifie par leurs propriétés physicochimiques, leurs abondances et leurs bas coûts.

L'argile naturelle a été collectée à Fouban (ouest du Cameroun). Les coquilles d'œufs ont été collectées dans des cafétérias au sein du campus de l'Université de Yaoundé I (Cameroun).

II.1.4.1- Préparation

L'argile naturelle a été séchée dans un four à 110°C jusqu'à masse constante, puis broyées manuellement et tamisées à 100 µm. L'analyse élémentaire de la kaolinite, présentée

dans le tableau V montre qu'il contient majoritairement de la Silice (SiO_2), de l'Alumine (Al_2O_3) et d'autres composés en faibles quantités tels que l'oxyde de Fer II (Fe_2O_3), l'oxyde de Titane (TiO_2) et une perte au feu de 10 %.

Tableau V: Composition chimique du matériau argileux brut

Entités	Pourcentages massiques (%)
SiO_2	58,1
Al_2O_3	27,1
Fe_2O_3	1,4
MgO	0,2
CaO	0,4
Na_2O	/
K_2O	0,6
TiO_2	1,4
Perte au feu	10,0
TOTAL	99,2

Le spectre DRX du matériau argileux brut est donné à la figure 19.

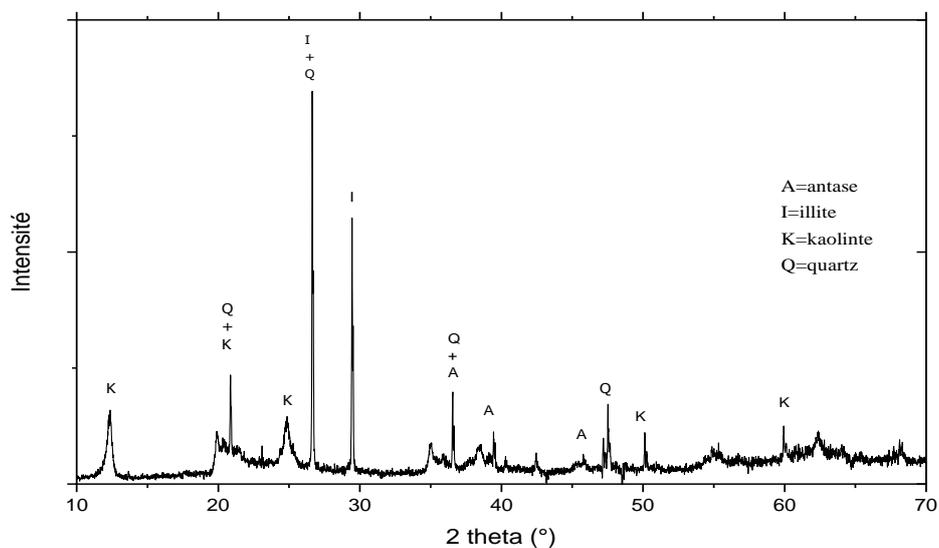


Figure 19: Diffractogramme de rayons X du matériau argileux brut

Le matériau brut en termes de minéraux est constitué principalement de kaolinite. On y retrouve également le Quartz (Q), l'illite (I) et l'Anatase (A) en faible proportions.

Les coquilles d'œufs ont été préparés suivant le protocole élaboré par Tsai et *al.*, en 2006. Ainsi elles ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau du robinet et dissoutes dans de l'acide acétique aqueux (70 %) pendant deux jours. Puis ces coquilles d'œufs ont été rincées avec de l'eau distillée et séchées dans un four (50 °C) pendant deux jours. Enfin, elles ont été broyées et tamisées à 100 µm.

L'analyse élémentaire des coquilles d'œufs, présentée dans le tableau VI, montre qu'elles sont majoritairement constituées les éléments carbone (C), Oxygène (O), Calcium (Ca) et d'autres éléments en faibles quantités tels que le soufre (S) et le phosphore (P).

Tableau VI: Composition chimique des coquilles bruts

Elements	Pourcentages massiques (%)
C	40,64
O	39,17
Ca	15,85
P	2,92
S	0,31
Total	100,00

II.2- METHODES EXPERIMENTALES

II.2.1- Méthodes d'analyses

II.2.1.1- Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (IRTF)

L'analyse IRTF a été utilisée afin d'identifier les fonctions chimiques qui constituent les matériaux synthétisés. La méthode par transmission utilisée consiste à mettre sous forme d'une pastille d'environ 202 mg une poudre obtenue en diluant 2 mg d'échantillon dans 200 mg de KBr ; ensuite à presser le mélange à l'aide d'une presse hydraulique (5-7,5 bars) pendant 5 minutes environ. L'enregistrement des spectres a été réalisé à l'aide d'un spectromètre de marque IFS55 Equinox (Brücker) équipé d'un détecteur DTGS, dans la fréquence allant de 400 à 4000 cm⁻¹, après 100 scans avec une résolution de 4 cm⁻¹. Le spectre

de l'air atmosphérique a été utilisé comme spectre de référence. Cette analyse a été réalisée à l'Université Catholique de Louvain en Belgique.

II.2.1.2- Diffractométrie aux rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôt. Si l'analyse élémentaire permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques constitutifs d'un matériau, la DRX permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques. Le principe est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. Les analyses DRX ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens D5000 en utilisant le rayonnement $K\alpha$ de Cu ($k = 1,5418\text{\AA}$).

Les spectres ont été acquis entre 5° et 70° sur goniomètre monté en géométrie « Bragg-Brentano » permettant de maintenir l'échantillon de poudre horizontal. L'identification des phases cristallines a été réalisée à l'aide des fichiers ASTM.

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (69)$$

Avec :

d = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur);

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

II.2.1.3- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un "canon à électrons" et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface, sous l'impact de la sonde électronique, est attiré par le collecteur. Le balayage de la sonde sur l'échantillon est utilisé pour en obtenir une image point par point, ligne par ligne, selon un processus séquentiel. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné (Bouna, 2012).

Le MEB utilisé dans la caractérisation de nos échantillons est de type Jeol JSM 6400 équipé d'un canon à émission de champ et d'un système d'analyse EDX de type Oxford (détecteur Si-Li, programme MK). Les poudres ont été collées sur du scotch de carbone à double-face, ensuite métallisées en déposant un film superficiel d'argent par la méthode de pulvérisation cathodique au moyen d'un métalliseur de type EDWARDS

II.2.1.4- Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD)

- Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin d'étudier le comportement thermique et le taux d'humidité des différents matériaux synthétisés. Ces analyses ont été réalisées à l'Université Catholique de Louvain en Belgique.

Protocole : environ 10 mg d'échantillon sont introduits dans un creuset en céramique préalablement nettoyé à la flamme et taré. L'enregistrement du thermogramme effectué grâce à un thermo-analyseur de marque Mettler Toledo TGA/SDTA 851 TA Instruments SDT 2960, sous flux d'air ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), dans une gamme de température de 25 à 900 °C à une vitesse de 10 °C/min. Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique.

- Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle met en évidence les réactions endothermiques et exothermiques qui ont lieu lors des différentes transformations pouvant se produire au cours du chauffage d'un échantillon de matériau. En analyse thermique différentielle, on enregistre la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et une substance de référence qui

ne manifeste aucun accident thermique dans la zone de température explorée. Généralement, aux réactions endothermiques ($\Delta T < 0$), peuvent correspondre successivement le départ de l'eau absorbée, de l'eau interfoliaire ou de l'eau de constitution. Quant, aux réactions exothermiques ($\Delta T > 0$), elles peuvent correspondre à la formation de nouveaux composés.

II.2.1.5- Analyse de physisorption d'azote

La structure poreuse du catalyseur a été évaluée à partir de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ via des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 , obtenus à l'aide d'un Micromeritics Tristar 3000. Avant l'analyse, environ 150 mg d'échantillon ont été préalablement dégazés à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $5,10^{-3}$ Torr sous vide, pendant 16 h. La surface spécifique, le diamètre des pores et le volume ont été déterminés par des équations mathématiques de BET et de BJH. Cette analyse a été réalisée à l'Université Catholique de Louvain en Belgique.

II.2.1.6- pH-métrie

La mesure du pH est effectuée par la méthode potentiométrique avec un multimètre capable de mesurer également la température, à affichage numérique de marque HANNA HI 9811-5 pH/ $^{\circ}\text{C}$ /EC/TDS (voir Annexe). Pour mesurer le pH, on étalonne le pH-mètre à partir d'une solution tampon ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{K}_3\text{PO}_4$ de pH=6,85).

II.2.1.7- Point de charge nulle

En général, un adsorbant possède des propriétés d'échanges d'ions à la surface. Il existe une relation entre la capacité d'échange et la charge de surface portée par l'adsorbant. Le point de charge nulle représente le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives de cette même surface (il est appelé aussi le point isoélectrique). Il a été déterminé par addition de 20 mL de NaCl de concentration 0,05 mol/L à l'eau distillée dans plusieurs flacons de 50,0 mL, ayant chacun des pH initiaux (pH_i) différents préalablement ajustés entre 3 à 10 par addition du HCl ou du NaOH de concentration 0,10 mol/L. Dans chaque flacon, 50 mg de l'adsorbant ont été ajoutés à la solution et les suspensions ont été agitées à température ambiante pendant 48 heures et les pH finaux (pH_f) des surnageants sont mesurés. La valeur du point de charge nulle (pH_{pzc}) du biosorbant est égale à l'intersection de l'axe qui passe par zéro avec la courbe donnée par l'équation (70) :

$$\Delta\text{pH}(\text{pH}_f - \text{pH}_i) = f(\text{pH}_i) \quad (70)$$

II.2.1.8- Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Vis est une technique de spectroscopie mettant en jeu des radiations lumineuses dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) et du visible (400-800 nm). Dans ces gammes de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes soumis à un rayonnement sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

- Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur l (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu (figure 20). Cette loi permet de définir deux grandeurs :

- Transmittance T : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (71)$$

- Absorbance A:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C \quad (72)$$

Avec :

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau émergent de la solution ;

K : coefficient molaire d'absorption

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm) ;

C : concentration de la solution à analyser ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

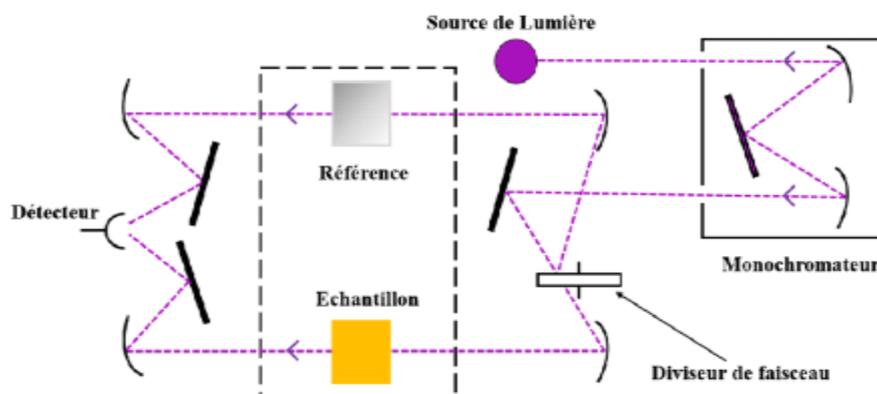


Figure 20 : Principe du spectrophotomètre UV-visible (Yangui, 2016)

Les valeurs d'absorbance ont été déterminées avec un spectrophotomètre UV-visible de marque Aqualytic Spectro Direct, 330-900 nm à l'aide des cuves de longueur 1 cm

II.2.2- Préparations des solutions d'effluents synthétiques

Les solutions mères de concentration 1 g/L de molécules cibles (OG, FG) ont été préparées à l'obscurité afin d'éviter toutes dégradations photo-déclenchées avant l'introduction dans le réacteur. Les solutions filles sont obtenues par dilution de la solution mère avant leur traitement

II.2.3- Protocole expérimental d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode « batch » où le matériau est mis au contact avec l'effluent synthétique.

Au cours de ces expériences, chaque type de colorant (OG et FG) en solution de concentration connue est mise en contact avec une masse (m) d'adsorbant. Le mélange est laissé sous agitation à une vitesse fixée à 450 trs/min avec un agitateur de marque Edmund Bühler GmbH SM-30. Pour déterminer la concentration du colorant, l'échantillon est prélevé du mélange, à l'aide d'une micropipette, puis centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse (marque P. SELECTA) pendant 3 minutes à 1500 trs/min puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde (λ_{max}) de chaque colorant.

II.2.4- Préparation des adsorbants

II.2.4.1- Calcination des échantillons

Des mélanges d'argile et des coquilles d'œufs dans des proportions variables (3 : 1 ; 2 : 2 ; 1 : 3) ont été réalisés. 5 g de chaque mélange a été homogénéisé dans 250 mL d'eau distillée sous agitation à 40 °C pendant 1 heure. La pâte obtenue après décantation est ensuite calcinée à différentes températures (400 °C, 600 °C, 800 °C et 900 °C) pendant 4 heures avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

II.2.4.2- Traitement des adsorbants au plasma

Le bulleur (réacteur secondaire, ~57 cm² de surface de base) est associé au réacteur à plasma (réacteur primaire) vide à l'aide d'un tuyau en téflon de faible diamètre (environ 1 cm de diamètre et de longueur 1m) et une pompe aspirante de marque KNF NEUBERGER de type N86KT,18 d'une pression maximale de 2,5 bars. 10 g d'échantillon sont introduit dans un bulleur, la cible solide entre ainsi en contact avec des espèces hautement réactives générées à température et pression ambiantes pendant 60 minutes. Le dispositif expérimental correspondant est représenté à la figure 21

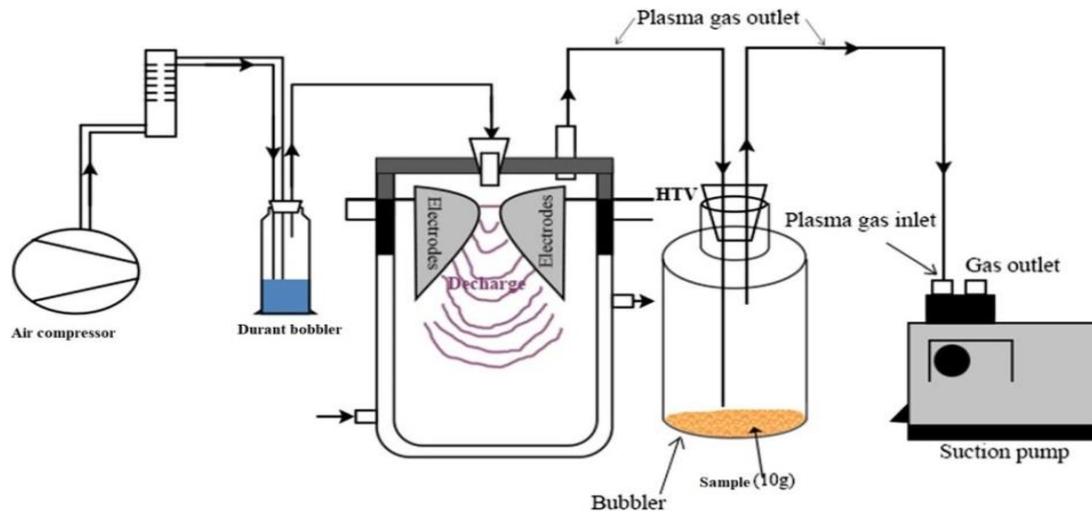


Figure 21 : Dispositif expérimental du traitement plasma glidarc

II.2.5- Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette étude, une modélisation du phénomène d'adsorption par ajustement des données expérimentales aux modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich) et à trois paramètres (Liu) a été entreprise dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre. L'ajustement des valeurs expérimentales aux différents modèles sont réalisés à l'aide du logiciel OriginPro, version 2019, en utilisant le programme de la régression non linéaire. Il est utilisé pour calculer les coefficients des modèles qui décrivent les courbes d'équilibre de sorption et leurs paramètres statistiques. La qualité de l'ajustement des modèles est appréciée par l'examen de la distribution des points expérimentaux par rapport aux courbes des modèles.

II.2.6- Les différentes formes d'erreurs

Une fonction d'erreur est définie pour permettre l'optimisation du processus afin de déterminer et d'évaluer l'ajustement de l'équation de modèle. Dans le cadre de ce travail, nous avons examiné deux formes d'erreurs :

- 1- Déviation standard (SD) ;

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{N-P}\right) \sum_{i=1}^N (q_{i,obs} - q_{i,calc})^2} \quad (73)$$

- 2- Coefficient de détermination ajusté (R^2_{adj}).

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{N-1}{N-P-1}\right) \quad (74)$$

Où N est le nombre de données, P se réfère au nombre de paramètres de l'isotherme utilisé et R^2 le coefficient de corrélation calculé à partir de l'expression suivante :

$$R^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (q_{i,obs} - q_{obs})^2 - \sum_{i=1}^N (q_{i,obs} - q_{i,calc})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{i,obs} - q_{obs})^2} \right] \quad (75)$$

À noter que ces fonctions sont également utilisables pour juger de la qualité de prédiction d'un modèle par rapport à des valeurs expérimentales. Une valeur élevée de R^2_{adj} et une valeur minimale de SD indique que le modèle appliqué décrit convenablement l'isotherme ou bien la cinétique d'adsorption (Brice Takam et *al.*, 2020 ; Cunha et *al.*, 2018 ; Lima et *al.*, 2015 ; Alencar et *al.*, 2012a).

CONCLUSION

Le but de ce chapitre était de présenter les différentes méthodes d'analyse et les procédures de préparation de ces échantillons. Il a également été décrit la technique de traitement par plasma d'air humide. Il ressort donc qu'en dépit de la mise en œuvre facile de la décharge électrique glissante, la préparation des solutions à traiter reste très délicate car elle conditionne les résultats analytiques. Le chapitre suivant décrira les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les interprétations y afférentes.



**CHAPITRE III:
RÉSULTATS ET DISCUSSION**

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, il est question de présenter et de discuter les différents résultats obtenus pour toutes les expériences menées dans le cadre de cette thèse. En premier ressort, il s'agit de vérifier si l'ajout des coquilles d'œufs et la calcination sont susceptibles d'améliorer les propriétés d'adsorption du kaolin.

En second ressort, on étudiera l'influence de la calcination et du traitement plasma sur les propriétés physicochimiques du matériau constitué du kaolin et des coquilles. Enfin on évaluera les capacités du matériau synthétisé dans l'élimination des colorants à travers les études cinétiques et thermodynamiques

III.1- Préparation des échantillons

Des essais préliminaires ont été effectués dans d'élaboration du composite.

III.1.1- Influence de l'ajout des coquilles d'œufs sur les propriétés adsorbantes de la kaolinite

La figure 22 représente le pourcentage d'élimination des colorants FG et OG en fonction de l'ajout des coquilles d'œufs.

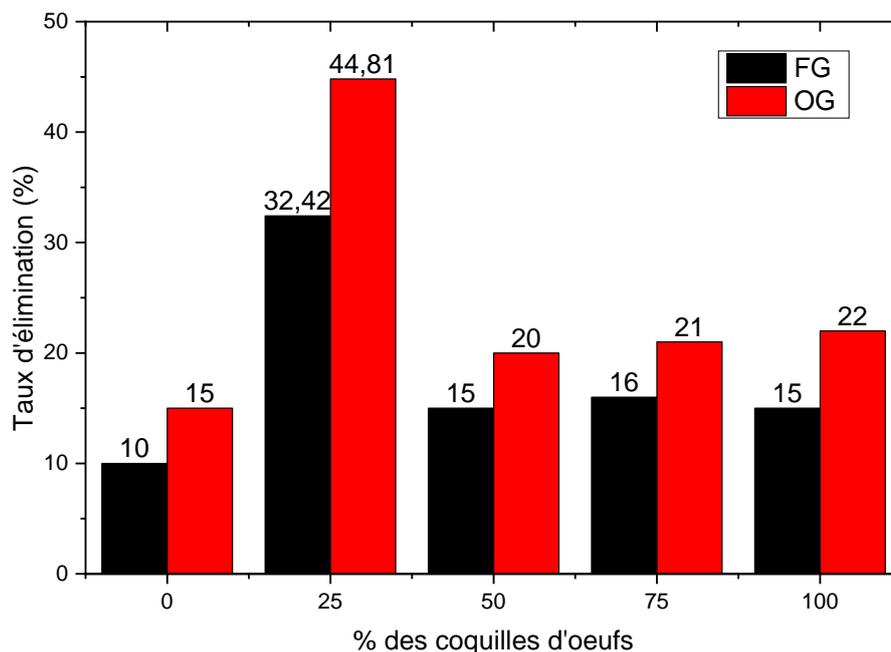


Figure 22: Effet du ratio des composants sur la performance d'élimination

On observe l'augmentation du taux d'élimination des deux colorants avec l'augmentation de la proportion des coquilles d'œufs jusqu'à atteindre le maximum à 25 % de coquilles d'œufs. Puis une diminution du taux d'élimination jusqu'à 15 % et 20 % respectivement pour le FG et l'OG à 50 % en masse de coquille d'œufs. A partir de 50 % en de coquilles d'œufs, le taux

d'élimination reste constant pour les deux colorants. Ce résultat est cohérent avec la littérature (Harabi et al., 2009, Van Passen, 2009). Ceci s'explique par le fait que l'ajout des coquilles d'œuf, constituées essentiellement du carbonate, conduit à la libération d'ions calcium qui favorise la déprotonation de la surface des minéraux argileux et la création de charges négatives (Palomino et Santamarina, 2005). Cet apport en ions calcium peut également conduire à une réaction d'échange cationique. En conséquence, il en résulte une réduction de l'épaisseur de la couche diffuse, qui conduit à un rapprochement des particules et une plus forte attraction qui va engendrer la floculation des particules (Little, 1995 ; Rogers et Glendinning, 2000) qui se traduit par l'augmentation des propriétés d'adsorption du matériau. Au-delà de 25 % en masse des coquilles d'œufs, on a un excès de carbonates qui entraîne un chevauchement des pores adjacents et/ou la création des mésopores (Kaur et al., 2015).

III.1.2- Influence de la température de calcination sur les propriétés adsorbantes du matériau

Afin d'étudier l'influence de la température de calcination sur les propriétés adsorbantes du matériau, des expériences ont été réalisées à des températures 400 °C, 600 °C, 800 °C et 900 °C sur le matériau contenant 25 % de coquilles d'œufs. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 23.

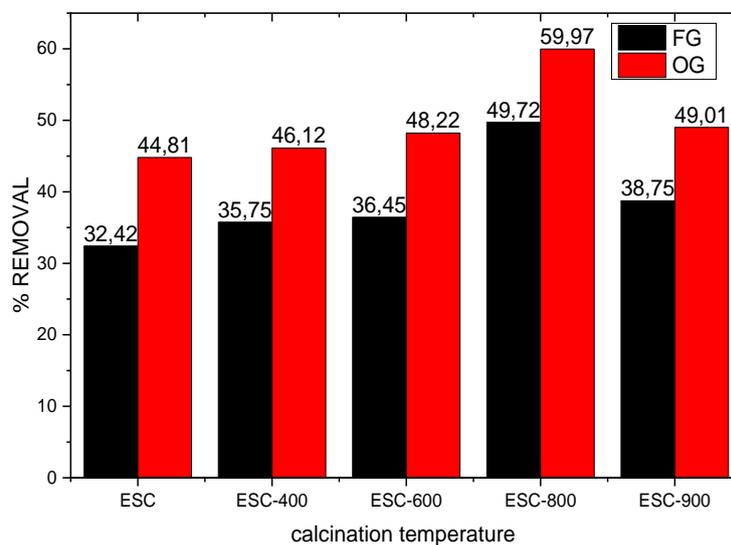


Figure 23: Effet de la température sur le matériau contenant 75% kaolinite/ 25% coquilles d'œufs

D'après la figure 23, nous remarquons que le taux d'élimination des deux colorants croît avec l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 800 °C. Au-delà de cette température, le taux d'élimination du matériau diminue légèrement. En effet, avec l'augmentation de la température, on a d'une part la décomposition endothermique

(déshydroxylation) partielle de la kaolinite avec formation de métakaolinite (Jalajakumari et al., 1986). Cette décomposition s'accompagne d'un phénomène d'effondrement du réseau cristallin de la kaolinite : on passe d'une phase cristallisée (la kaolinite), à un système "désordonné" (la métakaolinite) plus réactif. Par ailleurs, la transition kaolinite-métakaolinite induit des modifications granulaires avec par formation d'agglomérats poreux de plaquettes (Jalajakumari et al., 1989) ; et d'autre part, il se produit la décomposition du CaCO_3 en CaO . (Martirena et al., 2006 ; Traoré et al., 2003 ; Traoré et al., 2007)

Au-delà de 800 °C, la métakaolinite va perdre ses derniers hydroxyles structuraux. Cette perte des hydroxyles coïncide avec un phénomène exothermique de recristallisation de la métakaolinite en phases transitoires que sont la silice et une phase alumineuse plus ou moins substituée en silicium (Chakraborty, 1992, Okada et al., 1986, Sonuparlak et al., 1987, Brown et al., 1985). Ces phases vont évoluer, ensuite, vers la phase stable qui est la mullite (El Qacimi et al., 2019). Cette recristallisation a pour conséquence la diminution de la réactivité du matériau (Moodi et al., 2011)

Le matériau obtenu à 800 °C et noté ESC-800 a été soumis à un traitement au réacteur plasma et nommé ESC-800/PL. Dans suite de ce travail, on fera l'étude comparative des caractéristiques physico-chimiques des adsorbants ESC, ESC-800 et ESC-800/PL afin d'évaluer l'influence de la calcination et du traitement au plasma glidarc

III.2- Caractérisation des adsorbants

III.2.1- Spectres Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

L'analyse spectrométrique IRTF des matériaux ESC, ESC-800 et ESC-800/PL été effectuée pour déterminer les principales fonctions présentes à la surface des différents matériaux ; les spectres obtenus sont présentés par la figure 24 ci-dessous :

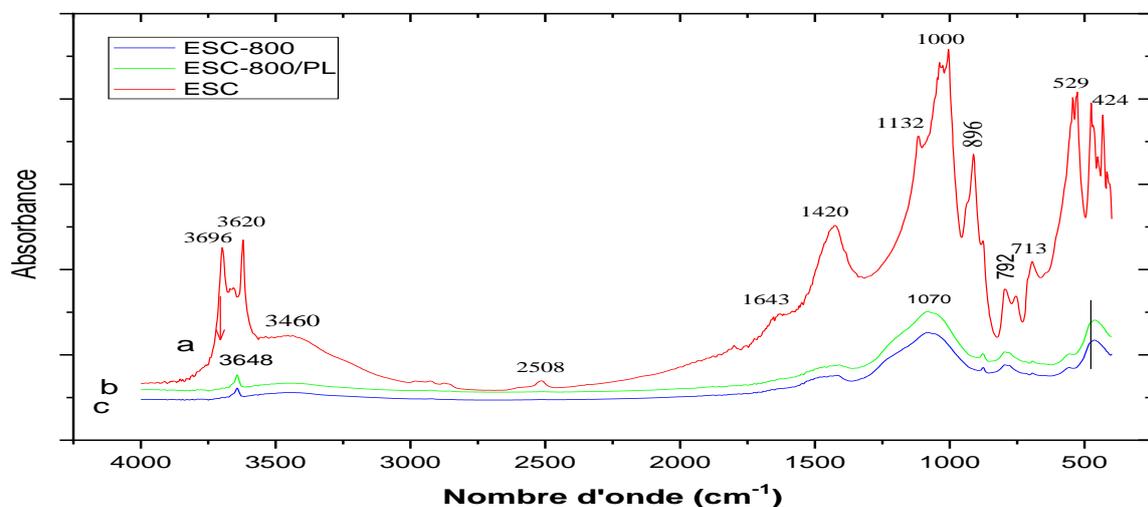


Figure 24: Spectre infrarouge (a) ESC, (b) ESC-800 et ESC-800/PL

Sur la figure 24a on observe deux pics d'absorption entre 3620 et 3696 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles O-H structurels caractéristiques de la kaolinite (Heah et al., 2012). Les bandes à 3460 et 1643 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement O-H de l'eau adsorbée. Les pics d'absorption situés entre 1132 et 748 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O. Le pic d'absorption entre 896 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH. Les bandes à 792 et 752 cm^{-1} correspondent aux liaisons Si-O-Al^{IV} et 529 à Si-O-Al^{VI}. Le pic autour de 1000 cm^{-1} et la bande entre 450-550 cm^{-1} résultent de la combinaison des vibrations des groupes Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al et Si-O-Fe (Farmer, 1974 ; Marel et al, 1976 ; Russell et Fraser, 1994 ; Socrates, 1994 ; Njoya et al, 2007 ; Boudchicha, 2010). La zone de 794 cm^{-1} à 754 cm^{-1} correspond à la présence du quartz. Les pics dans la gamme 400-800 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation Ti-O et Ti-O-Ti (Jensen et al., 2005 ; Yuan et al., 2006) et confirment la présence de phases de TiO₂. Tandis que les pics caractéristiques des carbonates de la calcite ont été détectés à 2508,1420, 1080, 883 et 713 cm^{-1} (Farmer, 1974). Ces observations confirment la présence de la kaolinite et de la calcite.

Sur la figure 23b on observe la disparition des bandes relatives à la présence de la kaolinite. Ainsi que, les bandes caractéristiques des liaisons OH qui montre la déshydroxylation (Bich, 2005) tandis qu'il y'a apparition de nouveaux pics. La région autour de 1000 cm^{-1} contient des bandes intenses attribuées aux vibrations asymétriques d'élongations Si-O dans les groupes Si-O-Si et Si-O-Al. Cette bande caractéristique la liaison Si-O qui peut être observée à ~1090 cm^{-1} dans le métakaolin, est déplacée vers des fréquences plus basses c.à.d. ~1070 cm^{-1} dans le matériau peut être dû à l'incorporation du CaO (Tchakouté et al., 2020). Les autres bandes caractéristiques d'un silico-aluminate désordonné observée à 811 et 464 cm^{-1} peuvent être attribuée respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons Al-O et aux vibrations de déformation Si-O-(M) (M = Si ou Al) dans le plan (He et al., 2016). Le pic à 3648 cm^{-1} observé correspond à la liaison O-H de Ca(OH)₂ dans le composite (Król et al., 2016).

Le spectre de ESC-800/PL (figure 23c) présente la même allure que celui de ESC-800 toutefois, on observe l'augmentation des intensités. Ainsi l'augmentation des bandes dans les intervalles 558-567 cm^{-1} et 871-875 cm^{-1} peuvent être attribuer aux vibrations d'élongations des liaisons O-CaO (Andrews et al., 1996).

L'élargissement de la bande autour de 1070 cm^{-1} confirme que ce matériau est bien différent de ESC-800. En effet, cette bande large est attribuable à la vibration d'élongation asymétrique

des liaisons Si-O et Al-O dans les tétraèdres SiO₄ et AlO₄ (Rovnanik, 2010 ; Youssef et al, 2010).

III.2.2. Diffraction des rayons X

L'analyse des échantillons par DRX a été réalisée et les diffractogrammes sont présentés sur la figure 25

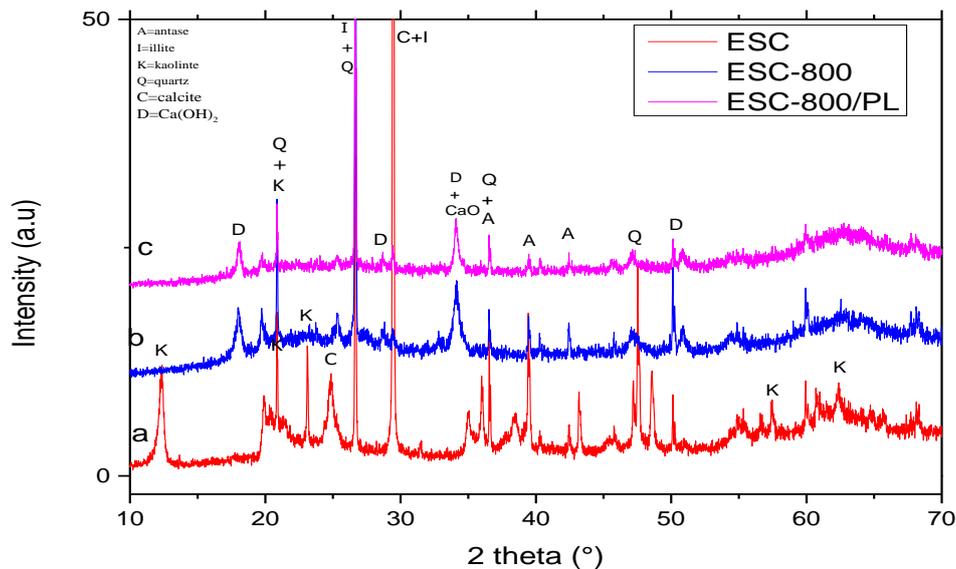


Figure 25: Diffractogrammes des rayons X (a) ESC, (b) ESC-800 et ESC-800/PL

La figure 25a, montre des pics de diffraction à 20,9°, 26,6°, 50,1°, et 36,5° qui peuvent être attribués au quartz (JCPDS 46-1045). Les pics aux valeurs 2θ de 25,3°, 36,9°, 37,8°, 38,6°, et 48,0° sont caractéristiques de l'anatase (JCPDS 21-1272). Les pics à 12,3°, 62,4°, 25,0°, 56,7°, et 20,6° sont des caractéristiques de la kaolinite (JCPDS 14-164). Alors que les pics à 26,1°, 8,1°, 17,1°, 45,1°, et 29,1° sont attribués à l'illite (JCPDS 26-911)

Le diffractogramme du matériau ESC-800 (Figure 25b), montrent la présence des phases cristallisées tels que le CaO, l'illite, le quartz et l'anatase ; disparition des pics caractéristiques de la kaolinite. De plus, il est observé la présence d'un dôme centré à 26° (2θ) traduisant la formation de la métakaolinite (Ambroise et al., 1985 ; Inocente et al 2021).

Le diffractogramme du matériau ESC-800/PL (Figure 25c), similaire à celui de ESC-800/PL. Ceci montre qu'il n'y a pas eu formation de nouvelles phases cristallines ni destruction des phases cristallines existantes. Cependant, on note une diminution des intensités des pics, ce qui serait une conséquence d'une légère déformation des cristaux de surface à la suite des multiples impacts avec les espèces du plasma. Par ailleurs, la rupture de certaines liaisons de surface du matériau qui pourrait induire certaines réorganisations au niveau des particules des

cristaux. Ce résultat est confirmé par les travaux de Lapcik et *al.* (Lapcik et *al.*, 2012) qui affirment que le traitement par plasma conduit à la distorsion de son réseau cristallin.

Cela nous permet de penser que les variations d'intensités observées seraient plus liées aux effets physiques du plasma plutôt qu'à leurs effets chimiques. Ainsi, les chocs entre espèces lourdes, électrons de haute énergie du plasma et les cristaux du matériau provoqueraient ces variations d'intensités (Yavuz et *al.*, 2013). Ainsi, l'exposition au plasma d'arc électrique glissant induit des modifications de surface sans influencer de manière significative la cristallinité du matériau. De ce fait, le matériau traité au plasma glidarc garderait ses propriétés en rapport avec la structure macroscopique du matériau.

Par ailleurs, cette diminution de l'intensité des pics peut être aussi attribué à la réaction pouzzolanique se produit en solution (dissolution / précipitation) entre la silice et l'alumine provenant de la dissolution de la pouzzolane, et l'hydroxyde de calcium (CH) issu de l'hydratation du ciment, en formant des silicates calciques hydratés (C-S-H) et aluminates calciques hydratés (C-A-H) qui précipitent sous forme de gel durcissant en une structure amorphe selon les équations suivantes (Cabrera et *al.*, 2000 ; Rojas et *al.*, 2001):



III.2.3- Analyse de physisorption d'azote

La figure 26a met en exergue les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (N₂) sur les surfaces des échantillons ESC, ESC-800 et ESC-800/PL

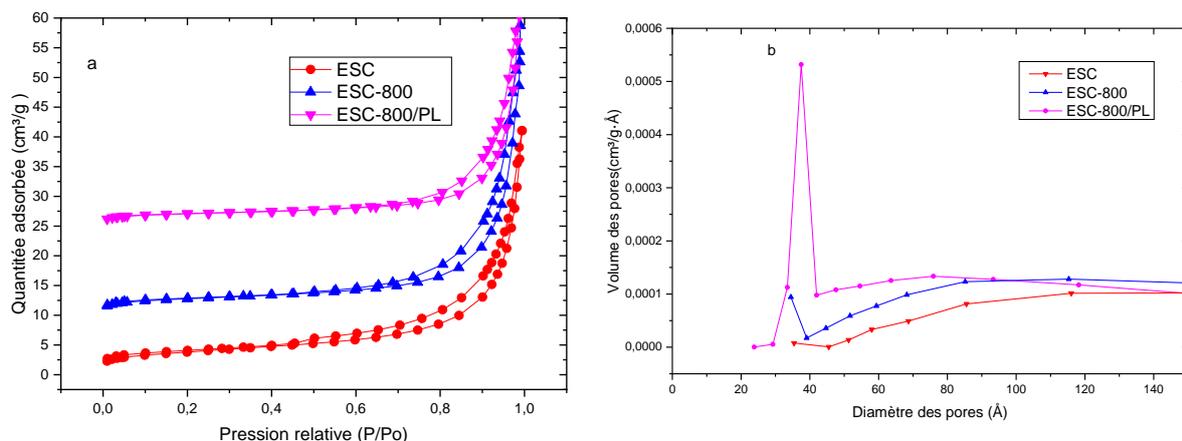


Figure 26: (a) Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote de ESC, ESC-800 et ESC-800/PL ; (b) Courbe de distribution des pores de chaque matériau.

Les trois matériaux présentent une isotherme de type II selon la classification de l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) avec une boucle d'hystérésis de type H3 apparaissant dans le domaine $P/P_0 = 0,1-1$, ce type d'isotherme est donné par les agglomérats non rigides de particules en forme de plaquette. Cette description correspond à la description classique de la kaolinite. Le caractère mésoporeux est confirmé par la Figure 26b qui montre la courbe de distribution de la taille des pores (micrographie) calculée à partir de la branche de désorption à travers la méthode BJH et affiche un maxima dans une gamme de 25 à 40 nm pour ESC-800/PL. Le tableau VI résume les propriétés texturales des différents matériaux.

Tableau VII: Surface BET, diamètre et volume des pores de ESC, ESC-800 et ESC-800/PL

Echantillons	ESC	ESC-800	ESC-800/PL
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	14	76.	89
Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,149	0,148	0,161
Diamètre des pores (Å)	326,137	377,149	666,125

D'après le tableau VII, on observe que ESC présente une plus faible surface spécifique due à la formation d'agrégats lorsque la kaolinite et les coquilles d'œufs ont été mélangés et, également à la présence d'impuretés incorporées dans les pores. En outre, la littérature a rapporté que la kaolinite brute a une faible surface spécifique (comprise entre 15 et 20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en raison de ses feuilles d'aluminosilicate en couches et présenterai une faible capacité d'adsorption des polluants organiques (Luo et *al.* 2017). De même, la calcite présente une faible surface spécifique et une faible porosité (Bang et *al.* 2012). Cependant, l'amélioration des propriétés texturales observée sur ESC-800 peut être due d'une part à changement de structure lors de la transformation de la kaolinite en métakaolinite et de la dissolution de la silice par le CaO. Des résultats similaires ont été rapporté par Luo et *al.*, en 2017 lors de la calcination de la kaolinite à 800 °C, (Luo et *al.* 2017) et par Konan et *al.*, en 2009 lors de l'étude des interactions entre le metakaolin et la chaux. En plus, cette modification résulterait du dégagement du CO_2 lors de la transformation du CaCO_3 en CaO comme le montre les résultats des analyses thermiques

On observe également une augmentation des propriétés texturales sur le matériau ESC-800/PL dû à la dispersion des agrégats (confirmée par la MEB) en raison de l'impact à haute pression (Kwon et *al.*, 2019). Le bombardement des espèces chimiques dans leur état excité

peut induire la création de nouveaux sites actifs en surface et la réduction des agglomérations des particules

III.2.4- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/TG)

Ce type d'analyse permet de déterminer l'évolution thermique d'un échantillon en fonction du temps ou de la température. L'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à l'analyse thermogravimétrie (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. L'analyse thermique différentielle mesure la différence de température entre l'échantillon et un creuset vide servant de référence.

Les figures 27, 28 et 29 présentent respectivement les thermogrammes d'ATD et d'ATG de ESC, ESC-800 et ESC-800/PL

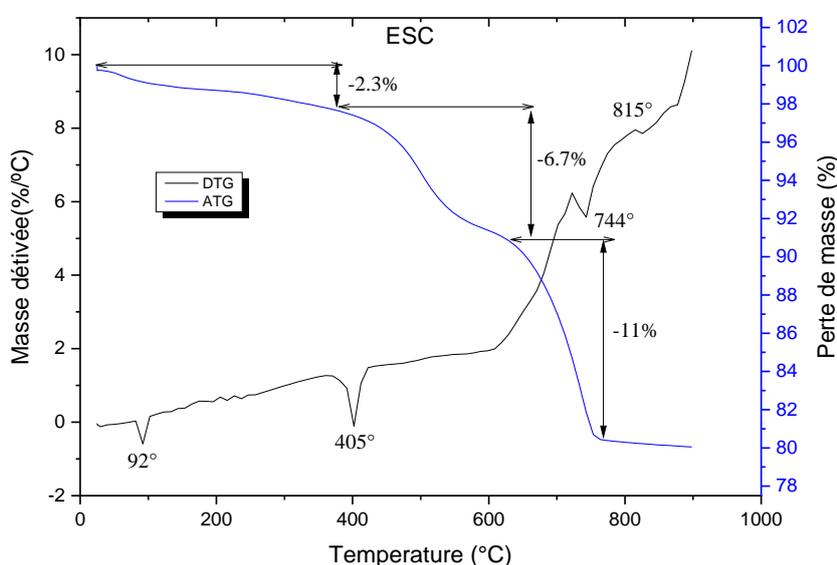


Figure 27: Thermogrammes d'ATD et d'ATG de ESC

Le thermogramme d'ATD/ATG de ESC présente, trois phénomènes endothermiques et un phénomène exothermique avec une perte totale en masse estimée à 20 %. Le pic endothermique à 92 °C avec une perte de masse de 2,3 % est attribué à la perte d'eau libre physisorbée (Perera et *al.* 2007), le deuxième pic autour de 405 °C avec une perte de masse de 6,7 % attribuée à la déshydroxylation partielle irréversible de la kaolinite où l'eau de structure est éliminée selon un mécanisme de diffusion qui aboutit à la formation d'un matériau amorphe « le métakaolin » (Daou et *al.*, 2020) selon l'équation suivante :



Le pic endothermique enregistré à 722 °C avec une perte de masse d'environ 11 % peut être attribué à la décomposition de la calcite CaCO_3 , le principal constituant de la coquille d'œuf en oxyde de calcium CaO et en dioxyde de carbone CO_2 (Harabi et al., 2014).

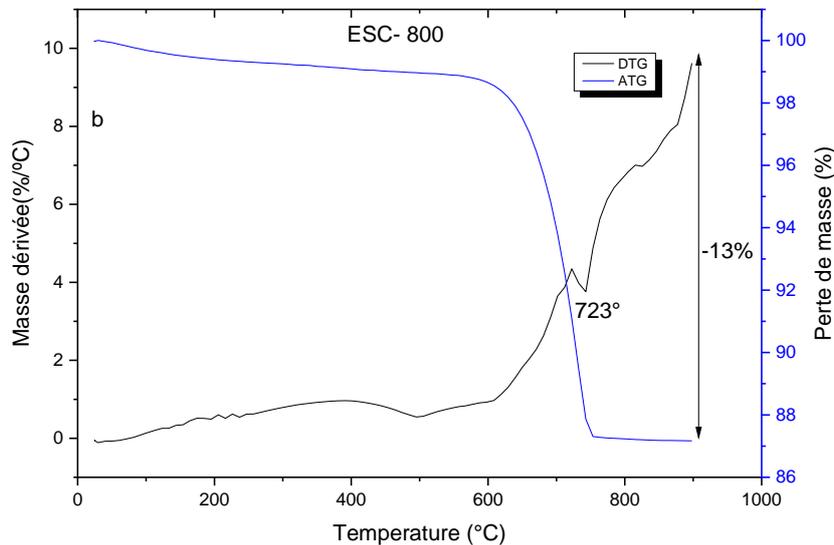


Figure 28: Thermogrammes d'ATD et d'ATG de ESC-800

L'échantillon ESC-800 présente une large bande de faible intensité centrée à environ 350 °C et étendue à environ 500 °C avec une perte de masse de 13 % associée à l'eau interstitielle (Tamburini et al., 2017). Le phénomène exothermique autour de 700 °C indique que la majeure partie de l'eau se trouve dans les pores où elle hydrate les actions nécessaires pour l'équilibre de charge électrique associée aux substitutions Si/Al (Autef et al., 2013). Le pic endothermique à 723 °C résulterait de la décomposition du CaCO_3 résiduel qui a résisté au premier processus de calcination.

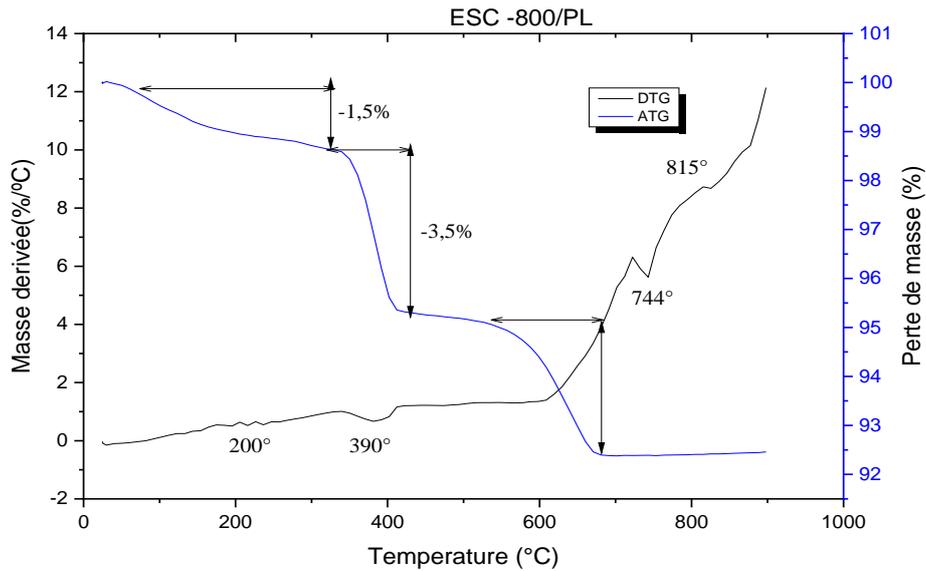


Figure 29: Thermogrammes d'ATD et d'ATG de ESC-800/PL

Sur la figure 29, on observe que le thermogramme d'ATG de ESC-800/PL présente trois pertes de masse qui peuvent être associées trois phénomènes différents. La première perte (1,5 %) peut être due à la libération de l'eau libre adsorbée sur la surface du matériau pendant le traitement au plasma. Par ailleurs, la présence du pic endothermique à environ 200 °C peut être lié à une structure plus définie dans le matériau ou à la présence d'une phase de métakaolin n'a pas été complètement transformée (Fardjaoui, 2018). La deuxième étape (-3,1 %) avec un pic endothermique observée entre 340 et 420 °C, est caractéristique du processus de déshydroxylation dans la structure interne du matériau (Kamseu et *al.*, 2010). La dernière étape avec une perte de masse d'environ 3 % et un pic endothermique à 744 °C correspond également à la décomposition du CaCO₃ résiduel comme observé précédemment

III.2.5- Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX

A l'aide du microscope électronique à balayage équipé par un instrument EDX, nous avons analysé les effets des différents traitements sur la morphologie des particules du matériau afin d'obtenir des informations supplémentaires qui pourront contribuer à l'identification des modifications observées par analyses minéralogiques. La figure 30 suivante montre les micrographes de la MEB et de l'EDX du matériau ESC

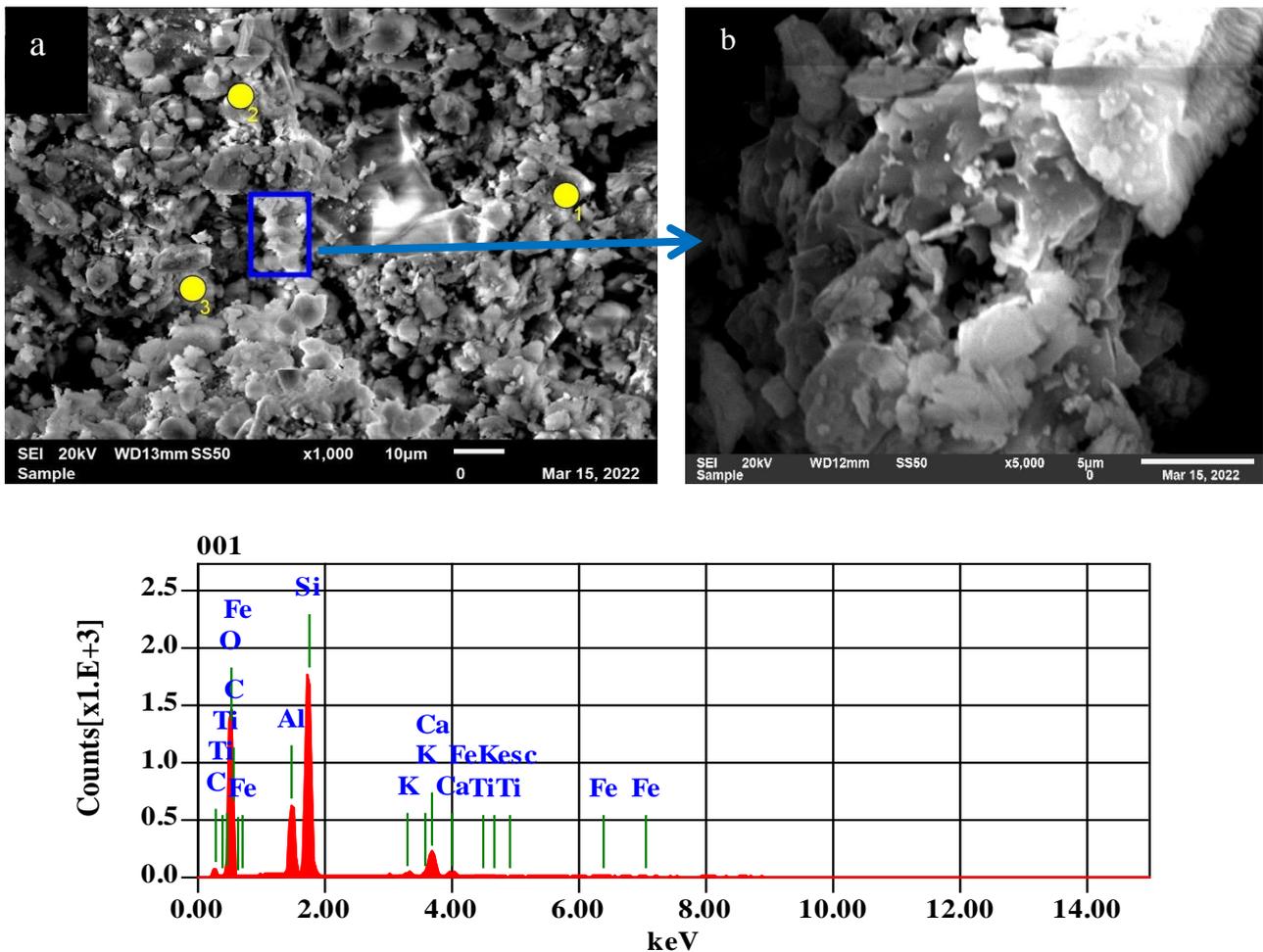


Figure 30: Micrographes de la MEB et EDX du matériau ESC

L'observation des micrographes de la MEB du matériau ESC (figure 30a) montre la présence d'une structure formée des amas de particules de dimension hétérogène. Pour un grossissement plus élevé (5 μm) (figure 30b), nous observons de grosses cavités de formes irrégulières. Cet aspect a également été observé dans plusieurs études (Bell, 1996 ; Boardman et *al.*, 2001). Les résultats similaires ont été obtenus par Maubec en 2010 lors de l'étude des interactions entre les argiles et la chaux lors du traitement des sols.

Le spectre EDX (figure 30c) du matériau ESC montre que qu'il est constitué des éléments Al, Si, C, Fe, Ca, Ti et O. Ces résultats confirment ceux trouvés par l'analyse DRX qui a révélé aussi la présence de ces éléments sous forme de calcite (CaCO_3) et d'oxydes : Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO et TiO_2 . La figure 31 montre les micrographes de la MEB et de l'EDX du matériau ESC-800

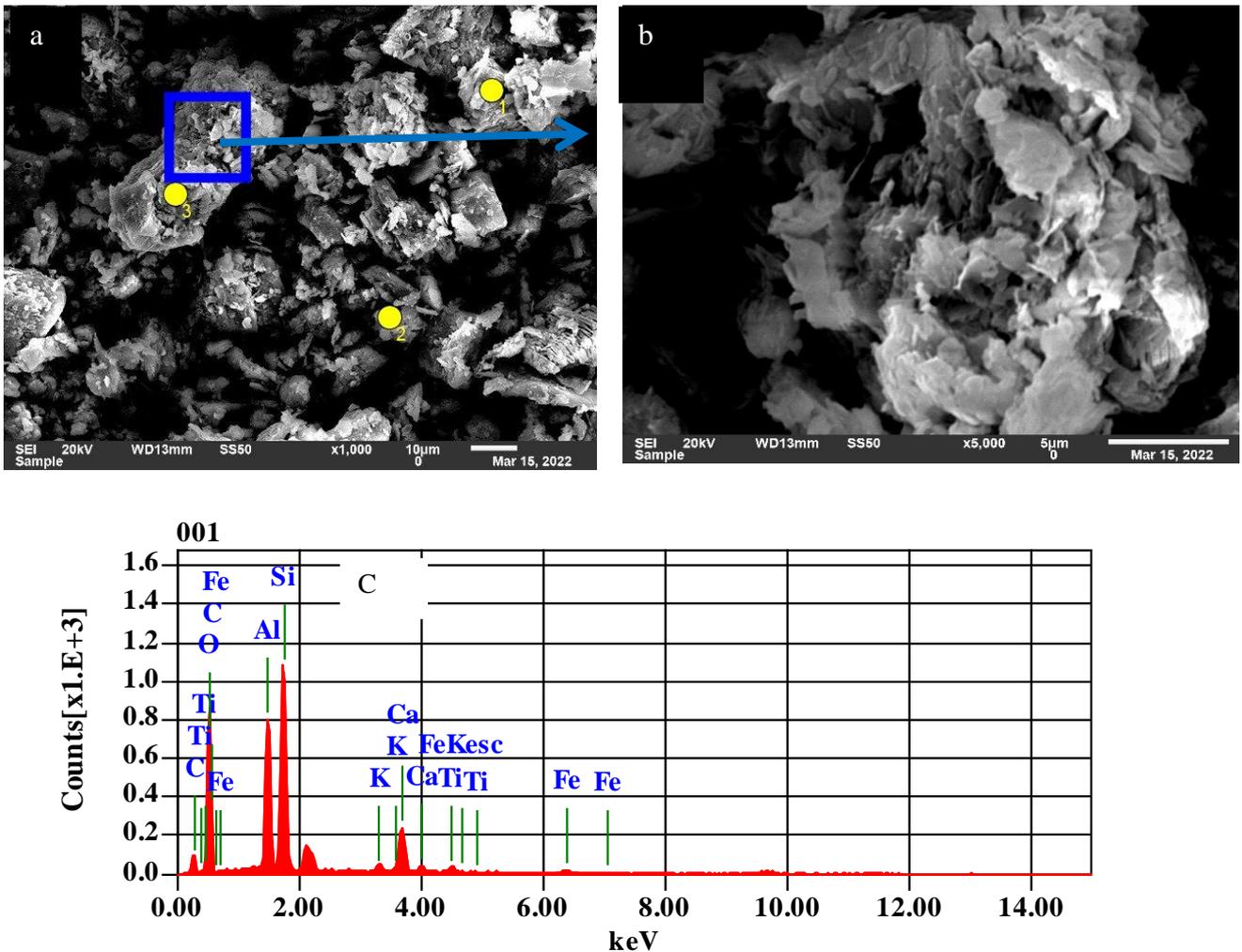


Figure 31: Micrographes de la MEB et EDX du matériau ESC-800

L'observation des micrographes de la MEB du matériau ESC-800 montre que la calcination a énormément modifiée la structure du matériau. En effet, on note la formation des agrégats de particules de dimensions variables. L'agrégation de particules résulte d'une attraction interparticulaire (Lagaly, 2006) qui, dans notre cas, sont la métakaolinite et le CaO. Pour un grossissement plus élevé (5 μm) (figure 31b), nous observons que la surface d'une particule se présente sous forme d'un agrégat de feuillets liés les uns aux autres. Cet aspect a également été observé dans plusieurs études (Bell, 1996 ; Boardman et *al.*, 2001). La figure 32 suivante montre les micrographes de la MEB et de l'EDX du matériau ESC-800/PL.

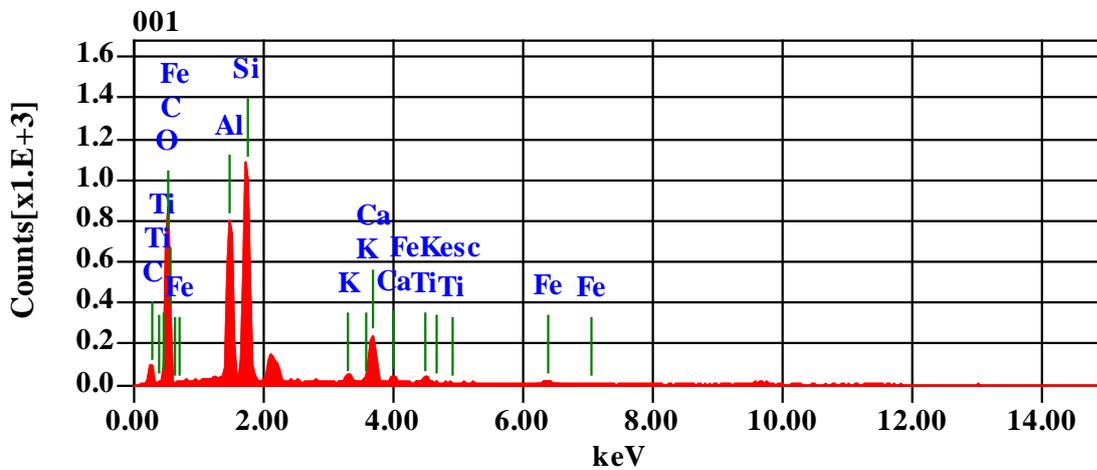
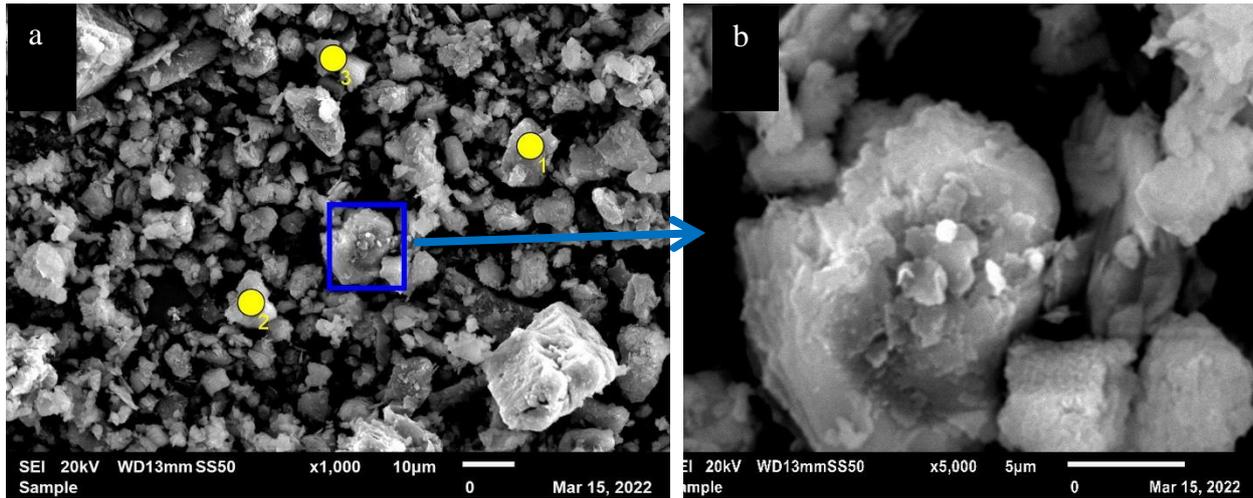


Figure 32: Micrographes de la MEB et EDX du matériau ESC-800/PL

L’observation des micrographes de la MEB du matériau ESC-800/PL montre des changements microstructuraux significatifs à la surface du matériau. On peut y voir la des fines particules de formes et dimensions régulières et la présence de nombreux pores. Ainsi, les électrons de haute énergie et d'autres espèces lourdes générées dans le plasma tendent à effriter les particules de surface du matériau suite aux impacts.

Le tableau VIII présente la composition élémentaire de ESC, ESC-800 et ESC-800/P déterminée par EDX.

Tableau VIII: Composition élémentaire de ESC, ESC-800 et ESC-800/P déterminée par EDX.

Eléments	ESC (% masse)	ESC-800 (% masse)	ESC-800/PL (% masse)
C	32,63	15,73	24,00
O	43,00	46,86	42,91
Al	2,28	14,21	7,10
Si	19,20	16,76	13,49
Ca	2,53	5,29	9,49
Ti	0,01	0,44	0,23
Fe	0,35	0,71	0,78
Total	100,00	100,00	100,00

L'analyse des données le tableau VIII montrent que dans ESC-800, il y'a une diminution significative des taux de carbone par rapport à ESC. Ceci est dû au dégagement de CO₂ lors de la conversion du CaCO₃ en CaO pendant la calcination (Niju et *al.*, 2014). Par ailleurs, l'augmentation des taux de d'aluminium et calcium traduit la formation des aluminosilicates calciques.

III.2.6- pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) des matériaux

Les résultats du pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) de ESC, ESC-800 et ESC-800/PL sont présentés sur la figure 33 suivante :

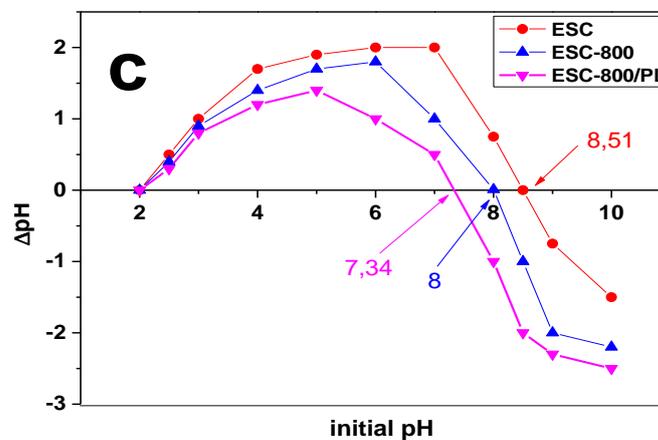
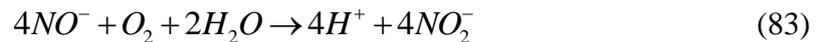
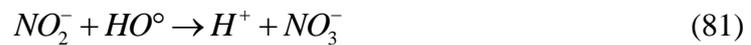
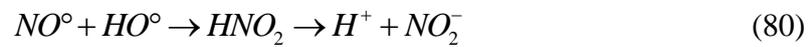


Figure 33: pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) de ESC, ESC-800 et ESC-800/PL

De la figure 33, on observe une diminution du point de charge nulle qui passe de 8,51, 8,00 et 7,34 respectivement pour ESC, ESC-800, et ESC-800/PL. La différence pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) de ESC et ESC-800 pourrait s'expliquer d'une part, par le fait qu'il y a moins de groupes hydroxyles dans le matériau calciné que dans le non calciné en raison de la déshydroxylation (Araujo et al., 2013) et d'autre part, par la réaction pouzolanique qui consomme les ions calcium (Garcia-Diaz, 1995). La diminution du pH_{PCN} de l'ESC-800/PL à 7,34 peut être attribuée à l'effet acidifiant du plasma glidarc en raison la dissociation ou de la recombinaison de plusieurs espèces initiées par les molécules d'eau présentes dans le gaz plasmagène. Cette dissociation d'espèces pour les uns et la recombinaison pour les autres conduit à la formation de protons (comme le montre les équations 80 à 83 (Brisset et Hnatiuc, 2012) qui entrent en contact avec la surface du matériau :



Le paragraphe suivant présentera l'étude de l'adsorption de deux colorants, Fast green (FG) et Orange G (OG), sur les trois matériaux ESC, ESC-800 et ESC-800/PL respectivement afin dans la perspective de mise en application du matériau synthétisé dans la dépollution des eaux usées

III.3- Adsorption du Fast green (FG) et de l'Orange G (OG) sur ESC, ESC-800 et ESC-800/PL

III.3.1- Effet du pH initial

Le pH de la solution joue généralement un rôle essentiel dans l'adsorption des colorants en solution aqueuse. L'effet de ce paramètre sur l'adsorption des colorants OG et FG de la phase aqueuse en utilisant les adsorbants ESC, ESC-800, et ESC-800/PL à une dose constante de 0,5 g/500 mL a été étudié dans la gamme de pH de 3-10. Les résultats sont présentés sur les figures 34a et 34b. (Conditions opératoires : Température : 298 K ; masse de adsorbants 0,5 g / 500 mL ; $[FG]_i = 15 \text{ mg. L}^{-1}$; $[OG]_i = 50 \text{ mg. L}^{-1}$)

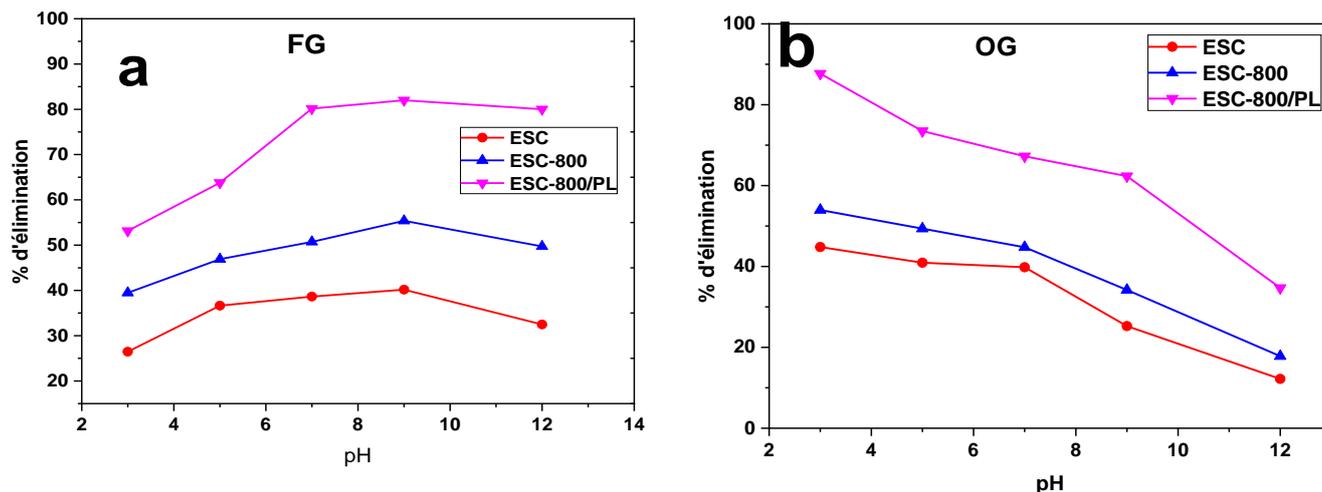


Figure 34: Influence du pH sur l'adsorption de FG (a) ; OG (b) sur les adsorbants ESC, ESC-800 et ESC-800/PL.

On peut observer que le taux d'élimination diminue avec l'augmentation du pH pour OG. En effet, pour des valeurs de pH allant de 3 à 10, le taux d'élimination du colorant OG diminue de 45 à 12 %, 60 à 19 %, et 88 à 35 % respectivement pour les adsorbants ESC, ESC-800, et ESC-800/PL tandis que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation du pH pour FG. En effet, pour ces mêmes valeurs de pH, le taux d'élimination du colorant FG augmente de 26 à 40 %, 30 à 50 %, et 53 à 80 % respectivement pour les adsorbants ESC, ESC-800, et ESC-800/PL

Cette dépendance au pH peut être liée à la valeur de la charge au point zéro nul (pH_{PCN}) qui est de 8,11, 7,19, et 7,14, respectivement pour ESC, ESC-800, et ESC-800/PL. En effet, lorsque le milieu est acide ($pH < pH_{PCN}$), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive, selon le mécanisme suivant : $SOH + H^+ \rightarrow SOH_2^+$ ($S = Al, Si$) et il s'établira ensuite des interactions électrostatiques entre ces adsorbants et la molécule de l'OG (colorant anionique). Une tendance similaire a été précédemment rapportée par Prola et *al.* (2013) au cours de l'élimination du rouge réactif 120 en utilisant des coquilles de *Jatropha curcas*.

Pour FG, une augmentation du pH conduit à une augmentation du taux d'élimination en raison des forces d'attraction entre le colorant et la surface des matériaux dans le milieu alcalin. Pour un $pH > pH_{zpc}$, la surface est chargée négativement et le colorant FG dissous est chargé positivement. Cela confirme l'adsorption optimale du colorant FG à des valeurs de pH alcalines (pH 9) par des attractions électrostatiques (Imangwa et *al.*, 2017 ; Takam et *al.*, 2017). Dans la suite du travail, le pH initial a été fixé à 7,0 pour le Fast Green et à 3,0 pour

l'Orange G. Cette partie nous a permis de montrer l'efficacité des traitements sur les propriétés d'adsorption du matériau. A présent, il sera question de faire l'étude du mécanisme de la cinétique et la modélisation des isothermes d'adsorption du matériau synthétisé (ESC-800/PL) afin de comprendre le mécanisme du processus et d'estimation de ses performances pour l'élimination des polluants.

III.3.2- Effet de la masse d'adsorbant

Pour mettre en évidence l'influence de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption, les expériences ont été réalisées avec différentes masses. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 35(a) et 35 (b) ; Conditions : Température : 298 K ; ; $pH_{FG} = 7$; $pH_{OG} = 3$; $[FG]_i = 20 \text{ mg. L}^{-1}$; $[OG]_i = 50 \text{ mg. L}^{-1}$.

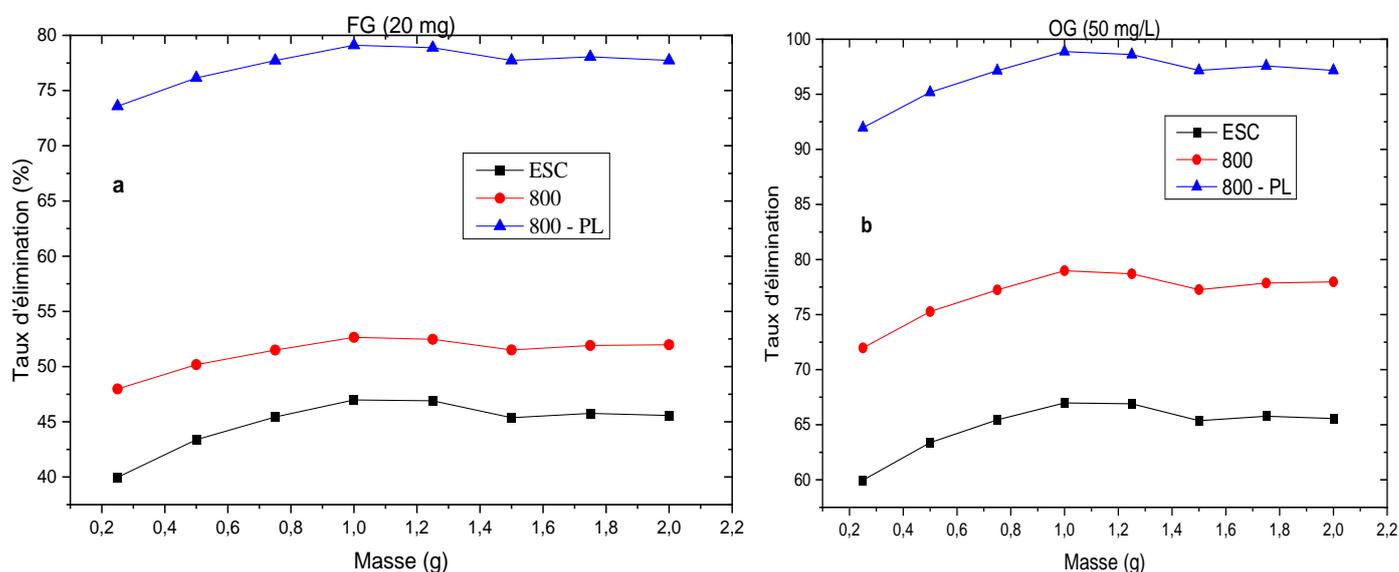


Figure 35: Influence de la masse sur l'adsorption de FG (a) ; OG (b) sur les adsorbants ESC, ESC-800 et ESC-800/PL.

Nous observons que les taux élimination augmentent avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à atteindre le maximum à 1 g, avec les taux d'élimination de FG 79,11, 52,65 et 46,98 % pour ESC-800-PL, ESC-800 et ESC respectivement et pour OG nous avons les taux d'élimination de 98,88, 78,98 et 66,98 % pour ESC-800-PL, ESC-800 et ESC respectivement, avant de décroître légèrement pour les deux colorants. L'augmentation de la masse d'adsorbant implique une grande surface de contact ou d'échange adsorbant-adsorbé, et par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs disponibles. Par contre, la diminution des taux d'élimination dû au fait qu'une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une

diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant. Les résultats similaires ont été obtenus par Soumia en 2015 (Soumia, 2015) lors de l'étude de l'influence de la masse de l'argile activée sur l'adsorption du Blue Derma R67.

III.3.3- Influence du temps de contact

L'influence du temps de contact sur l'élimination de l'OG a été étudiée à partir de trois adsorbants ESC, ESC-800, ESC-800/PL afin d'évaluer l'efficacité du composite synthétisé. Pour cela, nous avons travaillé dans les conditions optimales obtenues précédemment (température : 298 K ; masse de l'adsorbant : 1 g/ 500 mL ; Conditions : Température : 298 K ; $pH_{FG} = 7$; $pH_{OG} = 3$; $[FG]_i = 15 \text{ mg. L}^{-1}$; $[OG]_i = 50 \text{ mg.L}^{-1}$). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 36.

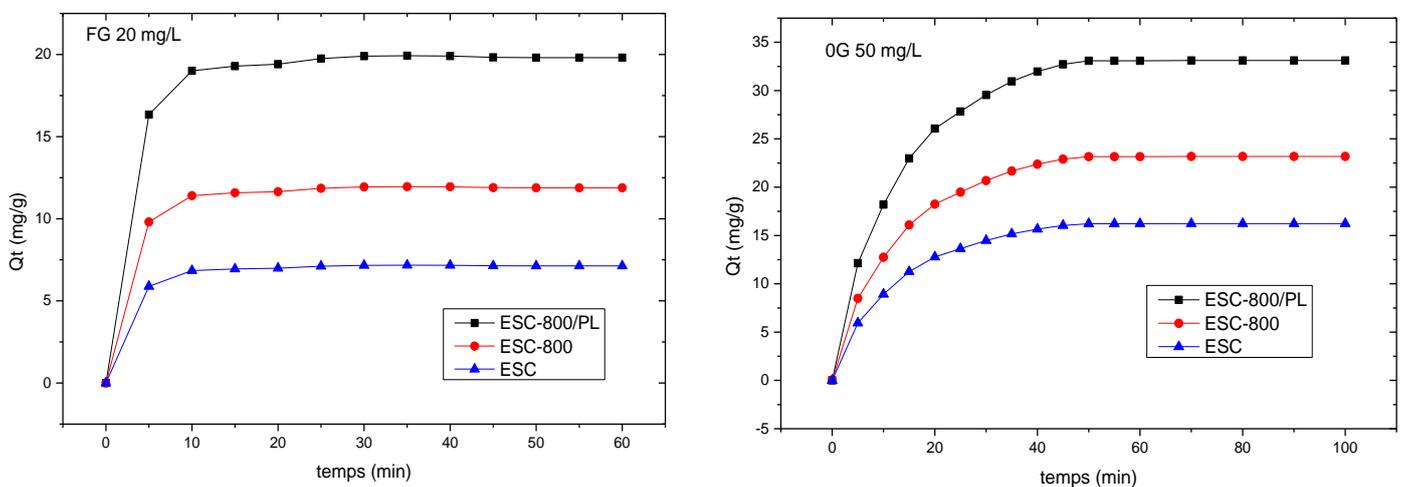


Figure 36: Influence du temps de contact sur l'adsorption de FG (a) ; OG (b) sur les adsorbants ESC, ESC-800 et ESC-800/PL.

Nous remarquons que pour chaque colorant, les trois courbes présentent la même allure. Pour les deux colorants, il y a une forte augmentation de la capacité d'adsorption pendant les premières minutes, suivie d'une augmentation légère jusqu'à atteindre un état d'équilibre au bout de 45 min pour OG avec les capacités d'adsorption de 30,96, 21,67 et de 15,17 mg.g^{-1} pour ESC-800-PL, ESC-800 et ESC respectivement. En revanche, le temps d'équilibre pour le FG est 30 min et les capacités d'adsorption de 19,80, 11,92 et 7,20 mg.g^{-1} ont été obtenues pour ESC-800-PL, ESC-800 et ESC respectivement. Cela peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface des matériaux adsorbants beaucoup plus important puis il y a diminution de ces sites jusqu'à saturation.

Les résultats précédents montrent que le matériau ESC-800/PL présentent les meilleures capacités d'adsorption par rapport ESC-800 et ESC. Pour la suite de cette étude, nous nous focaliserons sur le matériau ESC-800/PL ainsi synthétisé.

III.4- Modélisation de la cinétique d'adsorption sur le matériau ESC-800/PL

Il existe dans la littérature plusieurs modèles avec leurs formes linéaires et non-linéaires pour comprendre le mécanisme de processus et l'estimation des performances des adsorbants pour l'élimination des polluants. Dans ce travail, nous avons testé les modèles de Pseudo-premier ordre, Pseudo-second ordre, Elovich et la diffusion intra-particulaire sous forme non linéaire.

III.4.1- Modèles pseudo-premier ordre, Pseudo-second ordre et Elovich

L'effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants (FG et OG) a été évalué avec l'adsorbant ESC-800/PL. La figure 37 présente les cinétiques d'adsorption ajustées par des modèles non linéaires de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et d'Elovich et les valeurs des paramètres correspondants sont présentées dans le tableau X ; (Conditions : dose l'adsorbant : 0,5 g / 500 mL ; le pH : 3 et 7 pour OG et FG respectivement)

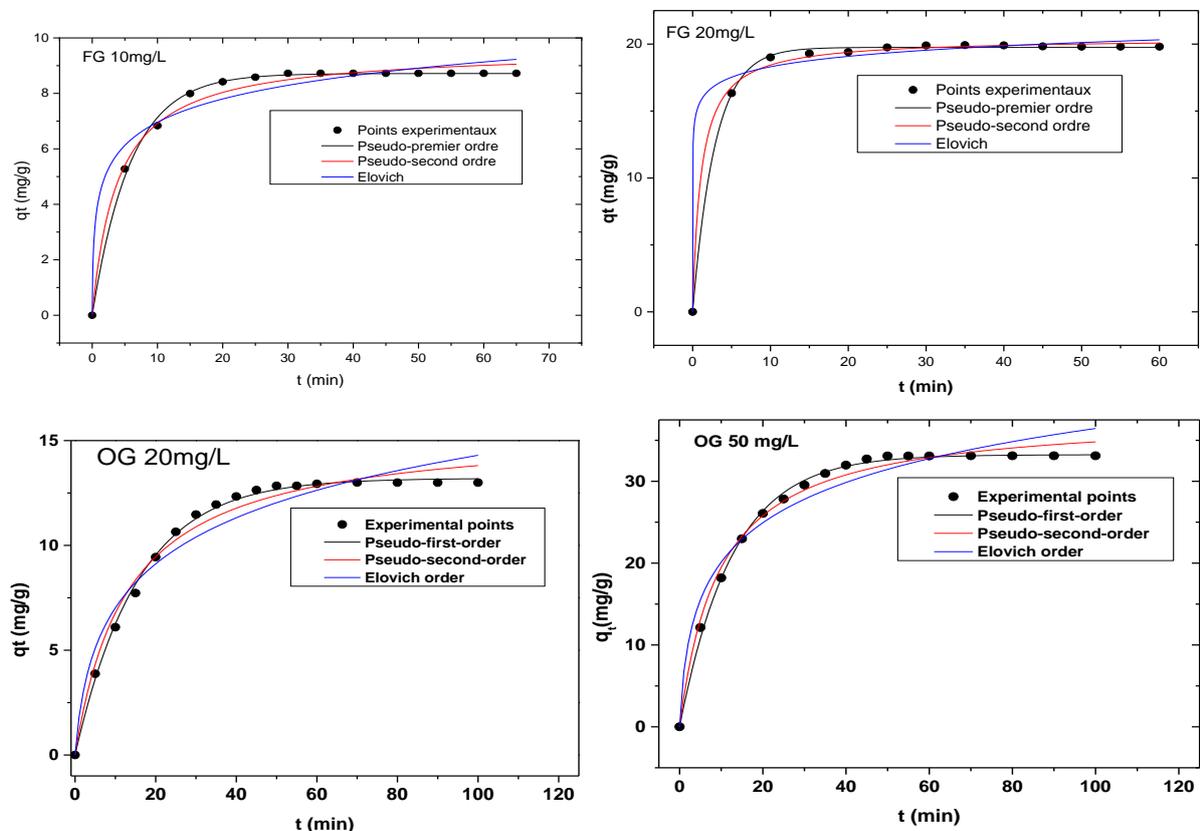


Figure 37: Modélisation de la cinétique d'adsorption de OG et FG sur ESC-800/PL

Tableau IX: Paramètres cinétiques d'élimination de l'OG et FG par ESC-800/PL

Paramètres	OG		FG	
C ₀ (mg/L)	20	50	10	20
Pseudo-premier ordre				
q _e (mg/g)	13,199	33,25	8,72	19,75
k ₁ (1/min)	0,064	0,789	0,170	0,346
t _{1/2} (min)	11,21	8,55	4,54	2,56
t _{0,15} (min)	46,09	37,67	18,09	11,56
R ² _{adj}	0,998	0,997	0,997	0,999
SD (mg/g)	0,588	0,472	0,120	0,176
SD ratios ^b	1,133	1,000	1,000	1,000
Pseudo-second ordre				
q _e (mg/g)	15,61	38,15	9,59	20,44
k ₁ (1/min)	0,005	0,003	0,027	0,045
t _{1/2} (min)	13,06	9,23	4,76	2,96
t _{0,15} (min)	106,42	97,42	62,46	51,01
R ² _{adj}	0,981	0,989	0,969	0,997
SD (mg/g)	0,519	0,986	0,296	0,276
SD ratios ^b	1,000	2,089	2,467	1,568
Elovich				
A	2,408	10,819	37,499	1,32x10 ⁶
B	0,300	0,137	0,824	0,889
R ² _{adj}	0,946	0,955	0,965	0,990
SD (mg/g)	0,731	1,983	0,455	0,539
SD ratios ^b	1,408	4,201	3,792	3,063

L'adéquation des modèles a été examinée par le coefficient de corrélation ajusté (R_{Adj}^2), et la déviation standard (SD). Une valeur élevée de R²_{adj} et une valeur minimale de SD indique

que le modèle appliqué décrit convenablement, la cinétique d'adsorption (Takam et *al.*, 2020 ; Cunha et *al.*, 2018 ; Lima et *al.*, 2015 ; Alencar et *al.*, 2012a). On peut observer dans le tableau IX que les valeurs expérimentales et théoriques des quantités adsorbées du modèle pseudo-premier ordre sont pratiquement identiques. Les valeurs de SD du pseudo-premier ordre sont de 1,133 à 20 mg/L, et 1,000 à 50 mg/L pour le colorant OG ; 1,000 à 10 mg/L et 20 mg/L pour le colorant FG. Ces valeurs sont les plus faibles comparées à celles des modèles cinétiques de pseudo-second ordre (de 1,000 à 20 mg/L et 2,089 à 50 mg/L pour le colorant OG et de 2,467 à 10 mg/L et 1,568 à 20 mg/L pour le colorant FG) et d'Elovich (1,408 à 20 mg/L et 4,201 à 50 mg/L pour le colorant OG et de 3,792 à 10 mg/L et 3,063 à 20 mg/L pour le colorant FG). De plus, pour les trois modèles cinétiques testés, les valeurs R_{Adj}^2 du modèle de pseudo-premier ordre étaient les plus proches de 1,000 (0,997 à 0,999), et ses valeurs SD étaient les plus minimales (0,120 à 0,588 mg.g) de toutes. Par conséquent, sur la base de ces paramètres statistiques, le modèle d'adsorption pseudo-premier ordre s'adapte le mieux aux données expérimentales et pourrait expliquer l'adsorption des deux colorants (FG et OG).

En général, il est difficile de comparer directement les différentes constantes de vitesse (k) des différents modèles cinétiques d'adsorption en raison de leurs différentes unités. Pour faciliter cette étude comparative, certains paramètres de temps comme $t_{1/2}$ et $t_{0,95}$ ont été définis et représentent respectivement le temps pour atteindre 50 % et 95 % de la capacité d'adsorption à la saturation. (Saucier et *al.*, 2017 ; Kasperiski et *al.*, 2018). Les valeurs de $t_{1/2}$ et $t_{0,95}$ ont été obtenues par interpolation dans l'ajustement de tous les modèles cinétiques de la Figure 37. Cela a supposé que le meilleur modèle cinétique était le modèle cinétique de pseudo premier ordre, seules les valeurs des paramètres temporels de ce modèle cinétique présentent une signification physique, notamment $t_{0,95}$. On peut également observer dans le tableau IX, que le $t_{1/2}$ était le plus faible pour le modèle pseudo-premier ordre ajusté avec succès pour les deux colorants.

III.4.2- Diffusion intraparticulaire

Le modèle de Weber et Morris est appliqué pour étudier la diffusion des colorants à travers les particules du matériau. Ce modèle a pour but de tester l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption. Les tracés de qt en fonction de $t^{0,5}$ ont été réalisés et les résultats obtenus sont représentés sur la figure 38.

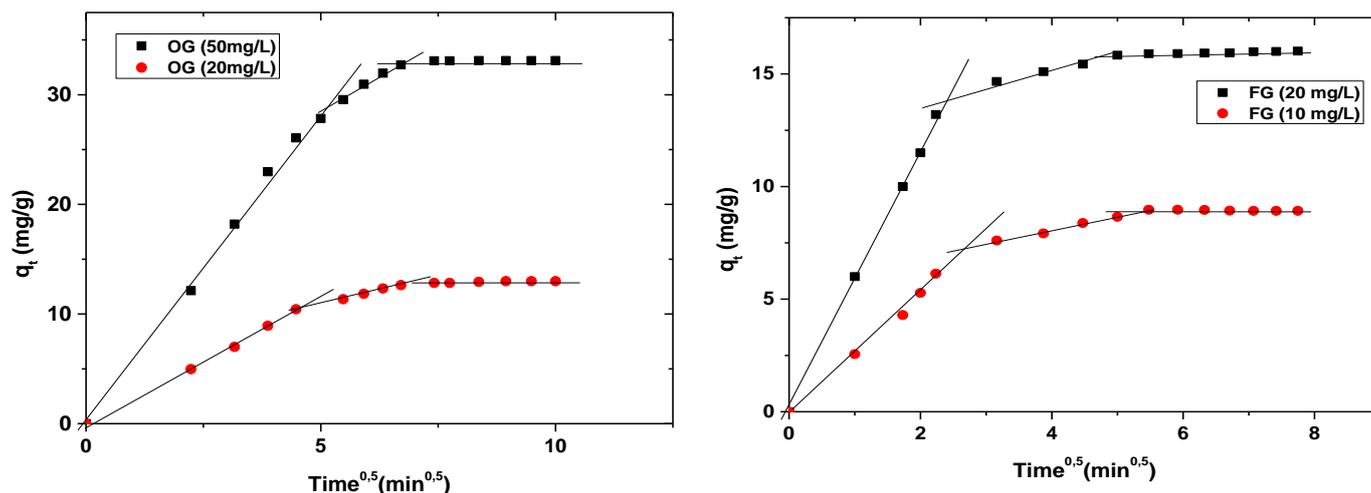


Figure 38: Courbe de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de OG et FG sur ESC-800/PL

L'application du modèle de Webber et Morris aux résultats de l'adsorption des colorants sur l'adsorbant ESC-800/PL, nous a permis d'obtenir des courbes multilinéaires, constituées de trois parties correspondant aux différentes étapes de transfert de masse. La première étape linéaire a été attribuée au processus de diffusion à travers la solution de colorants vers la surface de l'adsorbant (Vagheti et *al.*, 2009). À ce stade, le processus était le plus rapide, tandis que le deuxième stade, qui est caractéristique de la diffusion intra-particulaire, était un processus retardé. La troisième étape résulte de la diffusion des colorants à travers les mésopores et est attribué à l'établissement de l'équilibre. Par conséquent, dans ce travail, la discussion s'est concentrée sur la deuxième étape, car elle représente correctement le processus intra-particulaire. Le tableau X présente les paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire obtenus à partir de cette deuxième étape.

Tableau X: Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire

Paramètres	OG		FG	
C ₀ (mg/L)	20	50	10	20
k _{id} (mg/g × min ^{0,5})	0,203	0,326	0,019	0,077
C	5,479	19,596	7,41	13,92
R ² _{adj}	0,991	0,992	0,994	0,997

Les résultats obtenus montrent que la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (k_{id}) est fortement affectée par la variation de la concentration initiale de l'adsorbat. En effet, pour un intervalle de concentrations initiales en OG comprises entre 20 et 50 mg/L, la constante de diffusion k_{id} augmente de 0,203 à 0,326 mg/g \times min^{0,5} et pour un intervalle de concentrations initiales en FG comprises entre 10 et 20 mg/L, elle augmente de 0,019 à 0,077 mg/g \times min^{0,5}. Ces résultats peuvent être expliqués par l'augmentation de la force motrice qui réduit la diffusion du polluant dans la couche limite et favorise sa diffusion dans le solide. La même évolution est observée dans la littérature (Lim et al., 2008 ; Yeddou Mezenner et al., 2017). Par ailleurs, les colorants cationiques FG et anioniques OG présentent des valeurs k_{id} très éloignées, ce qui suggère que le processus de diffusion est dépendant de la charge du colorant. Ce processus est favorisé par l'attraction électrostatique qui se produit entre les ions du colorant et la surface du matériau. Ceci confirme les résultats obtenus lors de l'influence du pH. De plus, les courbes ne passent pas par l'origine, donc la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption (Deng et al., 2015).

Les valeurs de la constante C contiennent des informations relatives à l'épaisseur de la couche limite et elle augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants. Cela pourrait être dû à l'effet de la couche limite (Oubagha, 2011). Selon Ahmed et al., (Ahmed et al., 1992) l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite engendre une diminution de transfert de matière par la surface externe qui augmente la probabilité d'un transfert de matière dans les pores internes.

III.5- Effet de la température et isothermes d'adsorption

III.5.1- Effet de la température

L'influence de la température sur les cinétiques d'adsorption des colorants a été étudiée, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 25 à 60 °C, dans un bain thermostaté, réglé à la température étudiée. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 39.

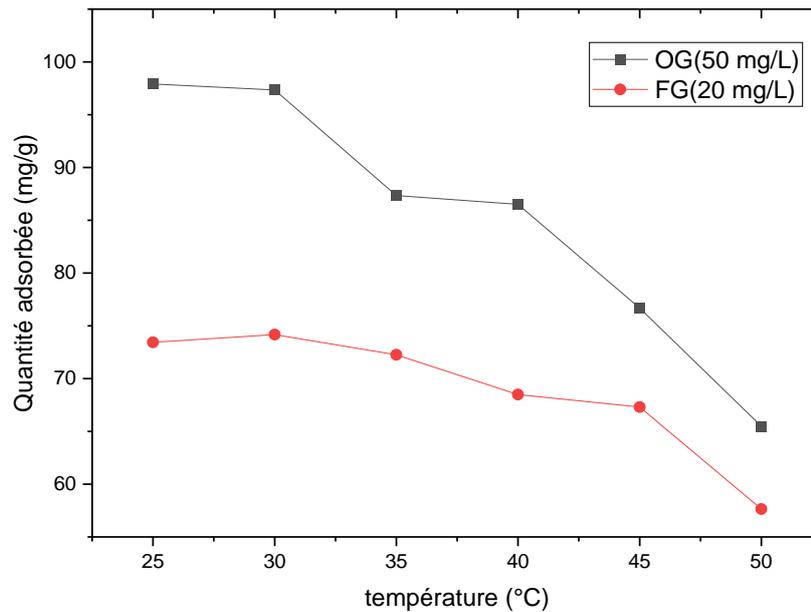


Figure 39: Influence du temps de contact sur l'adsorption de FG et OG sur ESC-800/PL

Nous constatons que les capacités d'adsorption à l'équilibre diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui indique que l'adsorption des deux colorants est favorable aux basses températures, due au phénomène d'adsorption exothermique à la surface du matériau. Un tel comportement peut être attribué à une destruction des sites d'adsorption (Fiset et *al.*, 2001). Des résultats similaires ont été rapportée par Gupta et *al* (Gupta et *al.*, 1992) lors de l'étude de l'adsorption du chrome sur la kaolinite et la wollastonite en milieu aqueux.

III.5.2- Isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption des colorants FG et OG sur ESC-800/PL, dans l'intervalle de température variant de 298 à 318 K, a été établie en utilisant la forme non-linéaire des équations des isothermes de Langmuir, Freundlich et Liu. La figure 40 présente les profils isothermes des deux colorants à 298 K (les profils isothermes obtenus à d'autres températures à savoir 303, 313 et 323 K peuvent être observés à l'annexe) et les résultats des paramètres isothermes obtenus sont résumés dans le tableau XI.

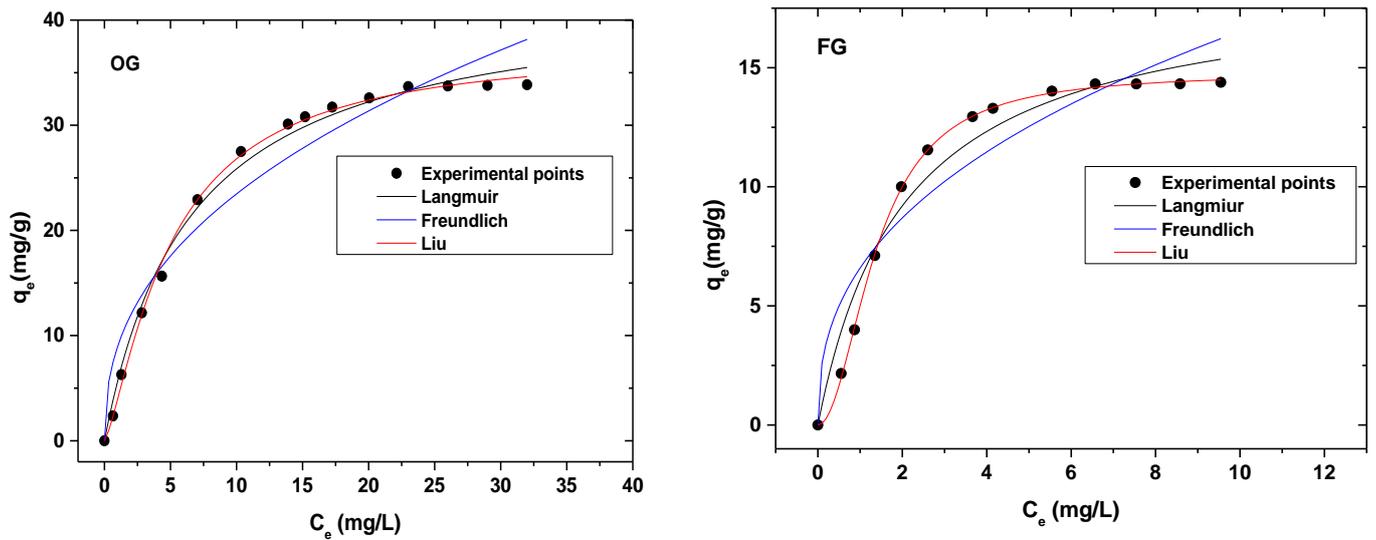


Figure 40: Isotherme d'adsorption de FG et OG sur ESC-800/PL à 298 K

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant sans atteindre la saturation. C'est un isotherme est de type H selon la classification de Giles et *al* (Giles et *al.*, 1974). Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

Tableau XI: : Paramètres des isothermes de l'adsorption de OG et FG sur ESC-800/PL

	OG					FG				
T (K)	298	303	308	313	318	298	303	308	313	318
<i>Langmuir</i>										
Q _{max} (mg/g)	37,040	44,65	33,022	33,40	33,611	18,67	13,79	14,50	15,00	15,38
K _L (L/mg)	0,204	0,156	4,289	4,478	5,933	0,485	1,675	2,270	2,314	2,493
R _L	0,089	0,114	0,005	0,004	0,003	0,093	0,029	0,022	0,021	0,019
R ² _{Adj}	0,986	0,964	0,948	0,951	0,960	0,962	0,988	0,888	0,998	0,998
SD (mg/g)	1,144	2,484	2,333	2,138	1,897	1,051	0,531	1,781	0,253	0,499
<i>Freundlich</i>										
K _F (mg/g×(mg/L) ^{1/n_F})	10,631	9,525	23,637	24,41	24,480	6,591	8,569	10,09	10,116	10,478
n _F	2,977	2,366	7,746	8,084	8,068	2,506	4,712	6,567	6,104	5,677
1/n	0,336	0,423	0,129	0,124	0,124	0,399	0,212	0,152	0,164	0,176
R ² _{Adj}	0,924	0,900	0,969	0,963	0,965	0,890	0,997	0,852	0,984	0,986
SD (mg/g)	2,666	4,128	1,781	1,381	1,773	1,708	0,241	2,046	0,164	0,628
<i>Liu</i>										
Q _{max} (mg/g)	32,34	34,44	38,62	38,28	37,85	14,78	24,04	13,19	14,24	14,92
K _g (L/mg)	0,545	0,472	0,368	0,303	0,252	3,294	2,021	1,109	0,62	0,212
n _L	1,555	2,326	0,442	0,645	0,489	2,026	0,382	11,161	1,487	1,189
R ² _{Adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998
SD (mg/g)	0. 955	0,034	0,269	0,148	0,029	0,100	0,235	0,014	0,089	0,683

Afin de prédire la faisabilité du processus d'adsorption des deux colorants sur le matériau, le facteur de séparation R_L a été calculé pour chaque température. Les résultats obtenus montrent une décroissance de R_L avec des valeurs de R_L comprises dans l'intervalle 0 et 1, le processus d'adsorption est donc favorable.

Les valeurs du facteur d'hétérogénéité ($1/n$) inférieures à l'unité indique une adsorption physique est favorable, la constante de Freundlich (n_F) est supérieure à 1, expliquant l'hétérogénéité de la structure de surface et de la distribution des sites actifs (Mishra et *al.*, 2007). De plus, les importantes valeurs de la constante de Freundlich (KF), indiquent l'existence d'une grande affinité entre le matériau et les colorants (Munsiana et *al.*, 2013).

La validation des résultats obtenus après l'analyse graphique de l'isotherme d'adsorption des colorants OG et FG est essentiellement basée sur l'approximation des courbes par rapport aux données expérimentales en utilisant les valeurs R_{Adj}^2 et SD. Le modèle le mieux ajusté doit présenter la plus grande valeur de R_{Adj}^2 et la plus petite valeur de SD. Pour le colorant FG, les valeurs SD sont comprises entre 0,253 et 1,781 pour le modèle de Langmuir, 0,241 et 2,046 pour le modèle de Freundlich, et 0,014 et 0,683 pour le modèle isotherme de Liu. Pour le colorant OG, les valeurs enregistrées étaient comprises entre 1,144 et 2,484 pour le modèle de Langmuir, 1,181 et 4,128 pour le modèle de Freundlich, et 0,029 à 0,955 pour les modèles isothermes de Liu. Ceci suggère que la quantité adsorbée ajustée par le modèle de Liu était plus proche de la quantité adsorbée mesurée expérimentalement. On peut également observer dans le tableau XI que le modèle d'isotherme de Liu présente les valeurs les plus élevées de R_{Adj}^2 par rapport à celles de Langmuir et Freundlich. Ces valeurs sont plus proches de 1,0 (0,998 ou 0,999 pour les deux colorants) pour l'isotherme de Liu et sont comprises entre 0,888 et 0,998 pour le modèle de Langmuir et entre 0,852 et 0,997 pour Freundlich. L'isotherme de Liu peut donc être considéré comme le modèle le mieux adapté pour l'élimination des contaminants FG et OG en solution aqueuse par l'ESC-800/PL. Ce modèle est basé sur le fait que les sites sont différents sur le plan énergétique. En conséquence, les sites actifs d'adsorption peuvent présenter des affinités différentes pour les molécules d'adsorbat.

Les capacités maximales d'adsorption calculées à partir du modèle de Liu sont de 32,34 et 14,78 mg.g⁻¹ à la température ambiante (298 K) pour l'OG et le FG respectivement. Le tableau XII présente une étude comparative des capacités maximales d'adsorption du matériau synthétisé avec celles des travaux antérieurs ayant utilisés les colorants OG et FG.

Tableau 12 : Comparaison des capacités maximales d'adsorption du matériau synthétisé avec celles des travaux antérieurs ayant utilisés les colorants OG et FG

Adsorbants	colorants	Qmax (mg/g)	References
Épluchures de banane	Orange G	20,90	.Stavrinou et al., 2018
Épluchures de banane	Orange G	23,60	
Cabosses de cacao	Orange G	23,96	Takam et al., 2019
Sol Latéritique	Orange G	12,66	Tarkwa et al., 2019
Chitosane non greffé	Orange G	34,00	Konaganti et al., 2010
Na-bentonite	Orange G	0,84	Jović-Jovičić et al., 2010
Biochar magnétique	Orange G	32,36	Mubarak et al., 2015
Coques de café	Fast Green FCF	96,6	Ahalya et al., 2014
Feuilles de thé noir	Fast Green FCF	13,342	Ahmed et al., 2021
Soja déshuilé	Fast Green FCF	5,31	Mittal et al., 2009
Cendres	Fast Green FCF	20,26	
Coques d'arachides	Fast green FCF	15,60	Gong et al., 2005
ESC-800/PL	Orange G	32,34	Le present travail
ESC-800/PL	Fast Green	14,78	Le present travail

L'observation du tableau XII montre que les capacités d'adsorption de l'OG et du FG sur le matériau sont supérieures ou comparables à celles rapportées dans la littérature. Plus précisément, la capacité d'adsorption de l'OG de la présente étude est comparable à celles du Chitosane non greffé et du Biochar magnétique et largement supérieur à celles du Sol Latéritique et Na-bentonite. En ce qui concerne l'adsorption du FG, la capacité d'adsorption maximale de cette étude est beaucoup plus élevée que celle du Soja déshuilé mais comparable à celles des Coques d'arachides et Feuilles de thé noir.

III.6- Étude thermodynamique

Pour une meilleure description du processus d'adsorption qui s'est produit sur le matériau, il est nécessaire de considérer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption tels que ΔH° , ΔS° , et ΔG° . Ces paramètres sont essentiels pour comprendre en profondeur la nature de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont obtenues respectivement à partir de la pente et de l'intersection de la courbe linéaire $\ln K_e^0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (Figures 41a et 41b). La constante K_e^0 est calculée partir de la constante d'équilibre K_L obtenue à partir de l'isotherme de Liu. Les paramètres thermodynamiques obtenus sont résumés dans le tableau XIII.

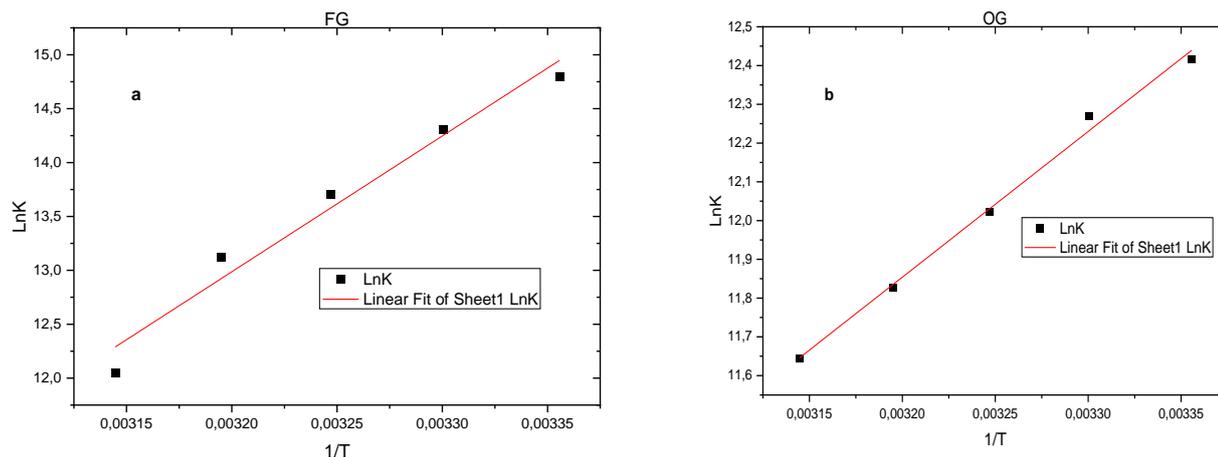


Figure 41: Courbe $\text{LnK}=\text{f}(1/\text{T})$ de l'adsorption de FG(a) et OG (b)

Tableau XIII: Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption de OG et FG sur ESC-800/PL

	Température (K)				
	298	303	308	313	318
OG					
K_g (L mol ⁻¹)	113997,2	137068,1	180043,3	213292,5	246586,9
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-28,85	-29,80	-30,99	-28,85	-32,82
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-31,27	-	-	-	-
ΔS° (kJ mol ⁻¹)	-1,51	-	-	-	-
R^2_{adj}	0,193	-	-	-	-
SD	0,147				
FG					
K_g (L mol ⁻¹)	2664352	1634686	897014,7	501487	171476,2
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-36656,1	-36,0413	-35,0992	-34,1558	-32,3652
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-104,158	-	-	-	-
ΔS° (kJ mol ⁻¹)	-227,155	-	-	-	-
R^2_{adj}	0,159	-	-	-	-
SD	0,141				

Pour les différentes températures étudiées (298-318 K), les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) étaient négatives, suggérant que le processus d'adsorption d'OG et de FG est favorable et spontané (Chesseu et *al.*, 2021 ; Lima et *al.*, 2019).

Les valeurs de l'Enthalpie (ΔH°) de l'adsorption d'OG et de FG avec l'adsorbant ESC-800/PL sont négatives suggérant ainsi que le processus d'adsorption sur l'adsorbant ESC-800/PL est exothermique pour les deux colorants. Les valeurs d'Enthalpie, inférieures à 25 kJ.mol^{-1} sont compatibles avec une interaction physique telle que la liaison hydrogène (Lima et *al.*, 2015, Sun et Wang, 2010). La valeur négative de ΔS° suppose que la modification de la structure interne de l'ESC 800/PL pendant le processus d'adsorption n'est pas importante et suggère que le processus d'adsorption implique un mécanisme associatif

Il en ressort des résultats précédents que le matériau ESC-800/PL possède les propriétés d'adsorption importantes. Outre ses capacités à adsorber les polluants, ce matériau est aussi susceptible de dégrader les polluants qu'il adsorbe. La capacité du matériau à photodégrader le polluant est due à la présence du CaO (Alsohaimi et *al.*, 2020 ; Vanthana Sree et *al.*, 2020 ; Bathla et *al.*, 2019). La cinétique de dégradation photocatalytique sera vérifiée avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

III.7- Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood

La linéarisation de l'équation du modèle Langmuir-Hinshelwood nous mène à l'application d'une équation représentant une cinétique de premier ordre, dans laquelle est tracé $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, sachant que C et C_0 sont respectivement les concentrations aux différents instants de temps et la concentration initiale en colorants. Les graphes représentés par les figures 41(a) et 41(b). Les valeurs de la pente nous permettent de déduire les valeurs de la constante de vitesse apparente K_{app} , listées dans le tableau XIV.

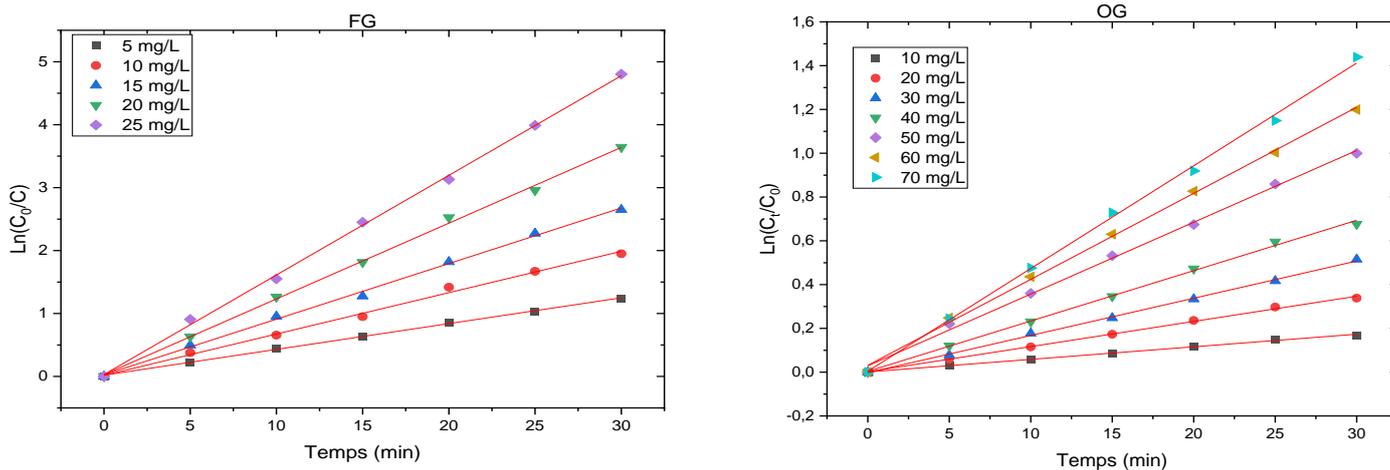


Figure 42: Représentation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps ((a) FG et (b) : OG).

Tableau XIV : Paramètres de la modélisation de la cinétique d'élimination de FG et OG sur ESC-800/PL

Colorants	Concentration (mg/L)	K_{app}	R^2
OG	10	0,0057	0,9977
	20	0,0115	0,9977
	30	0,017	0,9985
	40	0,0227	0,9964
	50	0,0328	0,9977
	60	0,0393	0,9979
	70	0,04692	0,9980
FG	5	0,04598	0,9983
	10	0,05569	0,9946
	15	0,07833	0,9973
	20	0,11031	0,9980
	25	0,21220	0,9987

L'expression de la constante de vitesse initiale est donnée sous la forme linéaire suivante (Djedouani, 2016) :

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{1}{K_{L-H}K} + \frac{1}{K_{L-H}}C_0 \quad (84)$$

Le tracé de $\frac{1}{K_{app}}$ en fonction de la concentration initiale C_0 donne une ligne droite, de pente

égal $\frac{1}{K_{L-H}}$ et d'ordonné à l'origine égal à $\frac{1}{K_{L-H}K}$. La figure suivante présente l'évolution

tracé de $\frac{1}{K_{app}}$ en fonction de la concentration initiale C_0 des colorants FG et OG

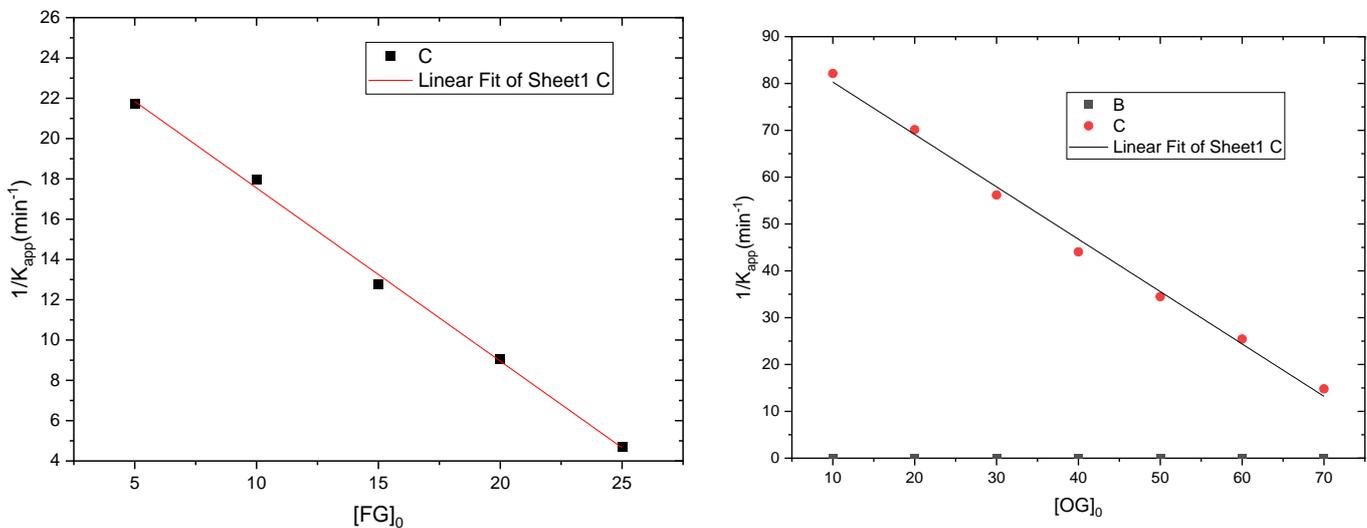


Figure 43: Evolution de $1/K_{app}$ en fonction C_0

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de manière satisfaisante la dégradation photocatalytique deux colorants étudiés sur le matériau

Les valeurs de la constante de vitesse K_{L-H} et de la constante d'équilibre d'adsorption K sont données dans le tableau XV

Tableau XV: Paramètres cinétiques selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood

Colorant	K_{L-H} (mg/l.min)	K (l/mg)	R^2
FG	0,033	1,164	0,9977
OG	0,012	0,012	0,9944

Nous observons que les constantes de Langmuir-Hinshelwood K_{L-H} sont largement inférieures aux constantes d'adsorption de Langmuir obtenue lors de l'étude d'équilibre des colorants OG ($K_L = 0.204$ L/mg) et FG ($K_L = 0.485$ L/mg) respectivement. Ceci suggère que le processus se

déroule en deux étapes successives : la première étape avec une vitesse rapide durant laquelle l'adsorption est prépondérante suivie de la deuxième plus lente dominée par la dégradation photocatalytique et qui représente l'étape limitante ; ce résultat est similaire à celui obtenu par Tarcea et *al* (Tarcea et *al.*, en 2020) lors de la dégradation photocatalytique du Blue Méthylène par le TiO_2 et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.



**CONCLUSION GÉNÉRALE
ET PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La dépollution est à l'heure actuelle, primordiale dans le monde entier. En effet, les populations doivent prendre conscience de l'impact des rejets produits par l'activité humaine ainsi que la nécessité d'adapter les procédés industriels pour protéger l'environnement et l'homme. Ainsi, l'adsorption s'avère être une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Les argiles naturelles sont des matériaux en plein développement comme adsorbant en raison de l'amélioration de leurs propriétés physicochimiques.

L'objectif général de cette thèse était d'élaborer un composite poreux à base de la kaolinite et des coquilles d'œufs en vue d'éliminer les colorants dans les eaux usées. Les objectifs fixés dans le cadre de cette thèse ont été largement atteints et sont satisfaisants.

Les deux hypothèses ont été vérifiées puisque les différents traitements la modification de la surface de l'argile afin d'obtenir un nouvel adsorbant. La calcination favorise la transition kaolinite-métakaolinite et la décomposition du CaCO_3 en CaO avec du CO_2 . L'utilisation du plasma non thermique à la pression atmosphérique favorise la formation d'espèces réactives et de radicaux libres qui confère à ce dernier des propriétés chimiques très particulières. L'augmentation des sites acides à la surface est observable par la baisse du pH au point de charge nulle qui passe de 8,45 à 7,34. En outre, les analyses MEB, MET et BET du matériau synthétisé montrent une mésoporosité susceptible d'améliorer considérablement les capacités d'adsorption du matériau et que ses pores ont un volume de $0,161 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, un diamètre de $666,125 \text{ \AA}$ avec une surface spécifique de $89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le CaO résultant réagit avec le metakaolin le via les réactions pouzzolaniques comme le confirme la DRX

Les essais d'adsorption des colorants orange G et le Fast Green en mode batch montrent que :

- Pour de valeur de pH allant de 3 à 10, le taux d'élimination du colorant OG diminue de 45 à 12 %, 60 à 19 %, et 88 à 35 % respectivement pour les adsorbants ESC, ESC-800, et ESC-800/PL tandis que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation du pH pour FG. En effet, pour ces mêmes valeurs de pH, le taux d'élimination du colorant FG augmente de 26 à 40 %, 30 à 50 %, et 53 à 80 % respectivement pour les adsorbants ESC, ESC-800, et ESC-800/PL
- L'état d'équilibre est atteint au bout de 45 minutes pour OG avec les capacités d'adsorption de $30,96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour ESC-800-PL, de $21,67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour ESC-800 et de $15,17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour ESC respectivement et au bout de 30 minutes pour FG avec les capacités

d'adsorption de 19,80 mg.g⁻¹ pour ESC-800-PL, de 11,92 mg.g⁻¹ pour ESC-800 et de 7,20 mg.g⁻¹ pour ESC respectivement.

Ces résultats confirment l'amélioration des capacités d'adsorption par les différents traitements effectués ; les études cinétiques et thermodynamique ont montré que :

- Le modèle pseudo premier ordre est le modèle le plus approprié pour représenter de l'étude cinétique.
- Les isothermes obtenues à différentes températures sont du type H, ce qui signifie que les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

Le modèle de Liu décrit bien les résultats à l'issue de la modélisation non-linéaire des isothermes d'adsorption. Les capacités maximales d'adsorption calculées à partir du modèle de Liu sont de 32,34 et 14,78 mg.g⁻¹ à la température ambiante (298 K) pour l'OG et le FG respectivement. Ces valeurs des capacités maximales d'adsorption de OG et FG sont supérieures ou comparables à celles rapportées dans la littérature en utilisant les autres types de matériaux

- Les valeurs ΔG° et ΔH° sont négatives suggérant ainsi que le processus d'adsorption est spontané et exothermique. La valeur négative de ΔS° suppose que la modification de la structure interne de l'ESC 800/PL pendant le processus d'adsorption n'est pas importante et suggère que le processus d'adsorption implique un mécanisme associatif.

- L'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood K_{L-H} suggère que le processus se déroule en deux étapes successives dont l'étape limitante est la dégradation photocatalytique. Les résultats issus de ce travail de thèse nous semblent satisfaisants puisque nous avons développé un nouveau composite poreux dont les propriétés d'adsorption sont importantes pour différents types de polluants. De plus, la disponibilité de ses précurseurs le rend rentable et économiques sans oublier sa probable propriété photocatalytique qui facilite sa séparation de la solution dépolluée, ce qui peut le rendre l'applicable à l'échelle industrielle.

A l'issue de cette étude, nous proposons comme perspectives :

- De tester l'efficacité de ce matériau sur des effluents réels ;
- D'envisager ce procédé en mode continue ;
- De faire une étude détaillée du mécanisme du procédé, afin d'identifier les sous-produits de d'élimination et de mettre en évidence leurs toxicités sur l'écosystème.



REFECENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aarfane A., Tahiri S., Salhi A., El Kadiri Boutchich G., Siniti M., Bensitel M., Sabour B., Krati M.E.L. (2015) Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse. Kinetic and thermodynamic study, *J.Mater. Environ. Sci.*, 6 (10), 2944-2957
- Abdelmalek F. (2003). Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation des composés toxiques, *Thèse de Doctorat*, Université de Mostaganem, Algérie.
- Abidi N., (2015) Interactions natural clay-effluent-dyes: influence of surface properties of clays and dyes adsorption mechanism, *Thèse de Doctorat*, Université de Strasbourg, Strasbourg, France
- Abu Bakar M.B., Leong Y.W., Ariffin A., Mohd Ishak Z.A. (2008) Effect of Chemical Treatments on the Mechanical, Flow, and Morphological Properties of Talc and Kaolin-filled Polypropylene Hybrid Composites, *J. App Pol Sci*, 110(5), 2770-2779.
- Acayanka E, Tarkwa J.B, Laminsi S (2019) Evaluation of energy balance in a batch and circulating non-thermal plasma reactors during organic pollutant oxidation in aqueous solution. *Plasma Chem and Plasma Process*, 39, 75-87
- Acayanka E, Tarkwa J.B, Nchimi N.K., Voufouo Y.A., Tiya-Djowe A, Kamgang Y.G., Laminsi S. (2019a) Grafting of N-doped titania nanoparticles synthesized by the plasma-assisted method on textile surface for sunlight photocatalytic self-cleaning applications, *Surfaces and Interfaces*, 17, 100361.
- Ahmad M., Usman A.R.A., Lee S.S., Kim S-C., Joo J-H., Yang J.E., Ok Y.S. (2012) Eggshell and coral wastes as low-cost adsorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions, *J Ind Eng Chem*, 18, 198-204
- Ahmad H., Afzal M., Saleem M., Hasany S.M. (1995) Thermodynamics of the Adsorption of Cobalt on Lead Dioxide from Aqueous Solution, *Adsorption Science and Technology*, 12(2), 139-149.
- Ahmed M.N., Ram R.N. (1992) Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent, *Environmental pollution*, 77, 79-86.
- Akbari A., Desclaux S., Remigy J.C, Aptel P. (2002) Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane, *Desalination*, 149, 101-107.
- Aksas H. (2013) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, *Thèse de Doctorat*, Université Boumerdes-M'Hamed Bougara, Boumerdes, Algérie

- Alencar W.S., Acayanka E., Lima E.C., Royer B., De Souza F.E., Lameira J., Alves C.N. (2012a) Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism, *Chem Eng J.*, 209, 577-588
- Ali M.A., Bashier S.A. (2006) Effect of fast green dye on some biophysical properties of thymocytes and splenocytes of albino mice, *Food Additives Contaminants*, 23, 452-461.
- Alkan M., Demirbas O., Dogan M. (2007) Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101, 388-396
- Allègre C., Moulin P., Maisseu M., Charbit F. (2006) Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *J. Membr. Sci.*, 269, 15-34.
- Almazan-Almazan M.C., Paredes J.I., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., LopezGarzon F.J., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., (2006) Surface characterisation of plasma-modified poly(ethylene terephthalate), *J. Colloid Interface Sci.*, 293, 353-363.
- Alshameri A., He H., Xin C., Zhu J., Xinghu W., Zhu R., Wang (2019) Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters, *Hydrometallurgy*, 185, 149-161
- Al-wakeel K.Z., Yousif M.A. (2010) Adsorptive of malathion on thermally treated egg shell material, *Water Sci Tech*, 64, 1035-1041.
- Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude E., Pichat P. (1996) Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, *Water Research*, 30(5), 1137-1142
- Ambroise J., Murat M., Péra J. (1985) Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals, *Cement and concrete research*, 15, 261-268
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Andrews L., Chertihin G.V., Thompson C.A., Dillon J., Byrne S., Bauschlicher C.W. (1996) Infrared spectra and quantum chemical calculations of group 2 MO₂, O₂MO₂, and related molecules, *J. Phys. Chem.*, 100, 10088-10099.
- Aparicio P., Perez-Bernal J.L., Galan E., Bello M.A. (2004) Kaolin fractal dimension. Comparison with other properties, *Clay Minerals*, 39, 75-84

- Araujo P.L.A., Bertagnolli C., Carlos da Silva G.M., Gimenes L.M., Barros D.S.A.M. (2013) Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration, *Maringá*, 35 (2), 325-332
- Areffas A. (2010) Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, *Thèse de Doctorat*, Université de Mentouri Constantine, Constantine, Algérie
- Ariffin A., Mansor A.S., Jikam S.S., Mohd Ishak Z.A. (2008) Mechanical, morphological, and thermal properties of polypropylene/kaolin composite. Part I. The effects of surface-treated kaolin and processing enhancement. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(6), 3901-3916.
- Ashida H., Hashimoto T., Tsuji S., Kanazawa K., Danno G. (2000). Synergistic effects of food colors on the toxicity of 3-amino-1,4-dimethyl-5H-pyrido[4,3-b] indole (Trp-P-1) in primary cultured rat hepatocytes. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 46(3), 130-136.
- Atkins P., De Paula J. (2010) Physical Chemistry, 9th edn. W. H. Freeman and Company, New York, USA
- Autef A., Joussein E., Gasgnier G., Promoer S. (2013) Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. *Powder Technology*, 250, 33-39.
- Avila L.R., de Faria E.H., Ciuffi K.J., Nassar E.J., Calefi P.S., Vicente M.A., Trujillano R. (2010) New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *J Colloid Interface Sci.*, 341(1), 186-93
- Aziri S. (2012) Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants. *Thèse de Magister*, Université Tizi-Ouzoup Tizi-Ouzoup, Algérie
- Balaz M. (2014) Eggshell membrane biomedical as a platform for applications in materials science. *Acta Biomater* 10, 3827-3843
- Baláz M., Boldyreva E.V., Rybin D., Pavlovic S., Rodríguez-Padrón D., Mudrinic T., Luque R. (2021) State-of-the-Art of Eggshell Waste in Materials Science: Recent Advances in Catalysis, Pharmaceutical Applications, and Mechanochemistry. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 8, 612567.
- Bang J.H., Young N.J., Wonbaek K., Kyung S.S. , Chi W. J., Soo C.C. , Seung W.L. , So J.P., Myung G.L. (2012) Specific Surface Area and Particle Size of Calcium Carbonate Precipitated by Carbon Dioxide Microbubbles, *Chem Eng J* , 198-199, 254-260.

- Baquero M.C., Giraldo L., Moreno J.C., Suarez-Garcia F., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. (2003) Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J Anal Appl Pyrolysis*, 70, 779-784
- Barka N. (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, *Thèse de Doctorat*, Université IBN ZOHR Agadir, Maroc.
- Baronio G., Binda L. (1997) Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials*, 11(1), 70-78.
- Barret P., Menetrier D., Cottin B. (1977) Study of silicate-lime solution reaction. *Cement and Concrete Research*, 7, 61-67.
- Bathla A., Singla D., Pal B. (2019) Highly efficient CaCO₃-CaO extracted from tap water distillation for effective adsorption and photocatalytic degradation of malachite green dye, *Materials Research Bulletin*, 116, 1-7
- Bechtold B.C., Cutler I.B. (1980) Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al₂O₃ and SiC. *Journal of the American Ceramic Society*, 63(56), 271-275.
- Belibi J.R., Takam B., Dalhatou S., Tarkwa J.B., Sop T.B., Acayanka E., Kamgang Y.G., Laminsi S. (2020) Multi-functionalized Cellulosic Biomass by Plasma-Assisted Bonding of α -Amino Carboxylic Acid to Enhance the Removal of Ibuprofen in Aqueous Solution. *J Polym Environ*, 29, 1176-1191
- Bell F.G. (1996) Lime stabilization of clay minerals and soils, *Engineering Geology*, 42(4), 223-237.
- Ben Belgacem Z., Carré G., Charpentier E., Le-Bras F., Maho T., Robert E., Pouvesle J-M., Polido F., Gangloff S.C., Boudifa M., Gelle M-P. (2017) Innovative non-thermal plasma disinfection process inside sealed bags : Assessment of bactericidal and sporicidal effectiveness in regard to current sterilization norms, *PLOS ONE*, 12(6), e0180183.
- Benamroui F. (2015) Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, *Thèse de magister*, Université Ferhat Abbas Setif-1, Setif, Algérie
- Benhouria A., Islam M.A., Zaghouane-Boudiaf H., Boutahala M., Hameed B.H. (2015) Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chem Eng J*, 270, 621-630.
- Benstaali B. (2001). Etude des propriétés chimiques des espèces HO° et NO° créées par 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, Sidi Bel Abbes, Algérie.
- Benstaali B., Boubert P., Cheron B.G., Addou A., Brisset J-L. (2002). Density and rotational temperatures measurements of the NO° and HO° radical product by a gliding arc in humid air and their interaction with aqueous solution. *Plasma chem. Plasma Proc.*, 22, 553-571.
- Benstaali B., Moussa D., Addou A., Brisset J-L. (1998) Plasma treatment of aqueous solutes : Some Chemical Properties of a gliding arc in humid air, *Eur. Phys. J. AP.*, 4, 171-179.
- Bentahar Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, *Thèse de Doctorat*, Université Abdelmalek Essaâdi, Tetouan, Maroc
- Bergmann C.P., Machado F.M. (2015) Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, Springer
- Bhaumik R., Mondal N.K., Das B., Roy P., Pal K.C., Das C., Banerjee A., Datta J.K. (2012) eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *E-Journal of Chemistry*, 9(3), 1457-1480
- Bich C. (2005) Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, *Thèse de Doctorat*, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, France.
- Boardman D.I., Glendinning S., Rogers C.D.F. (2001) Development of stabilisation and solidification in lime-clay mixes, *Geotechnique*, 51(6), 533-543.
- Boey P.L, Maniam G.P, Hamid S.A. (2011) Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review, *Chemical Engineering Journal*, 168, 15-22.
- Boro J., Deka D., Thakur A.J. (2012) A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 904-910.
- Bouazza F (2012) Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées a grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications, *Thèse de Doctorat*, Université Bou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie

- Boudchicha M.R (2010) Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. *Thèse de Doctorat*, Université El-Hadj Lakhder, Batna, Algérie
- Boulinguez B. (2010) Procédé d'adsorption et régénération électrothermique sur textile de carbone activé- Une solution pour la problématique des COV dans des gaz à fort potentiel énergétique, *Thèse de Doctorat*, Rennes 1, Rennes, France
- Boutin C. (2009) Technologies d'épuration en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées (REUT) Rapport final, Conv. Parten. ONEMA-Cemagref 2008 ; Action 28 « Réutilisation des eaux traitées »
- Boyom F.W., Nzali S., Kamgang Y.G., Tiya D.A., Kuete S.D., Acayanka E., Laminsi S., Gaigneaux E.M., (2017) Gliding arc plasma synthesis of MnO₂ nanorods for the plasmacatalytic bleaching of azoic Amaranth Red dye, *Topics in Catalis Journal*, 60, 962-972
- Braggs B., Ralston J., Smart R.S.C. (2000) Surface modification of Kaolinite, United States Patent N° 6071335.
- Brindley G.W, Nakahira M. (2006) The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin, *Journal of the American Ceramic Society*, 42(7), 314-318.
- Brisset J.L, Hnatiuc E. (2012) Peroxynitrite: a re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions. *Plasma Chem. Plasma Process*, 32, 655-674.
- Brisset J.L, Moussa D., Doubla A., Hnatiuc E., Hnatiuc B., Kamgang Y.G., Herry J.M., Naitali M., Bellon-Fontaine M.N. (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
- Brown D., Hamburger B. (1987) The degradation of dyestuffs: Part III-Investigations of their ultimate degradability, *Chemosphere*, 16 (7), 1539-1553
- Brown I.W.M., MacKenzie K.J.D., Bowden M.E., Meinhold R.H. (1985) Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigation by ²⁹Si and ²⁷Al solid state nuclear resonance: II high temperature formation of metakaolinite, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68 (6), 298-301,
- Bruser V., Heintze M., Brandl W., Marginean G., Bubert H. (2004) Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas, *Diamond Relat. Mater.*, 13, 1177-1181.

- Caballero I., Colina F., Costa J. (2007) Synthesis of X-type Zeolite from Dealuminated Kaolin by Reaction with Sulfuric Acid at High Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(4), 1029-1038.
- Cabrera J., Rojas M.F. (2001) Mechanism of hydration of metakaolin-lime-water system, *Cement Concrete Research*, 31(2), 177-182.
- Calabro V., Pantano G., Kang M., Molinari R., Drioli E. (1990) Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination*, 78, 257-277.
- Carmody O., Kristof J., Frost R.L., Mako E., Klopogge J.T., Kokot S. (2005) A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287 (1), 43-56.
- Carrado K.A. (2000) Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications, *Applied Clay Science*, 17 (1), 1-23.
- Cases J.M., Cunin P., Grillet Y., Poinsignon C., Yvon J. (1986) Methods of Analysing Morphology of Kaolinites: Relations Between Crystallographic and Morphological Properties, *Clay Minerals*, 21, 55-68.
- Chakraborty A.K. (1992) Supplementary alkali extraction studies of 980°C-heated kaolinite by X-ray diffraction analysis, *J Mat. Sci*, 27(8), 2075-2082.
- Chandrasekhar S., Ramaswamy S. (2002) Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. *Applied Clay Science*, 21(3), 133-142.
- Chang R., Thoman J.J.W. (2014) Physical chemistry for the chemical sciences. University Science Books, Canada
- Changling H., Emil M., Bjarne O. (1994) Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin, *Applied clay Science*, 9, 165-187.
- Chaouch N. (2014) Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. *Thèse de doctorat*, Université hadj Lakhdar, Batna, Algérie
- Chareerat T., Lee-Anansaksiri A., Chindapasirt P. (2006) Synthesis of high calcium fly ash and calcined kaolin geopolymer mortar, *Int Conf Concr Geopolym*, Khon Kaen, Thailand, 327-335.
- Chen S., Zhang J., Zhang C., Yue Q., Li Y., Li C. (2010) Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, *Desalination*, 252, 149-156.

- Chen Y.F., Wang M-C., Hon M-H. (2004) Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *J. Eur.Ceram. Soc.* 24, 2389-2397.
- Chesseu M.D., Acayanka E., Takam B., Leundjeu N.L., Kamgang Y.G., Laminsi S., Lotfi S., Bonilla-Petriciolet A. (2021) Influence of plasma-based surface functionalization of palm fibers on the adsorption of diclofenac from water: Experiments, thermodynamics and removal mechanism, *Journal of Water Process Engineering* 43, 102254
- Cho B.P., Yang T., Blankenship R.L., Moody D.J., Churchwell M., Beland A.F., Culp J.S. (2003) Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. *Chem. Res. Toxicol*; 16, 285-294.
- Cioffi R., Maffucci L., Santoro L. (2003) Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue, *Resour Conserv Recycl*, 40(1), 27-38.
- Clements J.S., Sato M., Davis R.H. (1985) Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 23,1372–1379
- Colina, F.G., Llorens J. (2007) Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodium–potassium hydroxide during the gel formation step in zeolite X synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100(1), 302-311.
- Corbin G., Vulliet E., Lanson B., Rimola A., Mignon P. (2021) Adsorption of pharmaceuticals onto smectite clay minerals: a combined experimental and theoretical study. *Minerals*, 11, 62
- Cordeiro C.M., Hincke M.T. (2011) Recent patents on eggshell: shell and membrane applications, *Recent Pat Food Nutr Agric*, 3(1), 1-8.
- Cunha M.R., Lima E.C., Cimirro N.F.G.M., Thue P.S., Dias S.L.P., Gelesky M.A., Dotto G.L., Dos Reis G.S., Pavan F.A. (2018) Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by microwave assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res*, 25, 23315-23327
- Czernichowski A. (2001) GlidArc assisted preparation of the synthesis gas from natural and waste hydrocarbons gases, *Oil Gas Sci Technol-Rev IFP*, 56,181-198
- Czernichowski A.A, Nassar H., Ranaivoloarimanana A., Fridman A., Simek M., Musiol K., Pawelec E., Dittrichova L. (1996) Spectral and electrical diagnostics of the gliding arc. *Acta Phys Pol A* 89, 595-603

- Daou I., Lecomte-Nana G.L., Tessier-Doyen N., Peyratout C., Gonon F.M., Guinebretiere R. (2020) Probing the dehydroxylation of kaolinite and halloysite by in situ high temperature x-ray diffraction, *Minerals*, 10, 480
- Davidovits J., Davidovits M. (1988) Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites. *Ceram Eng Sci Proc*, 9,842-53.
- Delair L., Brisset J.L., Cheron B.J. (2001) Spectral electrical and dynamical analysis of a 50 Hz air gliding arc, *High Temperature Materials and Processes*, 20, 381-402.
- Deng L., Shi Z. (2015) Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 637, 88-196.
- Depenyou F.J. (2007). Etude du plasma d'arc électrique glissant à pression atmosphérique dans l'air humide : Application à l'amélioration des propriétés anticorrosives d'un acier doux. *Thèse de Doctorat*, Université de Rouen, Rouen, France.
- Desmet T., Morent R., De Geyter N., Leys C., Schacht E., Dubruel P. (2009) Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review, *Biomacromolecules*, 10, 2351-2378
- Diamond S., Kinter E.B. (1965) Mechanisms of soil-lime stabilization, *High. Res. Rec.*, 92, 83-102.
- Diana Ramos L., Lima E.C., Umpierres C.S., Thue P.S., El-Chaghaby G.A., Sanches da Silva R., Pavan F.A., Dias S.L.P., Biron C. (2019). Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04994-6>
- Dotto G.L., Lima E.C., Pinto L.A.A. (2012) Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis, *Bioresour. Technol*, 103, 123-130
- Doubla A. (1989) Etude des propriétés acido-basiques et radicalaires en phase plasma : Application à la réactivité chimique du monoxyde de carbone activé par plasma froid type décharge couronne à la pression atmosphérique, *Thèse de Doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, France.
- Doubla A., Abdelmalek F., Khelifa K., Addou A., Brisset J.-L. (2003) Post-décharge plasmachemical oxidation of iron (II) complexes, *J. Appl. Electrochem.*, 33, 73-77.

- Doubla A., Bello B., Fotso M., Brisset J.-L. (2008) Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge of atmospheric pressure, *Dyes and Pigments*, 77, 118-124.
- Doubla A., Laminsi S., Nzali S., Njoyim E., Kamsu-Kom J., Brisset, J.-L. (2007). Organic pollutant's abatement and biodécontamination of brewery effluent by a non-thermal quenched plasma atmospheric pressure, *Chemosphere*, 69, 332-337.
- Doubla A., Tzagou-Sobze E.B., Moussa D., Burlica R., Hnatiuc E, J.-L. Brisset, J.-L. (2007). Plasma chemical degradation of Urea and electric discharge at atmospheric pressure. *Rev. Sci. Eau.*, 20, 265-272.
- Dron R. (1978) L'activité pouzzolanique. *Bull. liaison Labo. Ponts et Chaussées*, 66,69.
- Ehrampoush M., Ghanizadeh G., Ghaneian M. (2011) Equilibrium and kinetics study of reactive red 123 dye removal from aqueous solution by adsorption on eggshell, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 8, 101-106.
- Ekodeck G.E, kangang K.B.A.V. (2003) Intéret de Palterologie normative dans la sélection des argiles kaoliniques pour la production industrielle des caoutchoucs, du papier, des peintures et des plastiques, *Journal of The Cameroon Academy of Sciences*, 3(2), 119-136
- El Qacimi N., El Baraka N., Saffaj N., Mamouni R., Laknifli A., Alami Younssi S., Faouzi A., Zidouh H. (2019) Preparation and characterization of flat membrane support based on Sahara Moroccan clay: application to the filtration of textile effluents, *Desalin. Water Treat.*, 143, 111-117
- Elimbi A., Tchakoute K.H., Njopwouo D. (2011) Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements, *Construction and Building Materials*, 25, 2805-2812
- FAO (2012) FAOSTAT Food and Agriculture Organization of the United Nations
- Fardjaoui N-H. (2018) Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine), *Thèse de Doctorat*, Université 8 Mai 1945, Guelma, Algérie
- Farmer V.C. (1974), The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London.
- Finson E., Kaplan S.L., Wood L., (1995) Plasma treatment of webs and films. Society of Vacuum Coaters, *38th Annual Technical Conference Proceedings*. 52, 0737-5921,

- Fiset J-F., Blais J-F., Ben cheick R., Dayal Tyagi R. (2001) Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois, *Revue des sciences de l'eau*, 13 (3), 323-347.
- Fouodjouo M., Nkaffo F.H, Brito-Benetoli O.L., Laminsi S., Cassini A.F, Debacher A.N. (2016) Adsorption of copper (II) onto cameroonian clay modified by non-thermal plasma: Characterization, chemical equilibrium and thermodynamic studies part A, *Appl. Clay Sci.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.028>
- Franck C., (2007) Produits préfabriqués en béton file : Vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production, *Thèse Doctorat*, Université de Toulouse III, Toulouse, France
- Freire M.N., Holanda J.N.F. (2006) Characterization of Avian Eggshell Waste Aiming Its Use in a Ceramic Wall Tile Paste, *Ceramics*, 52, 240-244.
- Freundlich H. (1906) over the adsorption in solutions. *Journal of Physical Chemistry, Chemie*, 57 385-470.
- Fu L, Datta K.K.R, Spyrou K, Qi G., Sardar A., Khader M.M., Zboril R., Giannelis P.E. (2017) Phyllosilicate nanoclay-based aqueous nanoparticle sorbent for CO₂ capture at ambient conditions. *Appl Mater Today*, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.09.009>
- Garcia-Diaz. E. (1995) Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : Corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites, *Thèse de Doctorat en cotutelle*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Institut National Polytechnique de Grenoble, France
- Gergely G., Weber F., Lukas EI., Toth L.A., Horvath Z.E., Mihaly J., Balazsi C. (2010) Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell, *Ceramics International*, 36, 803-806.
- Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of colloid and interface science*, 47, 755-765.
- Girish R.C., Murty R.V. (2016) Mass Transfer Studies on Adsorption of Phenol from Wastewater Using *Lantana camara*, Forest Waste, *International Journal of Chemical Engineering*, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5809505>
- Gleick P.H. (2000) A Look at Twenty-First Century Water Resources Development. *Water Int.*, 25, 127-138

- Gu S., Kang X., Wang L., Lichtfouse E., Wang C., Fewer S. (2019) Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environ Chem Lett* 17, 629-654.
- Gueu S., Fingueneisel G., Zimny T., Bartier D., Yao K.B. (2019) Physicochemical characterization of three natural clays used as adsorbent for the humic acid removal from aqueous solution, *Adsorption Science & Technology*, 37(1-2) 77-94
- Guivarch E. (2004) Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton » Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat*, Université de Marne-la-vallée, France
- Gupta V.K., Ali I. (2002) Adsorbents for water treatment: Low-cost alternatives to carbon. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; Hubbard, A., Ed.; Marcel Dekker: New York
- Gupta V.K, Mittal A., Krishnan L., Gajbe A. (2004) Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash, *Purif. Technol*, 40, 87-96.
- Gürses A., Doğar C., Yalc M., Ac M.I., Bayrak R.I., Karaca S (2006) The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *J. Hazard. Mater*, 131, 217-228.
- Guru P.S., Dash S. (2014) Sorption on eggshell waste-a review on ultrastructure, biomineralization and other applications, *Adv Colloid Interface Sci.*, 209, 49-67
- Hammami S. (2008) Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels, *Thèse de Doctorat en cotutelle*, Université de Paris-Est, France et Université de Tunis El Manar, Tunis, Tunisie.
- Hanson R.F., Zamora R., Keller. (1981) Nacrite, dickite, and kaolinite in one deposit in Nayarit, Mexico, *Clays and Clay Minerals*, 29, 451-453.
- Harabi A., Fahima Z., Boudaira B., Bouzerara F., Guechi A., Foughali L. (2014) A new and economic approach to fabricate resistant porous supports membrane using kaolin and CaCO₃, *Journal of the European Ceramic Society*, 34, 1329-1340
- Harrlekas F. (2008) Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, *Thèse de Doctorat en cotutelle*, Université Cadi Ayyad de Marrakech (Maroc) et Institut National Polytechnique de Lorraine (France).

- He C., Makovicky E., Osaek B., (1994) Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science*, 9, 165-187
- Heah C.Y., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri A.M., Bnhussain M., Luqman M., Khairul Nizar I., Ruzaidi C.M., Liew Y.M. (2012) Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers, *Construction and Building Materials*, 35, 912-922
- Heiss G.S., Gowan B., Dabbs E.R. (1992) Cloning of DNA from a rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiology Letters*, 99, 221-226.
- Held B. (1994). *Physique de plasma froid*, Ed. Masson, Paris.
- Higarashi M.M., Jardim F.W.O. (2002) Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light, *Catalysis Today*, 76(2), 201-207.
- Hincke T.M., Nys Y., Gautron J. (2010) The role of matrix proteins in eggshell formation, *J. Poult. Sci.*, 37, 3733-3738.
- Hnatiuc E. (2002). Procédés basés sur les décharges électriques. In : E. Hnatiuc. Procédés électriques. *Paris, Tec & Doc, Lavoisier*, 219-304.
- Hnatiuc E., Brisset, J.-L., Rusu L. (2005). New-trend in plasma source, plasma Reactor Engineering and application of non-thermal plasmachemical reactor. *Technique University "Gheorghe Asachi" Iasi Romania*.
- Ho Y.-S., McKay G., (1999) Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34, 451-465.
- Inocente J.M., Elyseu F., Jaramillo Nieves L.J., Jiusti J., Cargnin M., Peterson M. (2021) Production and characterization of high reactivity metakaolins calcined in flash reactor, *Applied Clay Science*, 213, 106247
- Jalajakumari B., Krishna Pillai P., Warriar K.G.K., Satyanarayana K.G., (1986) Surface modification of kaolinite by controlled thermal treatment, *J. Mater. Sci. Lett*, 5, 865-868,
- Jalajakumari B., Warriar K.G.K., Satyanarayana K.G (1989) Thermal dehydroxylation in surface modified kaolinite, *J. Mater. Sci.*, 24, 2653-2659
- Jensen H., Soloviev A.F., Li Z., Sogaard G.E. (2005) XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders, *Applied Surface Science*, 246(1-3), 239-249
- Johansson U., Holmgren A., Forsling W., Frost R.L. (1999) Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces, *Clay Minerals*, 34(2), 239-246

- Kakali G., Perraki T., Tsivillis S., Badogiannis E. (2001) Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science*, 20, 73-80.
- Kalghatgi S.U., Fridman G., Cooper M., Nagaraj G., Peddinghaus M., Balasubramanian M., Vasilets V.N., Gutsol A.F., Fridman A., Friedman G. (2007) Mechanism of Blood Coagulation by Nonthermal Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 35, 1559-1566.
- Kamgang Y.G. (2008) Propriétés réactives en post-décharge temporelle des décharges électriques glissantes dans l'air humide : application à la dégradation de colorant azoïque et à la décontamination microbienne. *Thèse de Doctorat*, Université de Rouen, Rouen, France
- Kamseu E., Rizzuti A., Leonelli C., Perera D. (2010) Enhanced thermal stability in K₂O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al₂O₃ and SiO₂ fillers addition. *Journal of Materials Science*, 45(7), 1715-1724.
- Kamseu-Mogo JP, Kamgang-Youbi G., Djepang S.A., Sop-Tamo B, Laminsi S. (2021) Treatment of Maize Seeds (*Zea Mays*) by Nonthermal Plasma Generated by Gliding Electric Discharge for Application in Agriculture, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 99, 1-11
- Kasperiski F.M., Lima E.C., Umpierres C.S, dos Reis G.S., Thue P.S., Lima D.R., Dias S.L.P., Saucier C., da Costa J.B. (2018) Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: Highly efficient removal of captopril from aqueous solutions, *Journal of Cleaner Production*, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.06.146.
- Kaur H., Bulasara K.V., Gupta K.R. (2016) Preparation of kaolin-based low-cost porous ceramic supports using different amounts of carbonates, *Desalination and Water Treatment*, 57(32), 15154-15163,
- Kerbouche A., Mouli1 M., Laoufi1 Y. L., Senhadji, S. (2009) Benosmane. Influence des ajouts minéraux sur les résistances mécaniques des mortiers, 1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructure in Developing Countries ENSET, Oran, Algeria
- Khairol F., Sapawe N., Danish M. (2019a) Effective photocatalytic removal of different dye stuffs using ZnO/CuO-incorporated onto eggshell templating. *Mater. Today Proc*, 19, 1255-1260.

- Khairol N.F., Sapawe N., Danish M. (2019b) Excellent performance integrated both adsorption and photocatalytic reaction toward degradation of congo red by CuO/eggshell, *Mater. Today, Proc.*, 19, 1340-1345.
- Kirboga S., Öner M. (2013). Application of Experimental Design for the Precipitation of Calcium Carbonate in the Presence of Biopolymer, *Powder Techn*, 249, 95-104.
- Kolluri O.S. (2003) Application of plasma technology for improved adhesion of materials. In: Pizzi, A., Mittal, K.L. (Eds.), *Handbook of Adhesive Technology*. CRC Press, USA
- Konan K.L., Peyratout C., Smith A., Bonnet J.P., Rossignol S., Oyetola S. (2009) Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(1), 103-109.
- Kondo R., Ohsawa S. (1979) Reactivities of various silicates with calcium hydroxyde and water. *Journal of American Ceramic Society*, 62 (10), 311-324.
- Köse T.E., Kivanç B. (2011) Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions Using Calcined Waste Eggshell, *Chemical Engineering Journal*, 178, 34-39.
- Kostuch J.A., Walters V., Jones T.R. (1993) High performance concretes incorporating metakaolin: A review, in: R.K. Dhir, M.R. Jones (Eds.), *Concrete 2000*, Vol. 2, E&FN Spon, London
- Król M., Minkiewicz J., Mozgawa W. (2016) IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite, *J. Mol. Struct.* 1126 :200–206.
- Kumararaja P., Manjaiah K.M., Datta S.C., Shabeer T.P.A., Sarkar B. (2018) Chitosan-g-poly(acrylic acid) bentonite composite: a potential immobilizing agent of heavy metals in soil. *Cellulose*, 25(7), 3985-3999.
- Kwon S., Huijeong H., Yongjae L. (2019) Effect of Pressure Treatment on the Specific Surface Area in Kaolin Group Minerals, *Crystals*, 9(10), 1-8.
- Lagergren S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Lalhmunsiana, Lee, S.M., Tiwari, D. (2013) Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper(II) and lead(II), *Chem. Eng. J.*, 225, 128-137.
- Laminsa S., Acayanka E., Nzali S., Ndifon P.T., Brisset J.L. (2012) Direct impact and delayed post-discharge chemical reactions of Fe(II) complexes induced by non-thermal plasma, *Desal Water Treat*, 37, 38-45

- Langmuir I. (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American chemical society*, 38, 2221-2295.
- Lapcik L., Lapcikova B., Krasny I., Kupska I., Greenwood W., Waters E. (2012) Effect of low temperature air plasma treatment on wetting properties of kaolinite powders, *Plasma Chem. Plasma Process*, 32, 845-858.
- Lasheen M.R., El-Sherif Y.I., Sabry Y.D., El-Wakeel S.T., ElShahat M.F. (2016) Adsorption of heavy metals from aqueous solution by magnetite nanoparticles and magnetite-kaolinite nanocomposite: equilibrium, isotherm and kinetic study, *Desalination and Water Treatment*, DOI:10.1080/19443994.2015.1085446
- Lee J-W., Choi S-P., Thiruvengkatachari R., Shim W-G., Moon H. (2006) Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 69, 196-203.
- Leroy J.B. (1999) La pollution des eaux, 4^e édition, Paris, 61-95.
- Li H., Huang G., An C., Hu J., Yang S. (2013) Removal of tannin from aqueous solution by adsorption onto treated coal fly ash: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Ind. Eng. Chem. Res*, 52, 15923-15931
- Lim J., Kang H.M., Lim L.H., KO S.O. (2008) Removal of heavy metals by Sawdust adsorption: Equilibrium and kinetic studies, *Environmental Engineering Research*, 13(2), 79-84
- Lima D.R., Lima E.C., Umpierres C.S., Thue P.S., El-Chaghaby G.A., Sanches da Silva R, Pavan FA, Silvio LP, Biron D.C. (2019) Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para, *Environ Sci Pollut Res*, 26, 16396-16408
- Lima E.C., Adebayo M.A., Machado F.M. (2015) Kinetic and equilibrium models of adsorption in: Bergmann CP, Machado FM (eds.) Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications, Springer, Berlin
- Lima E.C., Hosseini-Bandegharai A., Moreno-Piraján J.C., Anastopoulos I. (2019) A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria: wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J Mol Liq.*, 273, 425-434
- Lin D-C., Xu X-W., Zuo F., Long Y-C. (2004) Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 70(1), 63-70.

- Little D.N. (1995) Stabilization of Pavement Subgrades and Base Courses with Lime. National Lime Association, Arlington.
- Liu X., Hu N., Zhang H., Ha C., Yang Z. (2005) Effects of modified kaolin on the crystallization property of PP/Kaolin nanocomposites. *Science in China Series B: Chemistry*, 48(4), 326-333.
- Liu Y., Xu H., Yang S.-F., Tay J.-H. (2003) A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules, *Journal of biotechnology*, 102 233-239.
- Liu Y.-F., Liu X.-Q., Tao S.-W., Meng G.-Y., Sorensen O.T. (2005) Kinetics of the reactive sintering of kaolinite aluminum hydroxide extrudate, *Ceram. Int.*, 28, 479-486.
- Lunge S., Thakre D., Kamble S., Labhsetwar N., Rayalu S. (2012) Alumina supported carbon composite material with exceptionally high defluoridation property from eggshell waste, *J Hazard Mater*, 237-238, 161-169
- Luo J., Tao J., Guanghui L., Zhiwei P., Mingjun R., Yuanbo Z. (2017) Porous Materials from Thermally Activated Kaolinite: Preparation, Characterization and Application, *Materials*, 10(6), 105-120.
- Machado F.M., Bergmann C.P., Fernandes T.H., Lima E.C., Royer B., Calvete T., Fagan S.B. (2011) Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *Journal of hazardous materials*, 192, 1122-1131.
- Machala Z., Hensel K., Akishev Y. (2012) Plasma for bio-decontamination, medicine and food security. Dordrecht; Springer., New York (USA)
- Majumdar A.J., Larner L.J., (1977) The measurement of pozzolanic activity, *Cement and Concrete Research*, 7, 209-210.
- Mansour H., Boughzala O., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R., (2011) Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Journal of Water Science*, 24, 209-238.
- Marel H., Van Der W., Beutelspucher H., 1976. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, New York.
- Mareri P., Bastide S., Binda N., Crespy A. (1998) Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment, *Composites Science and Technology*, 58(5), 747-752.
- Martin-Calle S. (1989) Pouzzolanité d'argiles thermiquement activées : influence de la minéralogie et des conditions de calcination. *Thèse de doctorat*, INSA de Lyon, France

- Marzougui Z. (2016). Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption, *Thèse de Doctorat*, Université de Lyon, Lyon, France
- Mashangwa D.T., Tekere M., Sibanda T. (2017) Determination of the Efficacy of Eggshell as a Low-Cost Adsorbent for the Treatment of Metal Laden Effluents, *Int J Environ Res*, DOI 10.1007/s41742-017-0017-3
- Massazza F. (1976) Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements, *II cemento*, 73(1), 3-38.
- McLintock (1967) The Elovich equation in chemisorption kinetics, *Nature*, 216, 1204.
- McMullan G., Meehan C., Conneely A., Kirby N., Robinson T., Nigam P., Banat I., Marchant R., Smyth W. (2001) Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 81-87.
- Meason M. (1981) Etude de l'activité pouzzolanique des matériaux naturels et traités thermiquement en vue de la réalisation des liants hydrauliques, *Thèse de Doctorat*, Université Paul Sabatier, Toulouse, France
- Merouani D.R. (2011) Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), *Thèse de Doctorat en cotutelle*, Université des sciences et technologies de Lille (France) et Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem (Maroc)
- Messi A. (1988) Propriétés des ciments pouzzolaniques élaborés à partir de latérites activées thermiquement, *Thèse de Doctorat*, INSA de Lyon, Lyon, France
- Mezener N.Y., Bensmaili A. (2009) Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste, *Chem. Eng. J.* 147, 87-96.
- Ming H., Spark K.M. (2003) Radio frequency plasma-induced hydrogen bonding on kaolinite, *J. Phys. Chem. B*, 107, 694-702.
- Ming H., Spark K.M., Smart R.S.C. (2001) Comparison of radio frequency plasma and ion beam induced surface modification of kaolinite, *Journal of physical chemistry B.*, 105, 31963203.
- Mishra S.P., Prasad S.K., Dubey R.S., Mishra M., Tiwari D., Lee S.M. (2007) Biosorptive behavior of rice hulls for Cs-134 from aqueous solutions: A radiotracer study. *Appl. Radiat. Isot.* 65, 280-286
- Mittal A., Kaur D., Mittal J. (2009) Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 568-577

- Moisan M., Pelletie J. (2006) Physique des plasmas collisionnels. Application aux décharges hautes fréquences. Ed. EDP Sciences. ISBN. 2-86883-822-7
- Montilla A., Castillo M.D., Sanz M.L., Olano A. (2005) Egg shell as catalyst of lactose isomerisation to lactulose, *Food Chemistry*, 90, 883-890.
- Moodi F., Ramezani pour A.A., Safavizadeh A.S. (2011) Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins, *Scientia Iranica A*, 18(4), 906-912
- Moore S.B., Ausley L.W. (2004) Systems Thinking and Green Chemistry in the Textile Industry: concepts, Technologies and Benefits. *J. Cleaner Prod.*, 12, 585-601
- Mounanga P. (2003) Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retrait, propriétés thermophysiques. *Thèse de Doctorat*, Université de Nantes, Nantes, France
- Moussa D., (1999). Destruction du Tributylphosphate par effluvage électrique. Utilisation d'un réacteur à décharge glissante. *Thèse de Doctorat*, Université de Rouen, France.
- Moussa D., Doubla A., Kamgang-Youbi G., Brisset, J.-L. (2007). Post-discharge long life reactive intermediates involved in the plasma-chemical degradation of an azoic dye. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 35, 444–453.
- Munoz-Batista M.J, Rodriguez-Padron D., Puente-Santiago A.R., Kubacka A., Luque R., Fernandez-Garcia M. (2018). Sunlight-driven hydrogen production using an annular flow photoreactor and g-C₃N₄-based, *catalysts Chem photo chem*, 2, 870–877.
- Murray H.H. (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17(5), 207-221.
- Nastase R.A. (2016) Préparation de nanocelluloses aux propriétés interfaciales innovantes fonctionnalisées par traitement plasma non thermique à pression atmosphérique, *Thèse de doctorat*, Université de Nantes, Nantes, France
- Nekaa N.B.F (2006). Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels, *Thèse de Doctorat*, Université de Constantine 1, Constantine, Algérie
- Nelson R.J, Needs J.R., Pickard C.J. (2015) Calcium peroxide from ambient to high pressures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 6889
- Nestmann E.R., Douglas G.R., Matula T.I., Grant C.E., Kowbel D.J. (1979) Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in salmonella and DNA damage in chinese hamster ovary cells. *Cancer research*, 39, 4412-4417.

- Ngatchou A., Ngandeu T.E. (2006) Revue du secteur avicole, division de la production et de la santé animales de la FAO
- Niju S., Meer K.M., Begum S., Anantharaman N. (2014) Modification of egg shell and its application in biodiesel production, *Journal of Saudi Chemical Society*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2014.02.010>
- Njoya D., Elimbi A., Nkoumbou C., Njoya A., Njopwouo D., Lecompte G., Yvon J. (2007) Contribution à l'étude physico-chimique et minéralogique des argiles de Mayouom (Cameroun). *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 32, 55-68.
- Njoyim E., Ghogomu P., Laminsi S., Nzali S., Doubla A., Brisset J.L., (2009) Coupling Gliding Discharge Treatment and Catalysis by Oyster Shell Powder for Pollution Abatement of Surface Waters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 9773-9780.
- Oh Choo C., Jin Kim S. (2004) Dickite and Other Kaolin Polymorphs from an Al-rich Clay Deposit Formed in Volcanic Tuff, *Southeastern Korea*, 52(11), 759-759.
- Okada K., Otsuka M., Ossaka J. (1986) Characterization of spinel phase formed in the metakaolinite-mullite thermal sequence, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 69 (10), 251-253,
- Olivares-Marin M., Cuerda-Correa E.M., Nieto-Sanchez A., Garcia S., Pevida C., Roman S. (2012) Influence of morphology and crystal structure of CaCO₃ precursors on CO₂ capture performance of CaO-derived sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 217(1), 71-81
- Oliviera D.A., Benelli P., Amante E.R. (2013) A literature review on adding value to solid residues: eggshells, *J Clean Prod.*, 46, 42-47
- Otunola O.B., Ololade O.O. (2020) A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes, *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100692.
- Ouakouak A. (2017) Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, *Thèse de Doctorat*, Université Mohamed Khider-Biskra, Biskra, Algérie
- Oubagha N. (2011) Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, *Mémoire de magister*, Université de Mouloud-Mammeri de Tizi Ouzou, Tizi Ouzou, Algérie
- Ozcan A., Ozcan A.S. (2005) Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J. Hazard.Mater.* 125, 252-259
- Ozcan A., Ozcan A.S. (2004) Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 276, 39-46

- Pagga U., Brown D. (1986) The degradation of dyestuffs: Part II behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15, 479-491.
- Palomino M.A., Santamarina C.J. (2005) Fabric map for kaolinite: effects of pH and ionic concentration on behaviour, *Clays and Clay Minerals*, 53 (3), 209-222
- Palomo A., Macias A., Blanco M.T., Puertas F. (1992) Physical, chemical and mechanical characterization of geopolymer, *Proceedings of the 9th international congress on the chem of cem*, 505-11.
- Papelis C., Um W., Russell E.C., Chapman B.J. (2003) Measuring the specific surface area of natural and manmade glasses: effects of formation process, morphology, and particle size. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*, 215(1), 221-239.
- Parsons S.A., Jeffersons B. (2006) Introduction to Potable Water Treatment Process, Blackwell Publishing
- Pauling L. (1930) The structure of the chlorites, *Proc Natl Acad Sci USA*, 16(9), 578-582.
- Penalver O.F.T. (2011) Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, *Thèse de Doctorat*, Université d'Orléans, Orléans, France,
- Percherancier J.P., Chapelon R., Pouyet B. (1995) Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87(3), 261-266.
- Perera DS., Uchida O, Vance RE, Finnie SK (2007) Influence of Curing Schedule on the Integrity of Geopolymers, *J. Mat Sci*, 42, 3099-3106.
- Petrova S.P., Stoychev P.A. (2003) Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes, *Desalination*, 154, 247-252.
- Pirvutoiu I., Popescub A. (2012) Research on the major trends in the Romanian egg market, *Bull univer Agri scie vet med club*, 69(2), doi: <https://doi.org/10.15835/buasvcnhort:8606>.
- Poon C.S., Lam L., Kou S.C., Wong Y.L., Wong R., (2001) Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 31, 1301-1306.
- Prola L.D.T., Acayanka E., Lima E.C., Umpierres C.S., Julio C.P., Vagheti, Wmekson O.S, Laminsi Si, Djifon P.5. (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

- Rabadán A., Sáez-Martínez F.J. (2017) Why European Entrepreneurs in the Water and Waste Management Sector Are Willing to Go beyond Environmental Legislation. *Water*, 9, 151.
- Radomski J.L. (1974). Toxicology of food colors, *Amer. Rev. Pharmacol.*, 14, 127-137.
- Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70-80.
- Ramlochan T., Thomas M., Gruber K.A., (2000) The effect of metakaolin on alkali-silica reaction, *Cem. Concr. Res*,30, 339-344.
- Rautureau M., Gomes FSC, Liewing N, Safadi KM (2017) Clays and Health: Properties and Therapeutic uses, Springer, doi:10.1007/978-3-319-42884-0
- Raverdy M., Brivot F., Pailler AM, DRON R., (1980) Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. *7th congrès on cement chemistry*, 4, 36. Paris, France
- Reguardati S, Barthe W. (2012) Les colorants organiques utilisés en teinturerie. Museum National d'Histoire Naturelle
- Rehman M.S.U., Munir M., Ashfaq M., Rashid N., Nazar M.F., Danish M., Han J.-I. (2013) Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay, *Chemical engineering journal*, 228, 54-62.
- Rivera E.M., Araiza M., Brostow W., Castaño V.M., Díaz-Estrada J.R., Hernández R., Rodríguez J.R. (1999) Synthesis of hydroxyapatite from eggshells, *Mater. Lett.*, 41, 128-134.
- Roberts A, Hockey P.A.R., Dean W.R.J., Ryan P. (2005). Roberts Birds of Southern Africa, VIIth edition. Trustees of the John Voelcker Bird Book Fund
- Robinson T., McMullan G., Marchant R, Nigam P (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour Ttechnology*, 77(3), 247-255
- Rodriguez-Padron D., Puente-Santiago A.R., Balu A.M., Munoz-Batista MJ, Luque R (2019). Environmental catalysis: present and future, *Chem Cat Chem*, 11, 18–38.
- Rogers C.F, Glendinning S (2000) Lime Requirement for Stabilization, *Transportation Research Record*, 1721, 9-18.
- Rovnaník P. (2010) Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, *Construction and Building Materials*, 24, 1176-1183

- Royer B., Cardoso N.F., Lima E.C., Macedo T.R, Airoidi C. (2010) A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal, *J Hazard Mater*, 181, 366–374
- Ruff K.J., Endres J.R., Clewell A.E., Szabo J.R., Schauss A.G. (2012) Safety evaluation of a natural eggshell membrane-derived product. *Food Chem Toxicol.*, 50(3-4):604-11.
- Russ W., Meyer-Pittroff R. (2004) Utilizing waste products from the food production and processing industries, *Crit Rev Food Sci Nutr*, 44(1), 57-62
- Russell J.D., Fraser A.R., (1994). Clay mineralogy-spectroscopic and chemical determinative methods. Chapman & Hall, New York.
- Sabir B.B., Wild S., Bai J., (2001) Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review, *Cement Concrete Research*, 23(6), 441-454.
- Sanchez-Martin 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
- Šantak V., Vesel A., Zaplotnik R., Bišćan M., Milošević S. (2017) Surface Treatment of Human Hard Dental Tissues with Atmospheric Pressure Plasma Jet., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37, 401-413.
- Saucier C., Adebayo M.A., Lima E.C., Cataluna R., Thue P.S., Prola L.D.T., Puchana R.M.J., Machado F.M., Pavan F.A., Dotto G.L. (2017) 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
- Schaafsma A., Pakan I., Hofstede G.J.H., Muskiet F.A.J., Van Der Veer E., De Vries P.J.F. (2000) Mineral, Amino Acid, and Hormonal Composition of Chicken Eggshell Powder and the Evaluation of its Use in Human Nutrition, *Poultry Science*, 9,1833-1838
- Schütz T., Dolinská S., Hudec P., Mockovčiaková A., Znamenáčková I. (2016) Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite–quartz sand blend, *International Journal of Mineral Processing* doi: 10.1016/j.minpro.2016.03.003
- Schütze A., Jeong J.Y., Babanyan S.E., Jaeyoung P., Selwyn G.S., Hicks R.F. (1998) The atmospheric-pressure jet: a source, *IEEE Transplasma Sc*, 26, 1685-1694.
- Shabanzade H., Salem A., Salem S. (2019) Efficient removal of contaminants from waste lubricant oil by nano-porous bentonite produced via microwave-assisted rapid activation: process identifications and optimization, *Environ Sci Pollut Res*, 26, 23257-23267

- Sharma Y.C., Singh B., Korstad J. (2010) Latest developments on application of heterogeneous basic catalyst for an efficient and eco-friendly synthesis of biodiesel: A review, *Fuel*, 90(4), 1309-1324.
- Shimizu T., Ito K., Shizuno S., Hoishito R., Shimoda T., Tsukahara H., Li L. (2016) Reaction Pathways of NO_x and N₂O over CaO in the Presence of Char under Carbonator Conditions of Calcium-Looping CO₂ Capture Process, *Journal of the Japan Institute of Energy*, 95(12), 1115.
- Shu H.Y., Huang C.R. (1995) Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process, *Chemosphere*, 31(8), 3813.
- Shu H.Y., Huang C.R., Chang M.C. (1994) Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23, *Chemosphere*, 29(12), 2597-2607.
- Slasli M.A (2002) Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, *Thèse de Doctorat*, Université de Neuchâtel, Suisse
- Socrates G.(1994). Infrared characteristic group frequencies tables and charts. Wiley, New York.
- Sonuparlak B., Sarikaya M., Aksay A. (1987) Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite to mullite reaction series, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 70 (11), 837-842,
- Sop-Tamo B., Kamgang-Youbi G., Acayanka E., Medjo Simo L., Tiya-Djowe A., Kuete-Saa, D., Laminsi, S, Tchadjie, L. (2016) Plasma chemical functionalisation of a Cameroonian kaolinite clay for a greater hydrophilicity. *Plasma Chem. Plasma Process.* 6, 1449-1469.
- Sperinck S., Raiteri P., Marks N., Wright K. (2011) Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin-a molecular dynamics study. *J. M. Chem*, 21(7), 2118-2125
- Sree G.V., Nagaraaj P., Kalanidhi K., Aswathy C.A., Rajasekaran P. (2020) Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants, *Journal of Cleaner Production*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122294>.
- Sun C.L., Wang C.S. (2010) Estimation on the intramolecular hydrogen-bonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. *J. Mol. Struct.*, 956, 38-43.
- Švarcová S., Bezdička P., Hradil D., Hradilová J., Žižak I. (2011) Clay pigment structure characterisation as a guide for provenance determination a comparison between

- laboratory powder micro-XRD and synchrotron radiation XRD, *Anal Bioanal Chem*, 399(1), 331–336
- Syafiuddin A., Salmiati S., Jonbi J., Fulazzaky M.A. (2018) Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents, *Journal of environmental management*, 218, 59-70.
- Takam B., Acayanka E., Kamgang G.Y., Pedekwang M. T., Laminsi S. (2017) Enhancement of sorption capacity of cocoa shell biomass modified with non-thermal plasma for removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solution, *Environ Sci Pollut Res*, DOI 10.1007/s11356-017-9328-3
- Takam B., Tarkwa J.B., Acayanka E., Nzali S., Chesseau M.D., Kamgang Y. G., Laminsi S. (2020) Insight into the removal process mechanism of pharmaceutical compounds and dyes on plasma-modified biomass: the key role of adsorbate specificity *Environ Sci Pollut Res*, 27:20500-20515
- Tamburini S., Natali M., Garbin E., Panizza M, Favaro M, Valluzzi M.R. (2017) Geopolymer matrix for fibre reinforced composites aimed at strengthening masonry structures, *Construction and Building Materials*, 141, 542-552.
- Tchakouté H.K., Melele S.J.K., Djamen A.T., Kaze C.R., Kamseu E., Nanseu C.N.P., Leonelli C., Rüscher C.H. (2020) Microstructural and mechanical properties of poly(sialate-siloxo) networks obtained using metakaolins from kaolin and halloysite as aluminosilicate sources: A comparative study, *Appl Clay Sci*, 186, 105448
- Tchakouté, K.H., Tchinda Mabah E.D., Henning Rüscher C., Kamseu E., Andreola F., Bignozzi C.M., Leonelli C. (2020) Preparation of low-cost nano and microcomposites from chicken eggshell, nanosilica and rice husk ash and their utilisations as additives for producing geopolymer cement sand, *Journal of Asian Ceramic Societies*, DOI: 10.1080/21870764.2020.1718860
- Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P. (2006) Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochim Acta, Part B*, 61, 2-30
- Thiyagarajan E., Saravanan P., Shiyamala Devi S., Saranya P., Gandhi N.N., Renganathan S. (2013) Biosorption of reactive red 2 using positively charged *Metapenaeus monoceros* shells. *J Saudi Chem Soc*. doi: 10.1016/j.jscs.2013.05.004
- Thommes M., Kaneko K., Neimark V.A., Olivier P.J., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation

- of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10), 1051-1069
- Tian G., Wang W., Zong L., Kang Y., Wang A. (2016) A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient removal of hazardous antibiotics. *Chem Eng J*, 293, 376-385.
- Tiya D.A. (2014) Adsorbants et catalyseurs à base d'argile préparés par voie plasmachimique pour la dépollution des eaux résiduaires industrielles. *Thèse de Doctorat*, Université catholique de Louvain, Ottignies-Louvain-la-Neuve, Belgique
- Tiya D.A., Acayanka E., Mbouopda A.P., BoyomTatchemo W., Laminsi S., Gaigneaux E.M. (2019) Producing oxide catalysts by exploiting the chemistry of gliding arc atmospheric plasma in humid air, *Catalysis Today*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.008>
- Tiya D.A., Laminsi S., Njopwouo D., Acayanka E., Gaigneaux E.M. (2013) Surface modification of smectite clay induced by non-thermal gliding arc plasma at atmospheric pressure. *Plasma Chem. Plasma Process.* 33 (4), 707-723.
- Tiya D.A., Acayanka E., Lontio-Nkouongfo G., Laminsi S., Gaigneaux, E. M. (2015). Enhanced discolouration of methyl violet 10B in a gliding arc plasma reactor by the maghemite nanoparticles used as heterogeneous catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 953-960.
- Tomar V., Kumar D. (2013) A Critical Study on Efficiency of Different Materials for Fluoride Removal from Aqueous Media. *Chemistry Central Journal*, 7, doi.org/10.1186/1752-153X-7-51
- Traoré K., Kabré T.S., Blanchart P. (2003) Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, *Ceramics International*, 29(4), 377-383.
- Traoré K., Ouédraogo G.V., Blanchart P., Jernot J-P, Gominac M. (2007) Influence of calcite on the microstructure and mechanical properties of pottery ceramics obtained from a kaolinite-rich clay from Burkina Faso, *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), 1677-1681
- Tsai W.T., Yang J.-M., Lai C.W., Cheng Y.H., Lin C.C., Yeh C.W. (2006) Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource technology*, 97, 488-493.
- Vaghetti J.C.P., Lima E.C., Royer B., da Cunha B.M., Cardoso N.F., Brasil J.L., Dias S.L.P. (2009) Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions, *J Hazard Mater*, 162, 270-280

- Van der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C. (2003) Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental science and technology*, 37, 3733-3738.
- Van Hooft J.A. (2002) Fast Green FCF (Food Green 3) inhibits synaptic activity in rat hippocampal interneurons, *Neurosci. Lett.* 318 (3), 163-165.
- Van Passen L. (2009) Biogrout: ground improvement by microbially induced carbonate precipitation, *PhD Thesis*, DELFT University of Technology, Delft, Netherlands
- Vanson J-M. (2016). Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique, *Thèse de Doctorat*, Université de recherche Paris Sciences et Lettre, Paris, France
- Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. (2009) Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials, *Chem Eng J*, 148 (2), 354-364.
- Wang L., Jiang X., Liu Y. (2008) Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions, *J. Hazard. Mat.*, 154, 1106-1114.
- Weber W.J., Morris J. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div*, 89, 31-60
- Weber W.J., Van Vliet B.M. (1980). In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase. *Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc*, 2, 417-424
- Wei Z., Xu C., Li B. (2009) Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Bioresource Technology*, 100, 2883-2885.
- Willmott N., Guthrie J., Nelson G. (2008) The biotechnology approach to color removal from textile effluent, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 114, 38-41
- Wilson I. (2004) Kaolin and halloysite deposits of China, *Clay Minerals*, 39(1) doi:10.1180/000985543910116
- Witton T. (2011) Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent, *Ceramics International*, 37 (8), 3291-3298
- Yadav D., Kapur M., Kumar P., Mondal M.K. (2015) Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue, *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 402-409.

- Yan J.H., Chang M.D., Xiao D.L., Xiao D.S., Ming J.N., Ke F.C., Cheron B. (2005) Plasma chemical degradation of phenol in solution by gaz-liquid gliding arc discharge, *Plasma sources Sci.Technol*, 14, 637-644.
- Yangui A. (2016) Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, *thèse de doctorat*, Université de Sfax, Sfax, Tunisie
- Yavuz Ö., Saka C. (2013) Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue, *Applied Clay Science*, 85, 96-102
- Yeddou M.N., Lagha H., Kais H. (2017) Biosorption of diazinon by a pre-treated alimentary industrial waste: equilibrium and kinetic modeling. *Appl Water Sci*, 7, 4067-4076
- You R., Zhang J., Gu S., Zhou Y., Li X., Ye D., Xu W. (2017) Regenerated egg white/silk fibroin composite films for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, 79, 430-435.
- Yusuff S.A. (2019) Optimization of the preparation conditions of an eggshell/anthill composite adsorbent using a central composite design, *J. Chem. Techn. Metal.*, 54(6), 1202-1214
- Yvon J., Cases J.M., Lietard O., Garin P., Lhote F. (1980) Influence des propriétés des charges kaoliniques sur les performances des caoutchoucs naturels charges, *Clay Minerals*, 15(4), 351-368.
- Zawlotski G. (2004) Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. *Thèse de Doctorat*, Université de Marne-La-Vallée, Marne-La-Vallée, France
- Zazouli M.A., Azari A., Dehghan S., Salmani Malekkolae R. (2016) Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto activated carbons developed from eucalyptus bark and Crataegus oxyacantha core, *Water Science and Technology*, 74, 2021-2035.
- Żegliński J., Piotrowski G.P., Piękoś R. (2006) A study of interaction between hydrogen peroxide and silica gel by FTIR spectroscopy and quantum chemistry, *J. Mol. Struct.*, 794, 83-91.
- Zhang X., Huang J., Kang Z., Yang DP., Luque, R. (2020a). Eggshell templated synthesis of PbS/CaCO₃ nanocomposites for (CO₃²⁻)-C-center dot mediated efficient degradation of tetracycline under solar light irradiation, *Mol. Catal.*, 484, 110786

- Zhang X., Liu M., Kang Z., Wang B., Wang B., Jiang F., Wang X, Yang DP, Luque R (2020b). NIR-triggered photocatalytic/photothermal/photodynamic water remediation using eggshell-derived CaCO₃/CuS nanocomposites, *Chem. Eng. J.*, 388, 124304
- Zhang Y., Wang J., Feng Y. (2021) The effects of biochar addition on soil physicochemical properties: A review, *Catena*, doi.org/10.1016/j.catena.2021.105284
- Zhao Y.H., Chi Y.J. (2009) Characterization of Collagen from Eggshell Membrane, *Biotechnology*, 8, 254-258.
- Zhou H., Lee J. (2011) Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering, *Acta Biomater*, 7, 2769-2781.
- Zhou M.L. (1992) Modélisation de l'adsorption sur le charbon actif, *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes 1, France
- Zibouche F., Kerdjoudj H., d'Espinose de Lacaillerie J.B., Van Damme H. (2009) Geopolymers from algerian metakaolin. Influence of secondary minerals, *Appl Clay Sci*, 43(3-4), 453-8.
- Zollinger H., (1991). Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed., VCH.



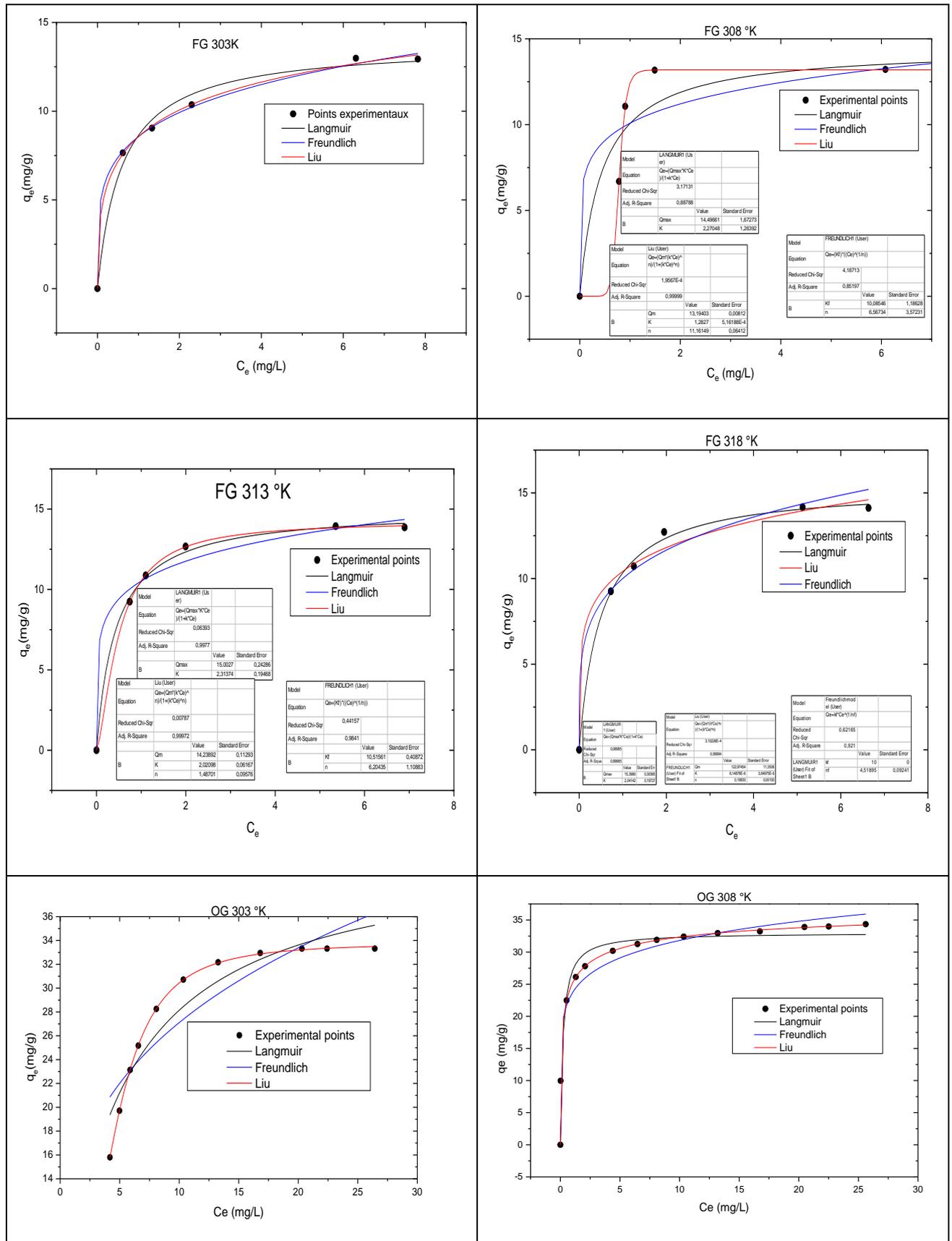
ANNEXES

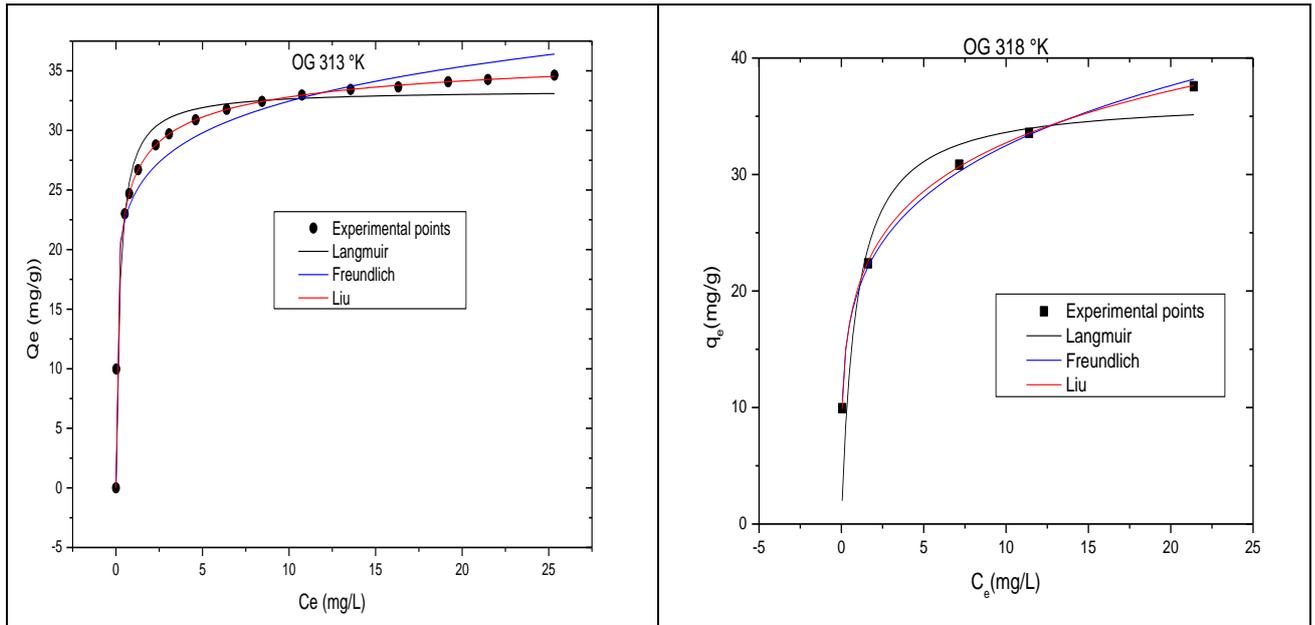
ANNEXES

Annexe I : Publication issue de la thèse.

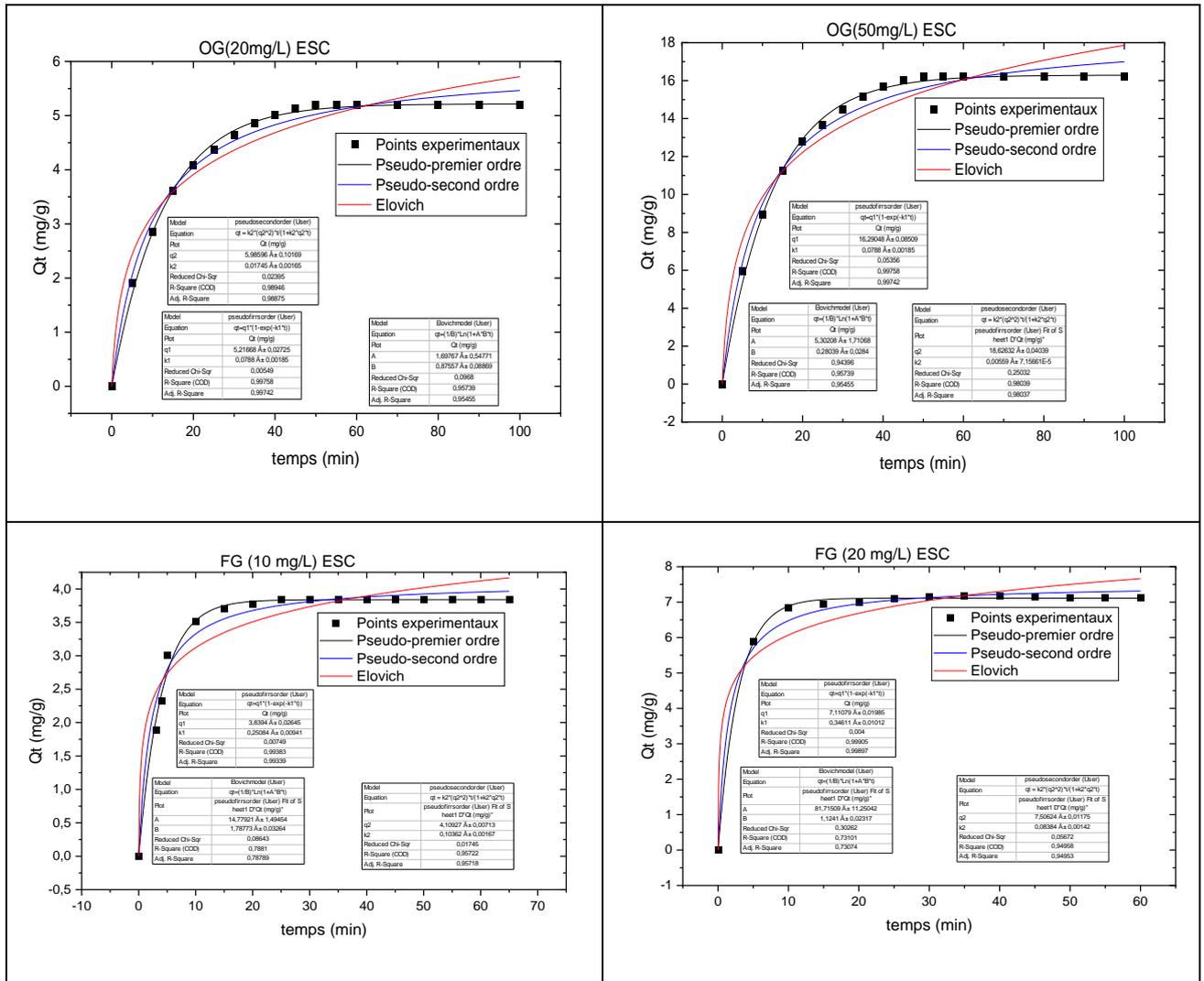
Mbafou F.G Claude, Takam Brice, Boyom-Tatchemo F.W, Tarkwa Jean-Baptiste, Acayanka Elie, Kamgang Y Georges, Eric M Gaigneaux, Laminsi Samuel (2022) Egg-derived porous plasma modified clay composite for wastewater remediation, *Environmental Science and Pollution Research*, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22617-5>

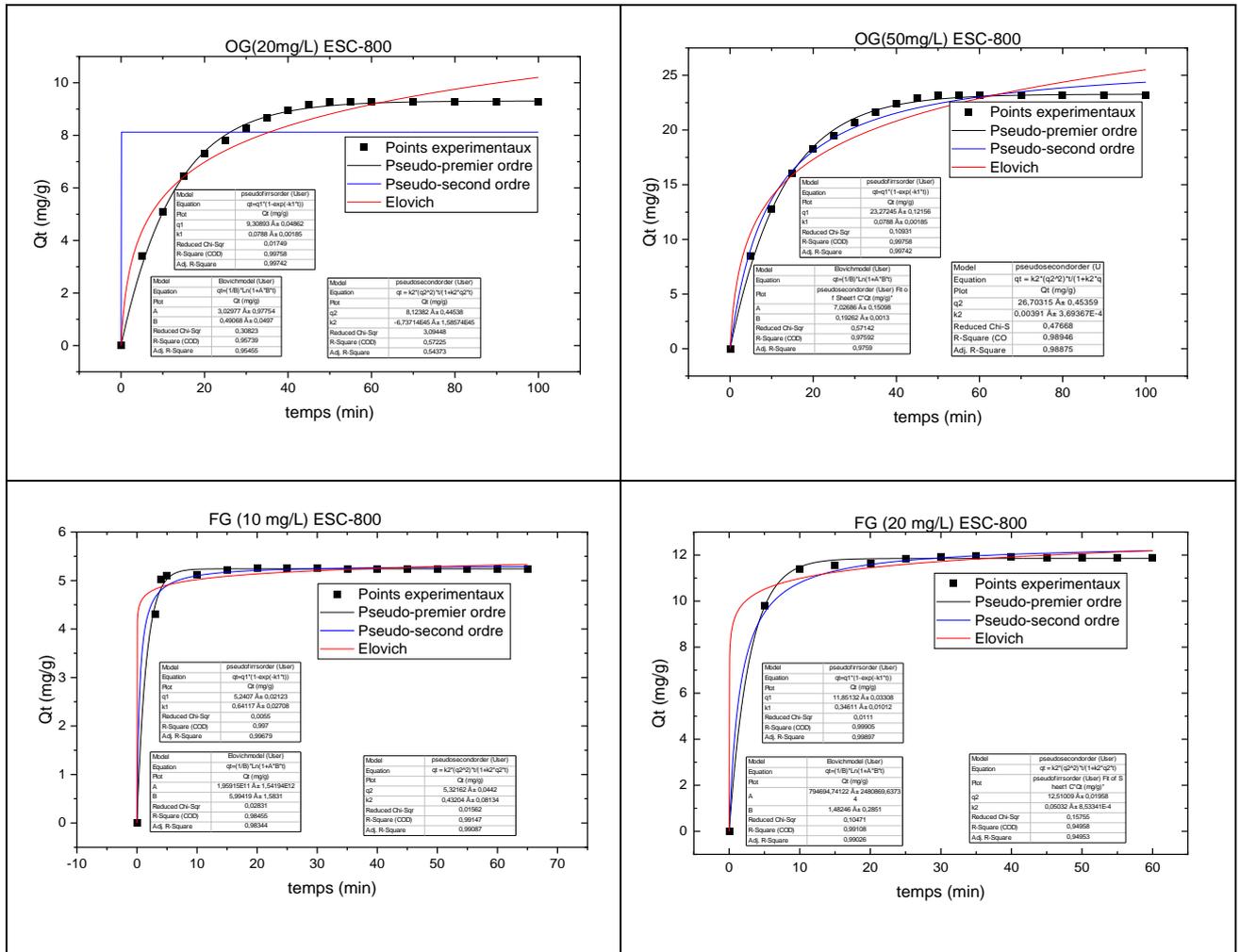
Annexe II : Isothermes d'adsorption à différentes températures





Annexe III : Cinétiques d'adsorption





Annexe IV : Principaux appareils de mesures utilisés







Egg-derived porous plasma modified clay composite for wastewater remediation

Claude F. G. Mbafofou¹ · Brice Takam¹ · Franck W. Boyom-Tatchemo^{1,2} · Jean-Baptiste Tarkwa³ · Elie Acayanka¹ · Georges Y. Kamgang¹ · Eric M. Galgneaux² · Samuel Laminsi¹

Received: 20 May 2022 / Accepted: 16 August 2022

This is a U.S. Government work and not under copyright protection in the US; foreign copyright protection may apply 2022

Abstract

Clays are often envisaged as an alternative to activated carbon for wastewater pollutant adsorption. However, conclusive results have only been obtained for clays heavily chemically modified. In this study, a greener approach is proposed to improve the retention capacity of clays. It consists in mixing clay (C) with eggshell (ES) and calcine, and then exposing to gliding arc plasma (ESC-800/PL). The resulting materials were characterized by nitrogen physisorption, FTIR, XRD, TGA/DTG, and point of zero charge analyses. The preparation gives porous platelet agglomerates resulting from the kaolinite-metakaolinite transition, thereby increasing their internal specific surface area and capacity to retain pollutants. This granular distribution is kept stable by partial pozzolanic reactions avoiding deagglomeration. The specific surface area and total pore volume increased respectively from $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.049 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ to $89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.061 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ leading to an enhanced removal efficiency of Fast Green and Orange G dyes from polluted water. The maximum adsorption capacity occurred at 298 K attaining values of 32.34 and 14.78 mg g^{-1} for OG and FG, respectively. The pH plays a crucial role in the maximum sorption of dyes, and the experimental data were successfully adjusted to pseudo-first-order kinetic and Liu isotherm model.

Keywords Modified-clays · Eggshell · Pozzolanic reaction · Metakaolin · Plasma surface modification · Dye-adsorption · Clay composite

Introduction

In many worldwide cases, industrial effluents containing colored organic molecules are released in rivers without preliminary treatment despite their toxic and hazardous character for human being health and ecosystem balance (Gleick 2000; Moore and Ausley 2004). Facing this threat, several treatment techniques were developed, not only to preserve

the environment but also to produce good water quality for future reuse (dos Reis et al. 2021). The major challenge consists in setting up an effective, cheap, and ecological-friendly technique able to reduce pollution degree at least to the threshold recommended by the legislation before any release into the environment (Rabadán and Sáez-Martínez 2017). Among these techniques, we have coagulation and flocculation (Parsons and Jeffersons 2006; Brown and Hamburger 1987), ozonation (Shu et al. 1994; Shu and Huang 1995), membrane filtration (Gürses et al. 2006), chemical filtration (Allègre et al. 2006), and adsorption (Alencar et al. 2012a; Zhang et al. 2013; De O. Salomón et al. 2020; Sanchez-Martin et al. 2011; Prola et al. 2013; Baquero et al. 2003; Yagmur et al. 2008; Thiyagarajan et al. 2013).

The use of the adsorption route for dyes removal is very old and remains the most widespread technique because of its advantages compared to other unconventional techniques. Activated carbon is the most used adsorbent owing to its great adsorption capacity for both organic and inorganic materials (Gupta and Ali 2002; Diana Ramos et al. 2019). However, their extensive use presents some drawbacks such

Responsible Editor: Guilherme L. Dotto

✉ Elie Acayanka
acayanka@gmail.com

¹ Inorganic Chemistry Department, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

² Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN), Division Molecular Chemistry, Materials and Catalysis (MOST), UCLouvain, Place Louis Pasteur 1, box L4.01.09, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

³ School of Geology and Mining Engineering, University of Ngaoundere, P.O. Box: 454, Meiganga, Cameroon

Published online: 24 August 2022



as the high cost of their production due to the difficulties related to their regeneration (Teixeira et al. 2021). From the economical point of view and for large-scale applications, much research effort has been made in the development of natural and low-cost alternative adsorbents. Among the most studied natural adsorbents, clay minerals were widely tested (Corbin et al. 2021; Otunola and Olofade 2020; Alshameri et al. 2019; Gueu et al. 2019; Gu et al. 2020). The increasing interest in these resources lies in their abundance and availability on Earth, and their excellent structural/textural properties such as high specific surface area and their ion-exchange capacities (Zhu et al. 2016; Tiya et al. 2013; Alkan et al. 2007; Ozcan and Ozcan 2004; Ozcan and Ozcan 2005).

The model clay subject of this study is kaolin. The minerals of the kaolinite family are the simplest of the clay minerals and form the group of phyllosilicates due to their sheet structure generally in the form of more or less well-defined hexagonal platelets. Although having a large total accessible surface, these clays have a very low retention capacity due to low water-holding properties. Therefore, one of the developed strategies to improve the uptake performance of raw clays is the use of surface modifiers (Tomar and Kumar 2013). Several studies investigated diverse clay-based adsorbents, such as manganese iron oxide-bentonite clay (Schütz et al. 2016), clay/acid polymer (Kumararaja et al. 2018), clay/activated carbon (Benhouria et al. 2015), magnetic/polymer-clay (Fu et al. 2017; Lasheen et al. 2016), clay/biochar (Zhang et al. 2021), and hybrid silicate-modified clay (Shabzade et al. 2019; Tian et al. 2016). Another strategy is the thermal decomposition of raw clay, particularly the kaolin into metakaolin (Masdiyana et al. 2020; Yu et al. 2020). The heat treatment of kaolinite induces granular modifications, from which one expects, during the transition, the formation of porous agglomerates of platelets. This decomposition in the temperature range of 773 and 1173 K is accompanied by a collapsing phenomenon of the crystal lattice of kaolinite, which induces a transformation of the crystallized phase (kaolinite) to a “disordered” system (metakaolinite) (Ptáček et al. 2010). The dehydroxylation heat treatment could cause a “disorganization” of the elementary sheets of the kaolinite, but the stacking mode of the sheets could be preserved due to “ondulated” plate shape of the basic textural unit of a metakaolinite.

Although the kaolinite-metakaolinite structural transition has been studied a lot (Liu et al. 2002; Castelein et al. 2001; Chen et al. 2004; Gasparini et al. 2013), there is relatively little work on the consequences of this transition on the granular distribution of metakaolinite platelets in the presence of CaO here coming from eggshells. This work emphasizes the CaO-metakaolin system resulting from partial pozzolanic reactions that could result in a composite with a much greater porosity. Eggshells are useless waste released in great quantity from various food industries and

can induce environmental pollution (Mortada et al. 2015). Singh et al. reported that the egg shells constituted 11% of the total egg weight and are made of calcium carbonate, CaCO_3 , (94%), calcium phosphate (1%), organic matter (4%), and magnesium carbonates (1%) (Singh and Mehta 2012). The high content in CaCO_3 can be converted to CaO along a calcination process. This makes it possible to create pores and increase the specific surface area thanks to the CO_2 released during the thermal decomposition of CaCO_3 (Zhang et al. 2019b). Meanwhile, the resulting CaO is expected to undergo a pozzolanic reaction due to its thermal stability and mechanical and binding properties (Sánchez et al. 2020; Shi and Day 2000).

The twin aim of this work is to examine the impact of plasma pretreatment on the physicochemical properties of the obtained clay-based composites for the removal of dye pollutants. Recently, we reported the surface property improvement of clay materials using the Glidarc plasma process (Acayanka et al. 2019; Sop-Tamo et al. 2016; Foudjouo et al. 2016; Tiya et al. 2013; Yavuz and Saka 2013; Terence et al. 2017). Plasma is a gas containing charged and neutral species that include electrons, ions, radicals, atoms, and molecules (Brisset et al. 2008; Tiya et al. 2019). The advantage of surface treatment with the plasma technique consists in its cleaning action and its ability to tailor the surface property without affecting the bulk structure (Tarkwa et al. 2019). Also, the plasma treatment can modify the functional properties of different materials offering many advantages compared to raw materials (Acayanka et al. 2021; Desmet et al. 2009; Laminsi et al. 2012).

Therefore, this work elaborates a porous composite based on the thermal and plasma treatments of clay/eggshell precursors. The raw and modified materials were characterized by FTIR, XRD, TGA/DTG, nitrogen physisorption, and point of zero charge measurements. The experimental adsorption kinetics data were tested with non-linear pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intra-particle diffusion models while the isotherm experimental data were analyzed with non-linear Langmuir, Freundlich, and Liu models.

Materials and methods

Solutions and reagents

The dyes Fast Green (FG, CI: 42,053; MW: 808.85 g mol^{-1} ; MF: $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Na}_2$; λ_{max} : 626 nm) and Orange G (OG, CI: 16,230; MW: 452.37 g mol^{-1} ; MF: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$; λ_{max} : 478 nm) were obtained from Sigma-Aldrich (France) and used without any purification. Sodium hydroxide (NaOH) and sulfuric acid (H_2SO_4) solutions used to adjust

the pH were purchased from Guangzhou Jhd Chemical Reagent Co.

Adsorbent preparation

The natural clay was collected from Foumban (West Cameroon) at a depth range of 0.3–1.8 m using hand augers. The samples were dried in an oven at 383 K until constant mass, then ground manually and sieved at 100 μm . Raw eggshells (ESs) were collected from a campus breakfast shop of the University of Yaounde I (Cameroon), washed several times with tap water, and dissolved in aqueous acetic acid (70%) for 2 days. The residual eggshells were rinsed with deionized water, and finally dried in an oven (323 K) for 2 days (Tsai et al. 2006). Then, ES was ground into powder particles and mixed with the clay (C) in a mass ratio of 3:1, constituting sample ESC. Five grams of the sample of ESC was homogenized in 250 ml of distilled water with stirring at 313 K for 1 h. The paste obtained after decantation was then calcined at 1073 K for 4 h with a heating rate of 283 K/min (ESC-800).

For plasma modification, the procedure is described by Sop-Tamo et al. (2016). The experimental setup corresponds to the spatial post-discharge processing mode represented in Fig. 1. Ten grams of ESC-800 was introduced in the bubbler, and the plasma-generated reactive species were funneled into the bubbler ($\sim 57\text{ cm}^2$ bottom surface) through a Teflon pipe (1 cm in diameter and 1 m length) using a suction pump for 60 min. The resulting sample was designated ESC-800/PL. The plasma reactor used in this study was described by Lesueur et al. (1988) and Czernichowski (2001). It is made of two metal electrodes in aluminum, connected to a high-voltage generator (GHT 40 kHz, 9–10 kV, 100 mA) placed in a Pyrex insulating envelope, and equipped with a cooling system. A suitable voltage is established between both

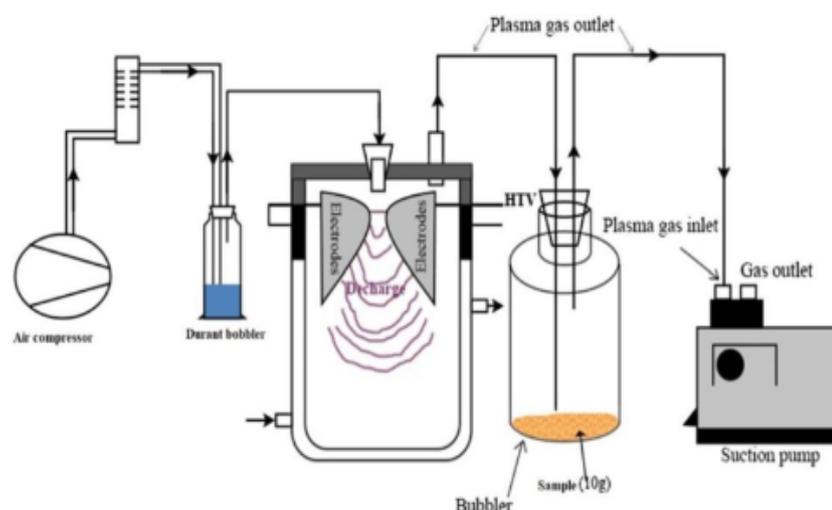
electrodes with diverging contours arranged symmetrically around the nozzle. Then, a discharge appears at the minimum spacing and is blown towards the end of the electrodes by the gas flow. The ionized arc lengthens during the progression, its temperature decreases and bursts into plasma plume, and a new arc resumes (Fig. 1).

Characterization methods

The crystalline structure of the samples was analyzed by X-ray diffraction (XRD) with a Siemens D5000 diffractometer using the $K\alpha$ radiation of Cu ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$), operating at 40 kV and 40 mA. X-ray diffraction patterns of the different materials were recorded between 5 and 80° at the rate of 0.6°/min with an increment of 0.02° and an integration time of 2 s. The ICDD-JCPDS (International Centre for Diffraction Data—Joint Committee on Powder Diffraction Standards) database was used to identify the crystalline phases. The functional groups were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy in transmission mode after 100 scans, at a resolution of 4 cm^{-1} with an Equinox IFS55 spectrometer (Bruker) equipped with a DTGS detector. Powders were diluted in analytical grade KBr 99% (2 mg of ESC for 200 mg of KBr) and then pressed into self-supporting wafers using a hydraulic press (5–7.5 bar) for about 5 min. The atmospheric air spectrum has been used as a reference and subtracted from the obtained spectra. Thermogravimetric analysis was performed on a thermo-analyzer Mettler Toledo TGA/SDTA 851 TA Instruments SDT 2960, under flowing dry air (100 mL/min) from 298 to 1173 K scanned at a heating rate of 283 K/min.

Nitrogen physisorption was carried out at 77 K using a Micromeritics Tristar 3000 in the relative pressure range (10^{-6} –0.99). Before analysis, 150 mg of sample was out-gassed at 423 K for 12 h under primary vacuum. The specific

Fig. 1 Experimental setup of gliding arc non-thermal plasma



surface area and pore size distribution values were respectively calculated using Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation in the 0.05–0.30 P/P_0 range and the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. The point of zero charge (pH_{zpc}) of the adsorbents was obtained as described by Cardoso et al. (2011).

Batch adsorption experiments

The adsorption studies using ESC and ESC-800/PL as adsorbents for the removal of Fast Green FCF and Orange G dyes were carried out in a batch method. The experimental conditions for adsorption tests were optimized by varying the initial pH of the solution of each dye from 2.0 to 10.0, the contact time from 5 to 120 min for Fast Green FCF, and from 10 to 360 min for Orange G. After each treatment, the adsorbent was separated from the aqueous solutions by centrifugation at 3600 rpm. The residual dye concentration was assessed by a SpectroDirect AQUALYTIC UV–Vis spectrophotometer at the maximum wavelength of 526 and 478 nm respectively for Fast Green FCF and Orange G. The dye uptakes (q) and the corresponding percentages of removal were calculated by applying, respectively, Eqs. (1) and (2):

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

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

where V represents the volume (L) of solution; C_0 the initial pollutant concentration (mg/L) in contact with the adsorbent, C_f the residual concentration (mg/L) after each treatment, m the mass (g) of adsorbent, and q the amount (mg/g) of pollutant adsorbed by the amount of adsorbent.

Kinetic models, equilibrium isotherms, and thermodynamics studies

The kinetic data of pollutants adsorption were analyzed with pseudo-first-order (Lagergren 1898), pseudo-second-order (Blanchard et al. 1984), Elovich (Roginsky and Zeldovich 1934), and intra-particle diffusion (Weber and Morris 1963) models. The mathematical expressions of these kinetic models are shown in Table S1 (supplementary files). The thermodynamic parameters of the pollutant adsorption process, i.e., enthalpy variation (ΔH° , KJ/mol), entropy variation (ΔS° , J/mol K), and Gibb's free energy variation (ΔG° , KJ/mol), were evaluated using equilibrium isotherm plots of experimental data. This was possible through adsorption experiments performed at different temperatures ranging from 298 to 318 K and using the following thermodynamic equations:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e^*) \quad (4)$$

The thermodynamic equilibrium constant K_e^* was calculated so that it should be dimensionless, according to Eq. (5) (Lima et al. 2019a, b):

$$K_e^* = \frac{(1000 \times K_g \times \text{molecular weight of adsorbate}) \times [\text{adsorbate}]^0}{\gamma} \quad (5)$$

where K_g is the constant of the most successfully fitted isotherm model; $[\text{adsorbate}]^0$ is the standard concentration (1 mol/L) of the adsorbate; γ is the activity coefficient, and the other part of the equation was introduced for conversion purposes from L/mg to mol/L (Lima et al. 2019a, b). Then, the combination of Eqs. (3) and (4) leads to Eq. (6):

$$\ln K_e^* = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

Therefore, from the plot of $\ln K_e^*$ versus $\frac{1}{T}$, the variation of enthalpy was deduced from the slope, whereas the variation of entropy was determined from the intercept (Atkins and De Paula 2010; Chang and Thoman 2014). Finally, Gibb's free energy variation was evaluated at each temperature T (K) using Eq. (3).

Results and discussion

Characterization of plasma-modified adsorbent

The porosity of the samples ESC and ESC-800/PL was evaluated with nitrogen adsorption–desorption isotherms (Fig. 2). For both samples, there is no marked sign of capillary condensation on the adsorption isotherm, making them look like being of type II. Still, hystereses of H3 type between adsorption and desorption isotherms are noted. This kind of observation is typical of platelet particles, in between the lamellae of which nitrogen does not penetrate significantly, and that stack in an irregular manner creating big mesoporous voids. This description is in line with the classical representation of kaolinite, and the fact that it is mixed with ground egg shell particles does not seem to change the situation. Upon calcination and plasma treatment, the hysteresis seems to slightly enlarge and shift towards slightly higher partial pressures, but the effect is not so marked and overinterpretation of it might be a risk. Yet, the main effect of the treatment is a shift of the isotherm upwards indicative of a higher adsorption capacity of the ESC800-PL.

From Table 1, the non-activated ESC composite indeed exhibited a lower specific surface area (SSA) of $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,

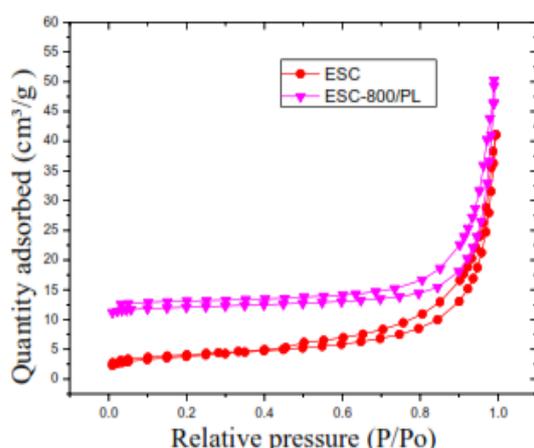
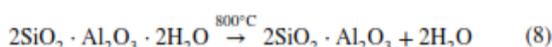


Fig. 2 Nitrogen sorption isotherms

Table 1 Textural properties of ESC and ESC-800/PL

Sample	ESC	ESC-800/PL
Total surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	14	89
Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.049	0.061

compared to $89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for ESC-800/PL. The low SSA for ESC composite may come from the formation of aggregates when kaolinite and limestone were mixed. Also, literature reported on the low surface area of raw kaolinite as a result of its layered aluminosilicate sheets and therefore its low adsorption capacity of organic pollutants (Luo et al. 2017). Similarly, the raw limestone mineral presented low surface area and porosity (Bang et al. 2012). However, the enhancement of textural properties of ESC composite after thermal activation and plasma treatments may be due to the following reasons: (i) thermal treatment induced phase transformation and altered physicochemical properties of raw kaolinite and limestone; when calcinated at 1073 K, the main components of ESC composite might indeed achieve the reactions of Eqs. (7–8):



The escape of CO_2 formed along with Eq. 7 from the bulk of the amorphous phase resulting from thermal activation and alkali dissolution may induce more pores formation. (ii) The high-pressure impact due to the plasma treatment induced the dispersion of composite aggregates into a finer powder. Accordingly, Kwon et al. (2019) investigated the effect of pressure on

the surface properties of kaolinite and reported a change from a non-porous system to a mesoporous one with a subsequent adsorption performance. Chemical species, electrons, and/or shock waves bombardment due to the plasma treatment reduced agglomerations of particles and created new surface active sites. Moreover, the layers in kaolinite can be separated into small units upon plasma shock wave bombardment which induces layered kaolinite structure to collapse into more porous materials.

The characterization of the phases in the different samples was carried out through XRD as depicted in Fig. 3.

Figure 3a shows diffraction peaks at 20.9° , 26.6° , 50.1° , and 36.5° which can be assigned to quartz (JCPDS 46–1045). The peaks at 2θ values of 25.3° , 36.9° , 37.8° , 38.6° , and 48.0° are characteristics of anatase (JCPDS 21–1272) of which the presence is quite usual in raw kaolin material from this geographical location. The peaks at 12.3° , 62.4° , 25.0° , 56.7° , and 20.6° are characteristics of kaolinite (JCPDS 14–164). Peaks at 26.7° , 8.8° , 17.6° , 45.2° , and 29.9° are ascribed to illite (JCPDS 26–911). XRD pattern of ESC-8000/PL (Fig. 3b) reveals the disappearance of the main peaks of the kaolinite phase (at 2θ values of 12.4° , 20.2° , and 25.5°). This is in agreement with the kaolin conversion to an amorphous reactive material, metakaolin (Ambroise et al. 1985; Inocente et al. 2021). The metakaolinite sheets are formed by the superposition of a disordered “aluminous” network consisting of tetravalent, hexavalent, and pentavalent aluminum. These aluminates are linked either to oxygen or to residual hydroxyls and constitute a coplanar network. During the kaolinite-metakaolinite transition, it is considered that the Al octahedra are transformed to a tetrahedral geometry (Provis and Bernal 2014), while peaks assigned to quartz ($2\theta = 21.22$ and 27.45°) remain unchanged. These XRD patterns of Fig. 3 exhibited a strong peak at 2θ values at 33.4° corresponding to the

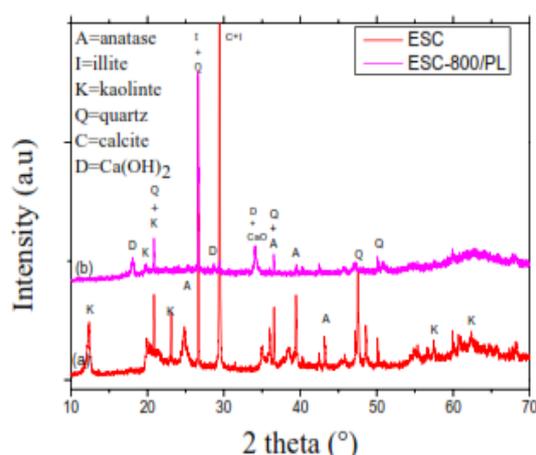


Fig. 3 XRD patterns of (a) ESC and (b) ESC-800/PL

cubic face-centered crystal structure of CaO or to Ca(OH)₂ (Sree et al. 2020). When the sample was exposed to humid air plasma “Glidarc,” the energy generated and the impacts between plasma species and the CaO caused a spontaneous exothermic dissolution–precipitation reaction in the aqueous medium between calcium hydroxide (lime) and the silicoaluminate material. The products formed can then be low-calcium silicate and aluminate gels with very variable stoichiometries CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (Luo et al. 2017).

FTIR spectroscopy was applied to analyze the eventual chemical function change during the different treatments (Fig. 4).

Figure 4a shows the characteristic peak at 1420 cm⁻¹ assigned to the presence of carbonate mineral, and the peak at 1803 cm⁻¹ is attributed to the C=O bond. The peaks at 713 and 883 cm⁻¹ were related to the in-plane and out-plane stretching modes, respectively, in the presence of CaCO₃ (Busca et al. 2000). From Fig. 4b, the main peaks of limestone (1420, 1803, 713, and 883 cm⁻¹) in the ESC spectrum almost completely disappeared after calcination and plasma treatment (ESC-800/PL). The bands in the range 3696–3620 cm⁻¹ were due to OH stretching vibrations of kaolinite groups (Wang et al. 2016). The characteristic peaks at 3620, 3460 cm⁻¹, and 3696 cm⁻¹ were associated with the inner-hydroxyl group and inner-surface O–H group stretching vibrations of kaolinite respectively, whereas the peak at 2508 cm⁻¹ is attributed to the CO₂-related bands (Lu and Hofmeister 1995) and the carboxylic acid O–H stretch group (Farmer 1974). The disappearance of this band after calcination and plasma treatment confirms that kaolin was effectively converted to metakaolin. The peaks at 1132, 1000, and 896 cm⁻¹ can be ascribed to Si–O bonds (Bich et al. 2009) and the intensities of these peaks decrease after calcination and plasma treatments. The absorption band at 792 cm⁻¹ on the IR spectra of both samples could be assigned to the Si–O–Si of amorphous silica. The

absorption broadband in the range 400–600 cm⁻¹ which can be assigned to Ti–O and Ti–O–Ti stretching vibrations (Jensen et al. 2005) confirms the presence of the TiO₂ phase in the composite materials.

The low band at 3648 cm⁻¹ observed on ESC-800/PL spectra corresponds to the O–H bond of Ca(OH)₂ in the composite (Król et al. 2016). The large band at 1070 cm⁻¹ corresponds to the bond vibration of Ca–O and asymmetric stretching vibrations of Si–O–T (T = Si or Al) in metakaolin, respectively (Chokkha et al. 2017).

Based on these FTIR results, it appears that the calcination of the raw material followed by a plasma processing did not bring new functions as expected; this could be explained mainly by the absence of anchoring sites for the plasma species (radicals ·OH and ·NO) that are generally grafted by radical addition on the π systems (Czernichowski et al. 1996; Brisset et al. 2008). Another more probable explanation is the short lifespan of these radicals (nanoseconds) since the plasma treatment was carried out in spatial post-discharge mode which means that it is highly probable that the primary reactive species have evolved to give species with a longer lifespan such as dimer H₂O₂ and NO₂. Nevertheless, these oxidizing (H₂O₂/H₂) = 1.68 V/ENH) and acidifying (HNO₂ and HNO₃) species will induce a surface cleaning effect by releasing CO₂, thus increasing the porosity and the specific surface area as evidenced by the disappearance of the peaks at 2508 cm⁻¹ for instance.

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) curves of ESC, ESC-800, and ESC 800/PL samples are presented in Fig. 5.

The differential thermal analysis curves of ESC shown in Fig. 5a reveal three endothermic decomposition peaks corresponding to three weight losses recorded for a total of about 20%. The intense endothermic peak at 329 K with a mass loss of 2.3% is attributed to the removal of surface water; the one at 678 K with a mass loss of 6.7% corresponds to the partial dehydroxylation of kaolinite with the formation of an intermediate metakaolinite (Daou et al. 2020). The recorded endothermic peak at 1017 K with a mass loss of about 11% can be attributed to the decomposition of calcite CaCO₃, the main constituent of eggshell, into calcium oxide CaO and carbon dioxide CO₂ (Eq. 7). From Fig. 5b, the weight loss on the TGA curve of ESC-800/PL can also be divided into three endothermic stages. The first stage at 473 K (–1.5%) may be due to the release of the free water adsorbed on the surface of the calcinated composite during the plasma treatment. The second stage at 657 K (–3.5%) can be attributed to the dehydroxylation of residual kaolinite. The last stage with mass loss of about 3% at 1017 K also corresponds to the decomposition of residual species as similarly observed in Fig. 5a.

From the characterization, it appears a morphological transformation of the starting material. We observe

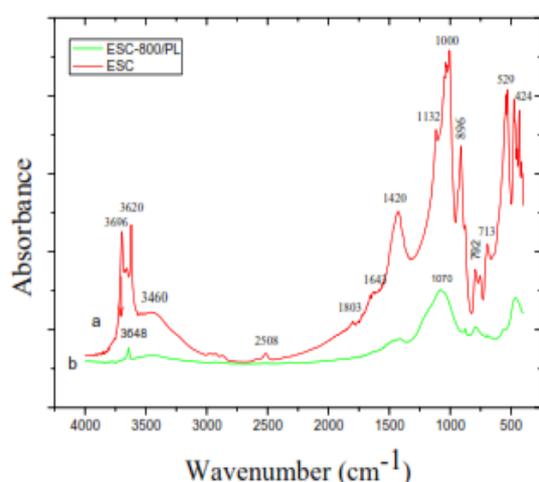
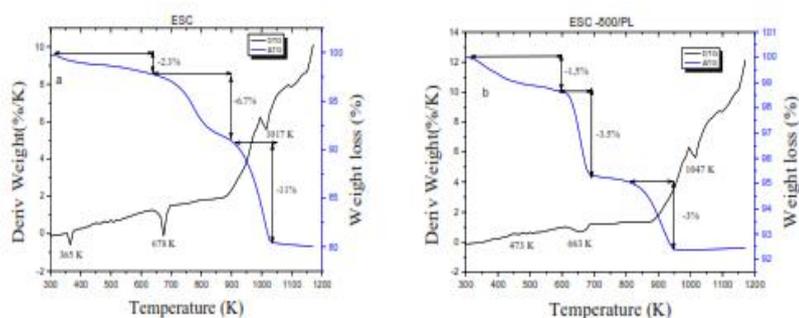


Fig. 4 FTIR spectra of (a) ESC and (b) ESC-800/PL

Fig. 5 TGA and DTG curves of (a) ESC and (b) ESC-800/PL



the kaolin-metakaolin transition and the decomposition of CaCO_3 into CaO with the release of CO_2 that induces a reaction between metakaolin and CaO via pozzolanic reactions promoted through the exposure to humid air plasma. The plasma also causes the formation of acid sites on the surface as corroborated by the drop in the zero charge point (measured to be 8.51 and 7.34 for ESC and ESC-800/PL respectively), and above all, a substantial increase in the porosity and the specific surface, which are essential characteristics to acquire a good adsorption ability.

Batch adsorption studies

Effect of initial pH of dye solutions on adsorption

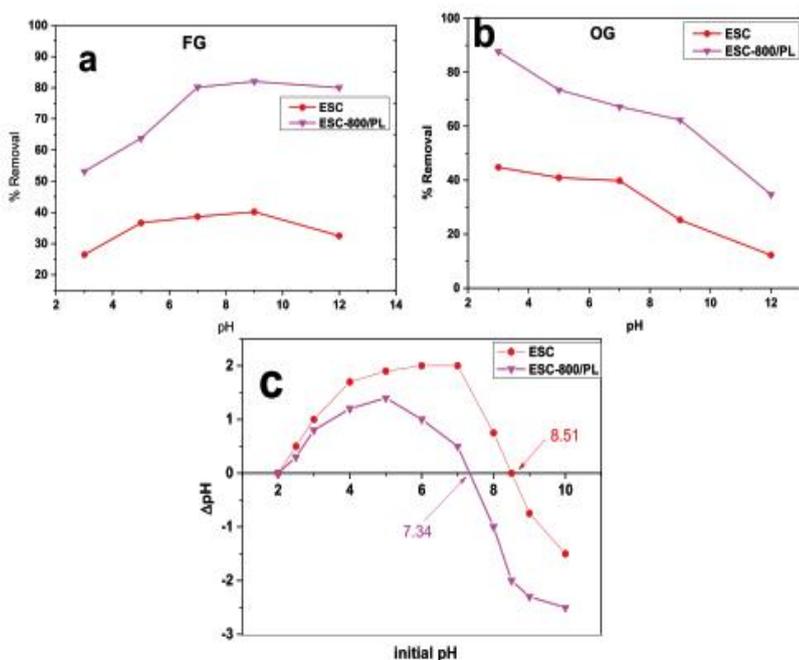
The solution pH usually plays an essential role in the adsorption of the dyes in aqueous solutions. The effect of this parameter on the removal of OG and FG dyes from the

aqueous phase using ESC and ESC-800/PL sorbents at a constant dose of 0.5 g/500 mL was investigated within the pH range of 3–10. The results are presented in Fig. 6a and b.

The maximum uptakes at pH 10 for FG dye were 32% and 80% respectively for ESC and ESC-800/PL adsorbents. For OG dye, maximum removal was reached at pH 3 with 45% and 88% respectively for ESC and ESC-800/PL. This pH dependence may be related to the different values of the zero charge point (pH_{ZPC}) for the pristine ESC and the more acidic ESC-800/PL. The difference between ESC and ESC-800/PL materials could be explained by the fact that there are more hydroxyl groups in natural clays than in calcined ones because of dihydroxylation (Araujo et al. 2013). It can also be attributed to the acidifying effect of gliding arc plasma (Brisset and Hnatiuc 2012; Suzie et al. 2022).

Thus, the high adsorption capacity of the different materials for OG dye at $\text{pH} = 3$ comes from its negative charge when dissolved in solution (anionic dye) at

Fig. 6 Effect of pH on the biosorption of (a) FG dye, (b) OG dye and (c) pH_{ZPC} . Conditions: temperature was fixed at 298 K; mass of adsorbents 0.5 g/500 mL; initial dye concentration at 20 and 50 mg L^{-1} for FG and OG, respectively



this pH; the adsorbent surface is significantly positive ($\text{pH} < < \text{pH}_{\text{ZPC}}$) (Calvete et al. 2009; Abia et al. 2015). 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 adsorption of Reactive Red 2 using positively charged *Metapenaeus monoceros* shells.

For Fast Green dye (FG), an increase in pH leads to an increase in dye removal amount due to the attraction forces between the dye and surface of adsorbent in the slightly alkaline medium. This was confirmed by the study of pH_{ZPC} (Fig. 8c). At the $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$, the surface is negatively charged, and the dissolved FG dye is charged positively. These explain the optimum FG dye adsorption observed at pH 9 (Mashangwa et al. 2017; Takam et al. 2017). For the rest, the initial pH was fixed at 9.0 for Fast Green and 3.0 for Orange G.

Kinetic studies

The adsorption kinetic study of FG and OG dyes was carried out on ESC-800/PL adsorbent, and the results are depicted in Fig. 7.

The experimental data were fitted with three non-linear kinetics models: pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich models. The results plotted curves are represented in Fig. 7 whereas the kinetic-derived parameters are summarized in Table 2.

The determination of the successfully fitted kinetic models is based on the comparison of the values of both the adjusted coefficient (R^2_{Adj}) and the root of mean square error (SD). However, the closer the value of R^2_{Adj} to 1 and the lower the value of SD required for the well-fitted model and suggested a good prediction of theoretical uptake amount (q) (Brice Takam et al. 2020; Cunha et al. 2018; Lima et al. 2015; Alencar et al. 2012a). From Fig. 7, the

Fig. 7 Kinetic adsorption graphs of FG and OG dyes onto ESC-800/PL adsorbent at 298 K

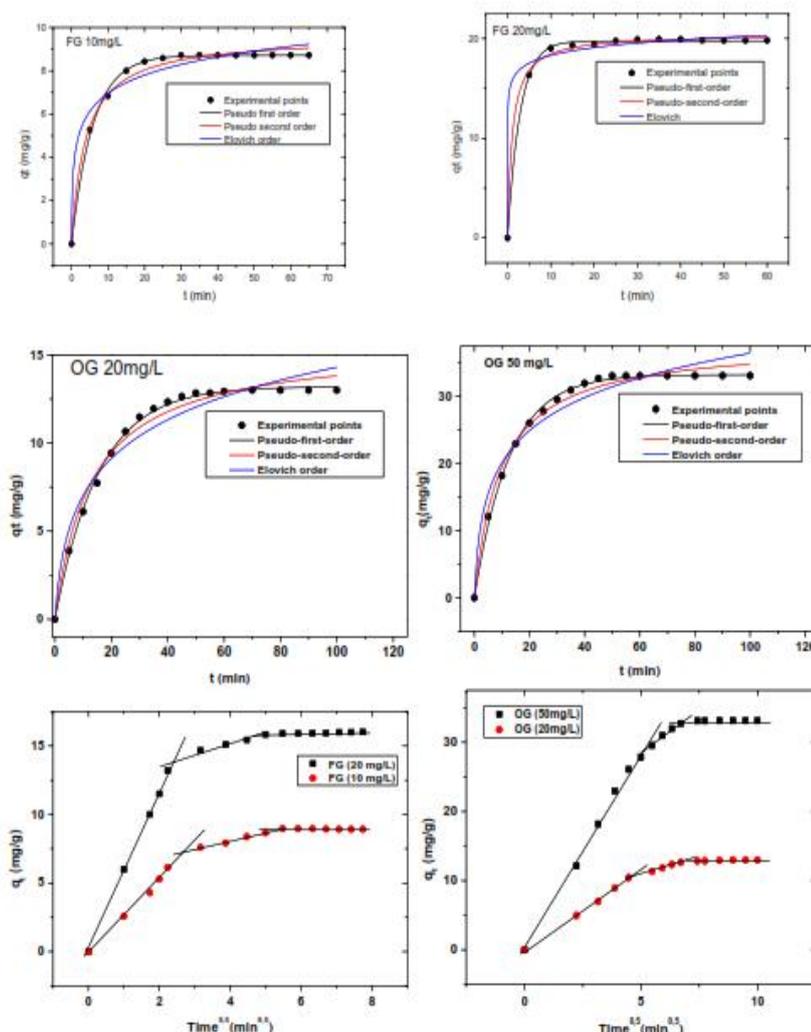


Table 2 Kinetic adsorption descriptors of dyes (OG and FG)

Parameters	OG		FG	
	20	50	10	20
C_0 (mg/L)				
Pseudo-first order				
q_e (mg/g)	13.199	33.25	8.72	19.75
k_1 (1/min)	0.064	0.789	0.170	0.346
$t_{1/2}$ (min)	11.21	8.55	4.54	2.56
$t_{0.95}$ (min)	46.09	37.67	18.09	11.56
R^2_{adj}	0.998	0.997	0.997	0.999
SD (mg/g)	0.588	0.472	0.120	0.176
SD ratios ^b	1.133	1.000	1.000	1.000
Pseudo-second order				
q_e (mg/g)	15.61	38.15	9.59	20.44
k_1 (1/min)	0.005	0.003	0.027	0.045
$t_{1/2}$ (min)	13.06	9.23	4.76	2.96
$t_{0.95}$ (min)	106.42	97.42	62.46	51.01
R^2_{adj}	0.981	0.989	0.969	0.997
SD (mg/g)	0.519	0.986	0.296	0.276
SD ratios ^b	1.000	2.089	2.467	1.568
Elovich				
α	2.408	10.819	37.499	1.32×10^6
β	0.300	0.137	0.824	0.889
R^2_{adj}	0.946	0.955	0.965	0.990
SD (mg/g)	0.731	1.983	0.455	0.539
SD ratios ^b	1.408	4.201	3.792	3.063
Intra-particle diffusion				
k_{id} (mg/g \times min ^{0.5}) ^a	0.203	0.326	0.019	0.077
R^2_{adj}	0.991	0.997	0.994	0.997

^aSecond stage of the plot qt vs. $t^{0.5}$; ^bSD ratio is the ratio of each model SD value divided by the lowest SD value

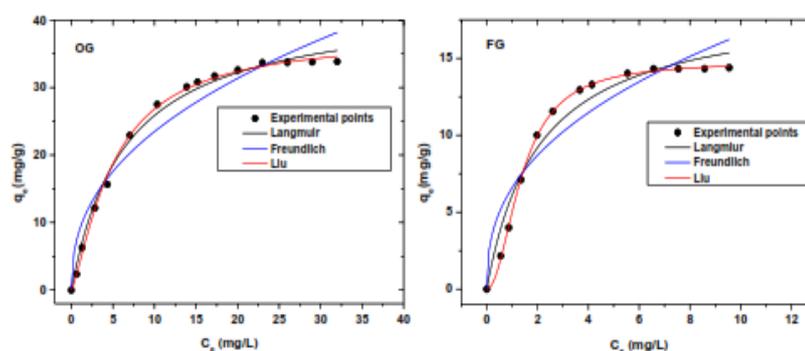
difference between the theoretical and experimental uptake amounts of each dye was the lowest for the pseudo-first-order kinetic models. Furthermore, the ratios of SD values of this model were closer to 1 at different concentrations for both dyes. Once more, when compared with the SD_{ratios} values of the pseudo-second-order and Elovich models, we recorded the lowest values using pseudo-first-order kinetic

model. For instance, the SD_{ratios} values of 1.000, 2.089, and 4.201 were obtained for the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich kinetic models, respectively, using 50 mg/L of OG dye. Similarly, with 20 mg/L of FG, the reported SD_{ratios} values were 1.000, 1.568, and 3.063 for the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich models, respectively. In addition, the results summarized in Table 2 revealed that the R^2_{Adj} values ranged between 0.997 and 0.999 (close to 1.000) for the pseudo-first-order whereas for the pseudo-second-order and Elovich models, the R^2_{Adj} values were in the intervals of 0.981–0.989 and 0.946–0.955, respectively. Therefore, based on these comments, we can conclude that the pseudo-first-order kinetic model is successfully fitted and the most appropriate among the test kinetic models to describe OG and FG adsorption kinetics onto ESC-800/PL adsorbent.

Moreover, although the kinetic rate constant is usually employed to compare the speed of most chemical processes and their yields, knowing that the adsorption process involves physical phenomena and then different parameter units for the various models, the use of kinetic rate constants (k) for comparison is not helpful. For this purpose, in the adsorption process, the uptake times to adsorb 50% ($t_{1/2}$) and 95% ($t_{0.95}$) of maximum uptake values at the equilibrium (q_e), were used to appreciate the kinetics and to compare the effectiveness of different kinetic models (Saucier et al. 2017; Kasperiski et al. 2018). For each of the kinetic models tested, we interpolated the values of $t_{1/2}$ and $t_{0.95}$. Hence, the pseudo-first-order model exhibits the lowest value of $t_{1/2}$ (Table 2) and presented a value of $t_{0.95}$ with a physical meaning in the adsorption process of FG and OG dyes.

In the dye adsorption mechanism onto natural sorbents, the intra-particle diffusion phenomenon can play a crucial role in pollutant uptake. Hence, the mass transfer resistance could significantly affect the effectiveness of adsorption in the pollutant removal. Indeed, the plots of q_t vs $t^{0.5}$ allowed to evaluate the intraparticle diffusion rate constant (k_{id}). The resulting plots presented three linear sections: (i) the first stage is due to the pollutant diffusion through the solution bulk to the sorbent surface (Vagheti et al. 2009), (ii) the

Fig. 8 Adsorption isotherm of FG and OG dyes onto ESC-800/PL at 298 K



second section is assigned to the intra-particle diffusion delayed process, and (iii) the third step corresponds to dye pollutant diffusion through adsorbent micropores until the equilibrium was achieved. From the second stage portion, we obtained the intra-particle rate constants of 0.019 and 0.077 for cationic FG dye at 10 and 20 mg/L of initial concentration, respectively, while for anionic OG dye, the k_{id} values were 0.203 and 0.326 respectively at 20 and 50 mg/L initial concentration. The k_{id} constant is highly dependent on the dye initial concentration due to the electrostatic repulsion between dye ions which is favorable for intra-particle diffusion and unfavorable for dye aggregate assembly formation.

Equilibrium studies

The adsorption equilibrium studies were carried out to deeply investigate the dye-adsorbent adsorption mechanism. The isotherm model establishes the relationship between the uptake adsorbate amount (q_e) and its residual concentration (C_e) in an aqueous solution when the equilibrium was reached. The experimental data analysis gives the equilibrium isotherm parameters of the model, which could provide comprehensive explanations of the adsorbent surface properties, the affinity of the adsorbate to bind onto the surface, and the global adsorption mechanism. Therefore, in this work, the Langmuir, Freundlich, and Liu isotherm models have been tested to fit experimental data of FG and OG dyes adsorption onto ESC-800/PL adsorbent. The temperature values ranged from 298 and 318 K, while the pH and contact time values were fixed in the previously established optimal conditions. The obtained isotherm curves at 298 K are presented in Fig. 8, whereas the other isotherms obtained at 303, 313, and 323 K are depicted in Fig S5, supplementary files. The

different isotherm parameters were derived from these isotherm profiles and summarized in Table 3.

Following previous works (Belibi et al. 2020; Takam et al. 2020; Lima et al. 2019a, b), the statistical analysis of R^2_{adj} and SD values was used to identify the successfully fitted model. The well-fitted model could exhibit the highest value of R^2_{adj} (close to 1.000) and the lowest value of SD. Based on the results summarized in Table 3, SD values of the Liu isotherm model were lower than those of Langmuir and Freundlich isotherm models for both pollutants (OG and FG). Indeed, the SD values ranged between 0.253 and 1.781, 0.241 and 2.046, and 0.014 and 0.683 for the Langmuir, Freundlich, and Liu isotherm models, respectively, using FG dye adsorption results. Similar results were recorded using OG dye, with the SD values ranging between 1.144 and 2.484, 1.181 and 4.128, and 0.029 and 0.955 for Langmuir, Freundlich, and Liu isotherm models, respectively. Therefore, the Liu isotherm model is the best, suggesting a good theoretically predicted q value close to experimentally recorded values. In addition, Table 3 exhibits the highest R^2_{adj} values (0.998–0.999) for Liu model when compared with the R^2_{adj} values 0.888–0.998 for the Langmuir model and between 0.852 and 0.997 for the Freundlich model for both FG and OG dye adsorption onto ESC-800/PL.

The maximum elimination capacity obtained with the porous composite modified by plasma (ESC-800/PL) is 32.34 and 14.78 mg g⁻¹ for OG and FG, respectively, at 298 K. This value is significantly higher than that of the unmodified composite obtained by mixing raw kaolinite and eggshells, which is 16.54 and 5.91 mg g⁻¹ for OG and FG, respectively. By comparing these results with the maximum capacities of adsorption of pollutants using clays or

Table 3 Isotherm descriptors of different tested models (Langmuir, Freundlich, and Liu) for dyes (OG and FG)

Dyes	OG					FG				
<i>T</i> (K)	298	303	308	313	318	298	303	308	313	318
<i>Langmuir</i>										
Q_{max} (mg/g)	37.040	44.65	33.022	33.40	33.611	18.672	13.79	14.50	15.00	15.38
K_L (L/mg)	0.204	0.156	4.478	4.289	5.933	0.485	1.675	2.270	2.314	2.093
R^2_{Adj}	0.986	0.964	0.948	0.951	0.960	0.962	0.988	0.888	0.998	0.998
SD (mg/g)	1.144	2.484	2.333	2.138	1.897	1.051	0.531	1.781	0.253	0.499
<i>Freundlich</i>										
K_F (mg/g × (mg/L) ^{1/n_F})	10.631	9.525	23.637	24.41	24.480	6.591	8.569	10.09	10.516	10.478
n_F	2.977	2.366	7.746	8.084	8.068	2.506	4.712	6.567	6.204	5.677
R^2_{Adj}	0.924	0.900	0.969	0.963	0.965	0.890	0.997	0.852	0.984	0.986
SD (mg/g)	2.666	4.128	1.781	1.381	1.773	1.708	0.241	2.046	0.664	0.628
<i>Liu</i>										
Q_{max} (mg/g)	32.34	34.44	38.62	38.28	37.85	14.78	24.04	13.19	14.24	14.92
K_g (L/mg)	0.545	0.472	0.368	0.303	0.252	3.294	2.021	1.109	0.62	0.212
n_L	1.555	2.326	0.442	0.645	0.489	2.026	0.382	11.161	1.487	1.189
R^2_{Adj}	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999	0.999	0.998
SD (mg/g)	0.955	0.034	0.269	0.148	0.029	0.100	0.235	0.014	0.089	0.683

modified clays in literature (Table 4), we noted that the very low capacity of elimination of natural clays was significantly improved in this work by plasma treatment leading to a more porous material with improved retention capacities.

Thermodynamic studies

For a better description of the adsorption process that occurred on the different materials, it is necessary to consider the thermodynamic descriptors of the adsorption process such ΔH° , ΔS° , and ΔG° . These descriptors are essential to deeply understand the nature of the interaction between adsorbate and adsorbent. Therefore, Fig. S3 (supplementary files) presents the profiles of $\ln(K_e^0)$ versus $\frac{1}{T}$ curves, and the thermodynamic descriptors obtained are summarized in Table 5.

For different studied temperatures (298–318 K), the values of free Gibbs energy (ΔG°) were negative, suggesting that the adsorption processes of OG and FG were favorable and spontaneous (Chesseu et al. 2021; Lima et al. 2019a, b).

The values of Enthalpy (ΔH°) of OG and FG adsorption with ESC-800/PL adsorbent are negative meaning

that the adsorption process on ESC-800/PL adsorbent is exothermic for both dyes. The values of Enthalpy, lower than 25 kJ mol^{-1} ($\Delta H^\circ \leq 25 \text{ kJ mol}^{-1}$) are compatible with physical interaction such as hydrogen bonding (Lima et al. 2015; Sun and Wang 2010). The negative value of ΔS° suggests that the modification of the internal structure of ESC 800/PL during the adsorption process is not important and that the adsorption process proceeds via an associative mechanism involving physical interactions leading to ordered states through electrostatic interactions.

Conclusion

Plasma tailoring of porous clay-based composite is an efficient strategy to develop alternative adsorbents to remove FG and OG dyes from an aqueous solution. The prepared ESC and ESC-800/PL composites were characterized by FTIR, XRD, TGA/DTG, and point of zero charge. The results demonstrated that plasma treatment improved the surface retention properties of raw material. The modification induces porous platelet

Table 4 Comparison of maxima adsorption capacities (Q_{max}) of pollutants using natural clay/ clay-based-adsorbents at the best experimental conditions of each work

Adsorbents	Contaminants Dye	Qmax (mg/g)	References
Kaolin	RR2	3.03	Sop-Tamo et al. (2018)
FeOx-kaolinite	Acid orange 7	3.33	Tiya-Djowe et al. (2018)
Chitosan-bentonite	Nickel ion	48.50	Kumararaja et al. (2018)
Bentonite	Cadmium ion	63.29	Schütz et al. (2016)
Magnetite-kaolinite	Nickel ion	6.00	Lasheen et al. (2016)
Kaolinite	Bromophenol blue	5.89	El-Zahhar et al. (2014)
ESC-800/PL	Orange G	32.34	This work
ESC-800/PL	Fast Green	14.78	This work

Table 5 Thermodynamic descriptors of dyes (OG and FG)

	Temperature (K)				
	298	303	308	313	318
OG					
K_g (L mol ⁻¹)	113,997.2	137,068.1	180,043.3	213,292.5	246,586.9
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-28.85	-29.80	-30.99	-28.85	-32.82
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-31.27	-	-	-	-
ΔS° (kJ mol ⁻¹)	-1.51	-	-	-	-
R^2_{adj}	0.993	-	-	-	-
SD	0.047	-	-	-	-
FG					
K_g (L mol ⁻¹)	2,664,352	1,634,686	897,014.7	501,487	171,476.2
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-36,656.8	-36,0413	-35,0992	-34,1558	-32,3652
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-104,758	-	-	-	-
ΔS° (kJ mol ⁻¹)	-227,255	-	-	-	-
R^2_{adj}	0.959	-	-	-	-
SD	0.141	-	-	-	-

agglomerates resulting from the kaolinite-metakaolinite transition that undergoes spontaneous-exothermic dissolution-precipitation reaction with calcium hydroxide (lime) thereby increasing their internal specific surface area and capacity to retain pollutants. The mild operating conditions and relatively simple and robust equipment make the use of this technique attractive, especially when large-scale is envisaged. Furthermore, such an approach provides the benefit of no additional reagents used. Plasma reactive species, electrons, and/or shock waves bombardment reduce agglomerations of particles and create new surface active sites. The layers in kaolinite are then separated and collapse into small units by plasma shock wave bombardment and give rise to more porous materials. The modified material exhibits enhanced removal properties compared to raw material. The maximum uptake takes place at pH 10 for FG dye and increases from 32 to 80% respectively for ESC and ESC-800/PL. For OG dye, maximum sorption takes place at pH 3, and the maximum removal percentage increases from 45 to 88% for ESC and ESC-800/PL, respectively. The experimental adsorption data fitted the pseudo-first-order model, and the equilibrium was reached at 30 and 45 min of contact time for FG and OG dyes, respectively. Liu's isotherm was found to fit the best the equilibrium data at 298 K with 32.34 and 14.78 mg/g for OG and FG, respectively. The thermodynamic study suggested that the adsorption process was favorable and spontaneous. Based on the present investigation, it could be concluded that the modified cold plasma-treated clay/eggshell can be used as an alternative adsorbent for the removal of FG and OG from aqueous solutions.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22617-5>.

Author contribution Mbafofou F.G. Claude—investigation; Takam Brice—investigation and writing first draft; Boyom-Tatchemo F.W.—writing-original draft preparation; Tarkwa Jean-Baptiste—writing-original draft preparation; Acayanka Elie—conceptualization, writing-reviewing, and editing; Kamgang Y. Georges—visualization, data curation; Eric Gaigneaux—formal analysis, writing; Samuel Laminsi—supervision.

Data availability The datasets used and/or analyzed are available on reasonable request.

Declarations

Ethics approval Not applicable.

Consent to participate Not applicable.

Consent for publication All the authors consent to publication.

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

- Abia D, Nzali S, Acayanka E, Kamgang GY, Laminsi S, Ghogomu PM (2015) Synergetic effect of gliding arc discharge treatment and biosorption for the removal of nitrophenol and glycine from aqueous solution. *J Ind Eng Chem* 03:2–9
- Acayanka E, Tarkwa JB, Laminsi S (2019) Evaluation of energy balance in a batch and circulating non-thermal plasma reactors during organic pollutant oxidation in aqueous solution. *Plasma Chem Plasma Process* 39:75–87
- Acayanka E, Tarkwa JB, Takam B, Abia D, Serge N, Kamgang GY, Laminsi S (2021) Removal of various pollutants from wastewater using plasma-modified lignocellulose-derived as a low-cost adsorbent: an overview. *Mini Rev Org Chem* 18(4):434–449
- 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 Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. *Chem Eng J* 209:577–588
- Alkan M, Demirbas O, Dogan M (2007) Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater* 101:388–396
- Allègre C, Moulin P, Maisseu M, Charbit F (2006) Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *J Membr Sci* 269:15–34
- Alshameri A, He H, Xin C, Zhu J, Xinghu W, Zhu R, Wang H (2019) Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: adsorption operative parameters. *Hydrometallurgy* 185:149–161
- Ambroise J, Murat M, Péra J (1985) Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. *Cem Concr Res* 15:261–268
- Araujo PLA, Bertagnolli C, Carlos da Silva GM, Gimenes LM, Barros DSAM (2013) Zinc adsorption in bentonite clay: influence of pH and initial concentration. *Maringá* 35(2):325–332
- Atkins P, De Paula J (2010) Physical chemistry, 9th edn. W. H. Freeman and Company, New York
- Baquero MC, Giraldo L, Moreno JC, Suarez-Garcia F, Martinez-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
- Bang JH, Young NJ, Wonbaek K, Kyung SS, Chi WJ, Soo CC, Seung WL, So JP, Myung GL (2012) Specific surface area and particle size of calcium carbonate precipitated by carbon dioxide microbubbles. *Chem Eng J* 198–199:254–60
- Belibi JR, Takam B, Dalhatou S, Tarkwa JP, Sop TB, Acayanka E, Kamgang YG, Laminsi S (2020) Multi-functionalized cellulosic biomass by plasma-assisted bonding of α -amino carboxylic acid to enhance the removal of ibuprofen in aqueous solution. *J Polym Environ*. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01958-7>
- Benhouria A, Islam MA, Zaghoulane-Boudiaf H, Boutahala M, Hameed BH (2015) Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chem Eng J* 270:621–630. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.030>
- Bich CH, Ambroise J, Péra J (2009) Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Appl Clay Sci* 44:94
- Blanchard G, Maunay M, Martin G (1984) Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res* 18:1501–1507

- Brisset JL, Hnatiuc E (2012) Peroxynitrite: a re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions. *Plasma Chem Plasma Process* 32:655–674
- Brisset JL, Moussa D, Doubla A, Hnatiuc E, Hnatiuc B, Kamgang YG, Herry 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
- Brown D, Hamburger B (1987) The degradation of dyestuffs: part III—investigations of their ultimate degradability. *Chemosphere* 16(7):1539–1553
- 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 thermodynamic studies. *Chem Eng J* 155:627–636
- Cardoso NF, Lima EC, Pinto IS, Amavisca CV, Royer B, Pinto RB, Alencar WS, Pereira SFP (2011) Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *J Environ Manage* 92:1237–1247
- Castelein O, Soulestin B, Bonnet JP, Blanchart P (2001) The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceram Int* 27:517–522
- Chang R, Thoman JJW (2014) *Physical chemistry for the chemical sciences*. University Science Books, Canada
- Chen YF, Wang M-C, Hon M-H (2004) Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *J Eur Ceram Soc* 24:2389–2397
- Chesseu MD, Acayanka E, Takam B, Leundjeu NL, Kamgang YG, Laminsi S, Lotfi S, Bonilla-Petriciolet A (2021) Influence of plasma-based surface functionalization of palm fibers on the adsorption of diclofenac from water: experiments, thermodynamics and removal mechanism. *J Water Process Eng* 43:102254
- Chokkha S, Phetnat P, Chandadi W, Srisithigul M (2017) Use of waste glass as a reinforce material in calcined-kaolin based geopolymer. *Key Eng Mater* 751:556–562
- Corbin JH, Oyene UE, Manoncourt E, Onya H, Kwamboka M, Amunzu-Nyamongo M et al (2021) A health promotion approach to emergency management: effective community engagement strategies from five cases. *Health Promot Int* 36(Suppl 1):i24–i38
- Cunha MR, Lima EC, Cimirro NFGM, Thue PS, Dias SLP, Gelesky MA, Dotto GL, Dos Reis GS, Pavan FA (2018) Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by microwave assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. *Environ Sci Pollut Res* 25:23315–23327
- Czernichowski A (2001) GlidArc 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, Ranaivoloarimanana A, Fridman A, Simek M, Musiol K, Pawelec E, Dittrichova L (1996) Spectral and electrical diagnostics of the gliding arc. *Acta Phys Pol A* 89:595–603
- Daou I, Lecomte-Nana GL, Tessier-Doyen N, Peyratout C, Gonon FM, Guinebreiere R (2020) Probing the dehydroxylation of kaolinite and halloysite by in situ high temperature x-ray diffraction. *Minerals* 10:480. <https://doi.org/10.3390/min10050480>
- Desmet T, Morent R, De Geyter N, Leys C, Schacht E, Dubruel P (2009) Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review. *Biomacromol* 10:2351–2378
- Diana Ramos L, Lima EC, Umpierrez CS, Thue PS, El-Chaghaby GA, Sanches da Silva R, Pavan FA, Dias SLP, Biron C (2019) Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04994-6>
- De O Salomón YL, Georjin J, dos Reis GS et al (2020) Utilization of Pacara Earpod tree (*Enterolobium contortisilquum*) and ironwood (*Caesalpinia leiostachya*) seeds as low-cost biosorbents for removal of basic fuchsin. *Environ Sci Pollut Res* 27:33307–33320
- dos Reis GS, Larsson SH, Thyrel M, Pham TN, Claudio Lima E, de Oliveira HP, Dotto GL (2021) Preparation and application of efficient biobased carbon adsorbents prepared from spruce bark residues for efficient removal of reactive dyes and colors from synthetic, effluents. *Coatings* 11:772
- El-Zahhar AA, Awwad NS, El-Katori EE (2014) Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite. *J Mol Liq* 199:454–461
- Farmer VC (1974) *The layer silicates*. In: Farmer VC (ed) *The infrared spectra of minerals*, mineralogical society, London, pp. 331–363
- Foudjoudjou M, Nkaffo FH, Brito-Benetoli OL, Laminsi S, Cassini AF, Debacher AN (2016) Adsorption of copper (II) onto cameroonian clay modified by non-thermal plasma: characterization, chemical equilibrium and thermodynamic studies part A. *Appl Clay Sci*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.028>
- Fu L, Datta KKR, Spyrou K, Qi G, Sardar A, Khader MM, Zboril R, Giannelis PE (2017) Phyllosilicate nanoclay-based aqueous nanoparticle sorbent for CO₂ capture at ambient conditions. *Appl Mater Today*. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.09.009>
- Gasparini E, Tarantino SC, Ghigna P, Riccardi MP, Cedillo-González EI, Siligardi C, Zema M (2013) Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions. *Appl Clay Sci* 80–81:417–425
- Gleick PH (2000) A look at twenty-first century water resources development. *Water Int* 25:127–138. <https://doi.org/10.1080/02508060008686804>
- Gu X, Rempe DM, Dietrich WE, West AJ, Lin TC, Jin L, Brantley SL (2020) Chemical reactions, porosity, and microfracturing in shale during weathering: The effect of erosion rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 269:63–100. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.09.044>
- Gueu S, Finqueneisel G, Zimny T et al (2019) Physicochemical characterization of three natural clays used as adsorbent for the humic acid removal from aqueous solution. *Adsorpt Sci Technol* 37:77–94
- Gupta VK, Ali I (2002) Adsorbents for water treatment: low cost alternatives to carbon. In: Hubbard A (ed) *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, vol 1. Marcel Dekker, New York pp, pp 136–166
- Gürses A, Doğan C, Yalçın M, Açıkıldız M, Bayrak R, Karaca S (2006) The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *J Hazard Mater* 131:217–228
- Inocente JM, Elyseu F, Jaramillo Nieves LJ, Justí J, Cargnin M, Peterson M (2021) Production and characterization of high reactivity metakaolins calcined in flash reactor. *Appl Clay Sci* 213:106247
- Jensen H, Solovjev A, Zheshen L, Søgaard EG (2005) XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. *Appl Surf Sci* 246:239–249
- Kasperiski FM, Lima EC, Umpierrez CS, dos Reis GS, Thue PS, Lima DR, Dias SLP, Saucier C, da Costa JB (2018) Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: highly efficient removal of captopril from aqueous solutions. *J Clean Prod*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.146>
- Król M, Minkiewicz J, Mozgawa W (2016) IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite. *J Mol Struct* 1126:200–206
- Kumararaja P, Manjiaiah KM, Datta SC, Shabeer TPA, Sarkar B (2018) Chitosan-g-poly(acrylic acid) bentonite composite: a potential immobilizing agent of heavy metals in soil. *Cellulose* 25(7):3985–3999

- Kwon S, Huijeong H, Yongjae L (2019) Effect of pressure treatment on the specific surface area in kaolin group minerals. *Curr Comput-Aided Drug Des* 9(10):1–8
- Lagergren S (1898) Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. *K Vet Akad Hand* 24:1–39
- Lamins S, Acayanka E, Nzali S, Ndifon PT, Brisset JL (2012) Direct impact and delayed post-discharge chemical reactions of Fe(II) complexes induced by non-thermal plasma. *Desal Water Treat* 37:38–45
- Lasheen MR, El-Sherif YI, Sabry YD, El-Wakeel ST, ElShahat MF (2016) Adsorption of heavy metals from aqueous solution by magnetite nanoparticles and magnetite-kaolinite nanocomposite: equilibrium, isotherm and kinetic study. *Desal Water Treat*. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1085446>
- Lesueur H, Czernichowski A, Chapelle J (1988) A device for the formation of low temperature plasma by means of gliding electric discharges. *French Patent* 2:639–172
- Lima DR, Lima EC, Umpierrez CS, Thue PS, El-Chaghaby GA, Sanches da Silva R, Pavan FA, Silvio LP, Biron DC (2019a) Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. *Environ Sci Pollut Res* 26:16396–16408
- Lima EC, Adebayo MA, Machado FM (2015) Kinetic and equilibrium models of adsorption. In: Bergmann CP, Machado FM (eds) *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*. Springer, Berlin, pp 33–69
- Lima EC, Hosseini-Bandegharaci A, Moreno-Piraján JC, Anastopoulos I (2019b) A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria: wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J Mol Liq* 273:425–434
- Liu Y-F, Liu X-Q, Tao S-W, Meng G-Y, Sorensen OT (2002) Kinetics of the reactive sintering of kaolinite aluminum hydroxide extrudate. *Ceram Int* 28:479–486
- Lu R, Hofmeister AM (1995) Infrared fundamentals and phase transitions in CO₂ up to 50 GPa. *Phys Rev B* 52(6):3985–3992. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.3985>
- Luo J, Tao J, Guanghui L, Zhiwei P, Mingjun R, Yuanbo Z (2017) Porous materials from thermally activated kaolinite: preparation, characterization and application. *Materials* 10(6):647. <https://doi.org/10.3390/ma10060647>
- Masdiyana I, Wan Mastura WI, Mohd Mustafa ABA, Syaqui Ahmad (2020) A review of geopolymer based metakaolin membrane as an effective adsorbent for waste water treatment. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng* 864:012128. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/864/1/012128>
- Mashangwa TD, Tekere M, Sibanda T (2017) Determination of the efficacy of eggshell as a low-cost adsorbent for the treatment of metal laden effluents. *Int J Environ Res* 11:175–188. <https://doi.org/10.1007/s41742-017-0017-3>
- Moore SB, Ausley LW (2004) Systems Thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. *J Clean Prod* 12:585–601. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00058-1)
- Mortada IW, Kenawy I, Abdelghany MA, Ismail MA, Donia FA, Nabieh AK (2015) Determination of Cu²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in biological and food samples by FAAS after preconcentration with hydroxyapatite nanorods originated from eggshell. *Mater Sci Eng C* 52:288–296. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.03.061>
- Otunola BO, Ololade OO (2020) A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environ Technol Innov* 18:100692
- Ozcan A, Ozcan AS (2005) Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *J Hazard Mater* 125:252–259
- Ozcan AS, Ozcan AS (2004) Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J Colloid Interface Sci* 276:39–46
- Parsons SA, Jeffersons B (2006) *Introduction to potable water treatment process*. Wiley-Blackwell, p 192
- Prola LDT, Acayanka E, Lima EC, Umpierrez CS, Julio CP, Vagheti WOS, Laminsi 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
- Provis LJ, Bernal AS (2014) Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annu Rev Mater Res* 44(1):299–327
- Ptáček P, Kubátová D, Havlica J, Brandštr J, Šoukal F, Opravil T (2010) Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: the thermogravimetric study. *Thermochim Acta* 501:24–29
- Rabadán A, Sáez-Martínez FJ (2017) Why European entrepreneurs in the water and waste management sector are willing to go beyond environmental legislation. *Water* 9:151. <https://doi.org/10.3390/w9030151>
- Roginsky S, Zeldovich YB (1934) The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys Chem USSR* 1(554):20190
- Sánchez I, Sonsoles de Soto I, Casas M, Vigil de la Villa R, García-Giménez R (2020) Evolution of metakaolin thermal and chemical activation from natural kaolin. *Minerals* 10:534. <https://doi.org/10.3390/min10060534>
- Sanchez-Martin 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, Puchana RMJ, Machado FM, Pavan FA, Dotto GL (2017) 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
- Schütz T, Dolinská S, Hudec P, Mockováčková A, Znamenáčková I (2016) Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite-quartz sand blend. *Int J Miner Process*. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.03.003>
- Shabanzade H, Salem A, Salem S (2019) Efficient removal of contaminants from waste lubricant oil by nano-porous bentonite produced via microwave-assisted rapid activation: process identifications and optimization. *Environ Sci Pollut Res* 26:23257–23267. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05625-w>
- Shi C, Day LR (2000) Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part II. Reaction Products and Mechanism. *Cem Concr Res* 30:607–613
- Shu H-Y, Huang C-R (1995) Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process. *Chemosphere* 31(8):3813
- Shu H-Y, Huang C-R, Chang M-C (1994) Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23. *Chemosphere* 29(12):2597–2607
- Singh V, Mehta N (2012) Synthesis of nano crystalline hydroxyapatite from egg shells by combustion method. *Inter J Sci Eng Invest* 1:82–94
- Sop-Tamo B, Kamgang-Youbi G, Acayanka E, Medjo Simo L, Tiya-Djowe A, Kuete-Saa D, Laminsi S, Tchadjie L (2016) Plasma chemical functionalisation of a Cameroonian kaolinite clay for a greater hydrophilicity. *Plasma Chem Plasma Process* 6:1449–1469
- Sop-Tamo B, Acayanka E, Boyom-Tatchemo WF, Nzali S, Kamgang-Youbi G, Laminsi S (2018) Gliding arc plasma pre-treatment of kaolin in spatial postdischarge mode for removal of

- Reactive Red 2 dye from aqueous solution. *Water Sci Technol* 78(7):1448–1458
- Sree GV, Nagaraj P, Kalanidhi K, Aswathy CA, Rajasekaran P (2020) Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants. *J Clean Prod*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122294>
- Sun CL, Wang CS (2010) Estimation on the intramolecular hydrogen-bonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. *J Mol Struct* 956:38–43
- Suzie VA, Jean-Baptiste T, Elie A, Natacha M, Serge N, Georges KY, Samuel L (2022) Photocatalytic performance of N-TiO₂@SiO₂ composite obtained under gliding arc plasma processing at atmospheric pressure. *Results Eng* 15:100516. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100516>
- Takam B, Acayanka E, Kamgang GY, Pedekwang MT, Laminsi S (2017) Enhancement of sorption capacity of cocoa shell biomass modified with non-thermal plasma for removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9328-3>
- Takam B, Tarkwa JB, Acayanka E, Nzali S, Chessey MD, Kamgang YG, Laminsi S (2020) Insight into the removal process mechanism of pharmaceutical compounds and dyes on plasma-modified biomass: the key role of adsorbate specificity. *Environ Sci Pollut Res* 27:20500–20515. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08536-3>
- Tarkwa JB, Acayanka E, Jiang B, Oturan N, Kamgang YG, Oturan AM (2019) Highly efficient degradation of azo dye Orange G using laterite soil as catalyst under irradiation of non-thermal plasma. *Appl Catal B: Environ* 246:211–220
- Terence D, Mashangwa DT, Tekere M, Sibanda T (2017) Determination of the efficacy of eggshell as a low-cost adsorbent for the treatment of metal laden effluents. *Int J Environ Res* 11:75–188. <https://doi.org/10.1007/s41742-017-0017-3>
- Teixeira AR, Lima EC, Benetti DA, Thue SP, Cunha RM, Nilton FGMC, Sher F, Dehghani HM, dos Reis SG, Dotto GL (2021) Preparation of hybrids of wood sawdust with 3-aminopropyltriethoxysilane. Application as an adsorbent to remove Reactive Blue 4 dye from wastewater effluents. *J Taiwan Inst Chem Eng* 125:141–152
- Thiyagarajan E, Saravanan P, Shiyamala Devi S, Saranya P, Gandhi NN, Renganathan S (2013) Biosorption of reactive red 2 using positively charged *Metapenaeus monoceros* shells. *J Saudi Chem Soc*. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.05.004>
- Tian G, Wang W, Zong L, Kang Y, Wang A (2016) A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient removal of hazardous antibiotics. *Chem Eng J* 293:376–385. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.035>
- Tiya DA, Acayanka E, Mbouopda AP, BoyomTatchemo W, Laminsi S, Gaigneaux EM (2019) Producing oxide catalysts by exploiting the chemistry of gliding arc atmospheric plasma in humid air. *Catal Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.008>
- Tiya DA, Laminsi S, Njopwouo D, Acayanka E, Gaigneaux EM (2013) Surface modification of smectite clay induced by non-thermal gliding arc plasma at atmospheric pressure. *Plasma Chem Plasma Process* 33(4):707–723
- Tiya-Djowe A, Ruth N, Kamgang-Youbi G, Acayanka E, Laminsi S, Gaigneaux EM (2018) FeOx-kaolinite catalysts prepared via a plasma-assisted hydrolytic precipitation approach for Fenton-like reaction. *Microporous Mesoporous Mater* 255:148–155
- Tomar V, Kumar D (2013) A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. *Chem Cent J* 7:1. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-51>
- Tsai WT, Yang J-M, Lai CW, Cheng YH, Lin CC, Yeh CW (2006) Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Biores Technol* 97:488–493. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.050>
- 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
- Wang H, Qiming F, Kun L (2016) The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process. *Appl Clay Sci* 132–133:273–280
- Weber WJ, Morris J (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div* 89:31–60
- 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 Z, Song W, Ding P (2020) Mesoporous geopolymer for improved adsorption and immobilization of copper ions. *Desalin Water Treat* 201:278–288. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25926>
- Zhang Y, He J, Gao Z, Li X (2019b) Converting eggs to flexible, all-solid supercapacitors. *Nano Energy* 65:104045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104045>
- Zhang Y, Wang J, Feng Y (2021) The effects of biochar addition on soil physicochemical properties: a review. *Catena*. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105284>
- Zhang Z, O'Hara IM, Kent GA, Doherty WOS (2013) Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind Crop Prod* 42:41–49
- Zhu R, Chen Q, Zhou Q, Xi Y, Zhu J, He H (2016) Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: a review. *Appl Clay Sci* 123:239–258. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.024>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.